



**Universidad de Concepción**

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

**EXPERIMENTACIÓN, EVALUACIÓN Y MODELACIÓN DEL  
TRATAMIENTO DE DRENAJES ÁCIDOS MINEROS MEDIANTE  
NANOFILTRACIÓN**

**Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería con mención en  
Ingeniería Química**

**LUIS HUMBERTO PINO SOTO**

CONCEPCIÓN-CHILE

2020

Profesor Guía: **Dr. Rodrigo Bórquez Yáñez**

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química

Universidad de Concepción, Chile

© 2020, Luis Humberto Pino Soto

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.



Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Esta Tesis ha sido realizada en los laboratorios de Bioprocesos del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad de Concepción.

Profesores Integrantes Comisión Evaluadora:

---

**Dr. Rodrigo Bórquez**  
Profesor guía  
Departamento de Ingeniería Química  
Universidad de Concepción, Chile

---

**Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones**  
Evaluador Interno  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Universidad de Concepción, Chile



---

**Dr. David Jeison Núñez**  
Evaluador Externo  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Bioquímica  
Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile

*Para*  
Thais...



## Agradecimientos

Quisiera agradecer a toda la gente que pude conocer en este largo proceso de aprendizaje. Me fue muy grato compartir parte de mi vida con la gente de la Universidad de Concepción y el departamento de Ingeniería Química, tanto académicos como funcionarios.

También agradecer al grupo de Laboratorio de Bioprosos, por todas las comidas que pasamos juntos. Al profesor Rodrigo Bórquez por su confianza en mí. Una gran persona que destaca por su buen humor y simpatía.

A mis compañeros de doctorado, independiente de la generación, quienes compartimos al menos un conversa agradable en alguna salida o discusión de la vida

Agradecer a mi familia enormemente por el apoyo incondicional que me prestaron a pesar de la distancia y, a veces la poca comunicación por la enorme carga académica y emocional que significa estar distanciados.

Finalmente, a Thais por todo su apoyo y empuje. Sin su apoyo, comprensión y aliento no hubiera sido capaz de terminar esta etapa.

¡Gracias a todos!!



**Esta Tesis fue realizada con financiamiento otorgado por:**

Programa de Formación de Capital Humano Avanzado

PDCA-CONICYT

Becas para Estudios de Postgrado en Chile

Beca de Doctorado Nacional

Folio N°21160607



Programa Apoyo Asistencia a Eventos

Dirección de Postgrado

Universidad de Concepción



PROYECTO ANID/FONDAP/15130015

Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería  
(CRHIAM)

Universidad de Concepción



**Agradecimientos especiales a:**

Water Chemistry and Water Technology

Engler-Bunte-Institut

Karlsruhe Institute of Technology



## Resumen

El problema de la oxidación de minerales sulfurados asociados con el drenaje ácido de mina (AMD) ha sido un problema ambiental para la industria minera en todo el mundo. El AMD se caracteriza generalmente por tener un pH bajo y altas concentraciones de sulfato, metales pesados y metaloides. La separación mediante membranas se ha convertido en una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas debido a su eficaz y eficiente remoción de especies. La osmosis inversa (RO) y la nanofiltración (NF) son los procesos capaces de retener efectivamente iones y especies y, por lo tanto, demuestran un alto potencial de recuperación de agua y metales del AMD. Sin embargo, la nanofiltración (NF) se convierte en la mejor alternativa debido a que puede retener iones divalentes eficientemente y producir un agua alta calidad al igual que la osmosis inversa, pero con un menor costo energético y más eficiente en proporcionar una mayor permeabilidad de agua con menores presiones de operación. En literatura es posible encontrar estudios de han validado su aplicación, sin embargo, aún existe incertidumbre sobre el comportamiento de ciertos parámetros operacionales, optimización del proceso, tratamiento continuo, recuperación de las membranas, acoplamiento con otras tecnologías, comportamiento de membranas industriales y el efecto de carga electrostática que genera los iones contenidos en la superficie de la membrana. Por lo tanto, el objetivo general de la investigación pretende demostrar y comprender, mediante una caracterización operacional el comportamiento de la separación de especies y el agua del drenaje ácido de mina, empleando un proceso mediante membranas comerciales en espiral de NF.

Los resultados mostraron que las membranas comerciales enrolladas en espiral demostraron una alta capacidad de remoción de metales y sulfato para todas las pruebas de caracterización operacional en el tratamiento del AMD. Estas pruebas incluyeron el efecto de caudal de operación, presión de operación, recuperación de agua y capacidad de respuesta en un tratamiento continuo de operación. Entre las membranas de NF, la alta capacidad de eliminación, baja polarización por concentración y el alto flujo de permeado fueron los factores claves para seleccionar el NF270 como la mejor opción de tratamiento continuo. La combinación de las tecnologías NF y SX mostró que es técnicamente factible recuperar el 80% del agua y el 97% del cobre de AMD. Sin embargo, la formación de yeso limitó la capacidad de la membrana para recuperar agua y concentrar metales. Con respecto a la extracción con solvente de cobre, los resultados indican que el 97% del cobre se puede recuperar usando un LIX 84-IC al 10% v/v en el diluyente Escaid 110. El costo de inversión

de un sistema combinado de ultrafiltración-nanofiltración (UF-NF) se estimó en US \$ 3,45 millones (CapEx) y el costo operativo (OpEx) fue de 0.3 a 0.4 US\$/m<sup>3</sup> de AMD. La adición de antiincrustantes al AMD logró aumentar la recuperación de agua en un 85%, además de reducir el efecto de decaimiento de la densidad de flujo de permeado. Experimentos con soluciones modelo, que representan los iones metálicos más importantes en el AMD, demostraron que existe un efecto importante electrostático sobre la superficie de la membrana en pruebas electrocinéticas de potencial zeta. Se demostró que las mediciones del potencial zeta de los iones metálicos estaban influenciadas por la especie química cargada o sin carga, la concentración, el tamaño de la hidratación de los iones y la adsorción/interacción específica con la superficie, como prueba de que la solución de KCl sobre predice la fuerza electrostática de las membranas. Además, se demostró que existe interacciones específicas de los iones metálicos con la superficie de la membrana, evidenciados mediante AFM y pruebas de ángulos de contacto.

Los objetivos generales de la presente investigación fueron alcanzados y sus resultados pretenden aportar en la comprensión de la aplicación de procesos de separación con membranas de nanofiltración, especialmente, en base a una caracterización operacional y un análisis fundamental del comportamiento de la separación de las especies contenidas en el drenaje ácido de minas. El conocimiento alcanzado en la presente investigación es una importante guía para desarrollar estudios más profundos sobre los procesos de separación basados en membranas de NF y su complejo comportamiento de separación electrostática.

## Abstract

The oxidation of sulfide minerals associated with acid mine drainage (AMD) has been an alarming environmental issue for the mining industry worldwide. AMD is commonly characterized by low pH and high concentrations of sulfate, heavy metals, and metalloids. Reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) have emerged as processes capable of retaining ions and species and, therefore, demonstrate a high potential for treatment and recovery water and metal from AMD. However, NF offers an excellent alternative due to its high performance to retain divalent ions and high-quality water as RO, but with a lower energy cost and more efficient to provide a higher water permeability with lower operating pressures. In literature, it is possible to find studies that have validated its application, however, there is still uncertainty about the behavior of specific operational parameters, process optimization, continuous treatment, recovery of the membranes, coupling with other technologies, the behavior of industrial membranes and the effect of electrostatic charge that generates the ions contained in the surface of the membrane. Therefore, the general objective of the research is to demonstrate and understand, through an operational characterization, the behavior of species separation and acid mine drainage water, using a commercial NF spiral membrane process.

The results showed that commercial spiral-wound membranes demonstrated a high metal and sulfate removal capacity during both concentration and continuous AMD operations. Among the NF membranes, low resistance to filtration, high removal capacity, low concentration polarization, and high permeate flux at low operating pressures were the main factors for selecting the NF270 as the best continuous treatment option. The combination of NF and SX technologies showed that it is technically feasible to recover 80% of the water and 97% of the copper from AMD. However, gypsum scaling limited the capacity of the membrane to recover water and concentrate metals. For copper solvent extraction, results indicate that 97% of the copper can be recovered using a 10% v/v LIX 84-IC. The investment cost of an ultrafiltration-nanofiltration (UF-NF) system (CapEx) was estimated at US\$ 31.45 million for a capacity for capacity for 3400 m<sup>3</sup>/h and the operating cost (OpEx) was 0.3–0.4 US\$/m<sup>3</sup> of AMD. The addition of antiscalants to the AMD increased water recovery by 85% and reduced the permeate flow density decay effect. Experiments with model solutions, which represent essential metal ions in AMD, showed a significant electrostatic effect on the membrane surface in electrokinetic zeta potential tests. It was shown that the zeta potential measurements of the metal ions were influenced by the charged or

uncharged chemical species, concentration, size of hydration of the ions, and specific adsorption/interaction with the surface, as proof that the KCl solution overpredicts the electrostatic strength of the membranes. The adsorption experiments also evidenced changes in membrane morphology, which could affect their performance.

General objectives of the present research were achieved. The results are intended to contribute to the understanding of the application of separation processes with nanofiltration membranes, mainly based on an operational characterization and a fundamental analysis of the separation of the species contained in acid mine drainage. The knowledge gained in this research is an essential guide to develop further studies on NF membrane-based separation processes and their complex electrostatic separation behavior.



# Índice General

Agradecimientos .....	¡Error! Marcador no definido.
Resumen.....	ix
Abstract.....	xi
Índice de Figuras.....	xix
Índice de Tablas .....	xxiii
<b>Nomenclatura .....</b>	<b>xxiv</b>
<b>Capítulo I Introducción .....</b>	<b>28</b>
1.1. Antecedentes generales.....	29
1.2. Hipótesis .....	32
1.3. Objetivo de la investigación .....	32
1.3.1. Objetivos específicos .....	32
1.4. Estructura de la tesis .....	34
<b>Capítulo II Estado del arte.....</b>	<b>37</b>
2.1 Procesos de separación con membrana.....	38
2.1.1 Módulos enrollados en espiral .....	42
2.1.2 Membranas de nanofiltración .....	43
2.1.3 Síntesis y fabricación de las membranas de nanofiltración .....	44
2.1.4 Caracterización de las membranas de nanofiltración.....	49
2.1.5 Carga superficial, mecanismos de separación y transporte de especies	53
2.1.6 Carga superficial de la membrana.....	53
2.1.7 Mecanismos de rechazo de especies .....	57
2.1.7.1 Efecto Donnan .....	61
2.1.8 Mecanismo de transporte de iones.....	64

2.1.9	Modelos matemáticos en la nanofiltración y el estado del arte en la aplicación .....	67
2.1.9.1	Modelo de difusión-solución (SDM).....	69
2.1.9.2	Modelo termodinámico irreversible.....	72
2.1.10	Ensuciamiento de la membrana .....	73
2.1.10.1	Modelos de resistencia para cuantificar el ensuciamiento .....	75
2.1.10.2	Mecanismo del ensuciamiento inorgánico.....	75
2.1.10.2.1	Nucleación .....	76
2.1.10.2.2	Crecimiento de cristales.....	77
2.1.10.3	Factores que afectan el ensuciamiento o formación de incrustaciones inorgánicas .....	77
2.1.10.4	Ensuciamiento por sulfato de calcio o yeso.....	78
2.1.10.5	Técnicas para controlar el ensuciamiento inorgánico.....	80
2.1.10.5.1	Tipos de antiincrustantes .....	81
2.1.11	Estado del arte en el tratamiento del drenaje ácido de minas mediante membranas de nanofiltración.....	82
<b>Capítulo III Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración.....</b>		<b>87</b>
	Resumen gráfico .....	88
	Resumen.....	88
3.1	Introducción.....	89
3.2	Métodos y materiales.....	91
3.2.1	Membranas .....	91
3.2.2	Composición del agua de mina.....	92
3.2.3	Configuración experimental de la nanofiltración .....	93
3.2.4	Procedimiento experimental .....	94

3.2.5	Evaluación del caudal de alimentación y la presión .....	94
3.2.6	Evaluación de la concentración de alimentación .....	96
3.2.7	Evaluación del ensuciamiento .....	97
3.2.8	Análisis .....	97
3.3	Resultados y discusión.....	97
3.3.1	Permeabilidad de las membranas.....	97
3.3.2	Influencia de la presión aplicada.....	98
3.3.3	Influencia de la velocidad de alimentación o flujo de alimentación...	104
3.3.4	Influencia en la concentración de alimentación.....	108
3.3.5	Tratamiento continuo.....	111
3.4	Conclusiones.....	113
Nomenclatura.....		114
3.5	Agradecimientos .....	115
3.6	Referencias.....	115

**Capítulo IV Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente .....120**

Resumen.....		121
4.1	Introducción .....	122
4.2	Materiales and métodos .....	125
4.2.2.1	Evaluación de la presión óptima de trabajo .....	127
4.2.2.2	Evaluación de la resistencia a la filtración en el rendimiento de NF..	128
4.2.2.3	Evaluación de la concentración de alimentación .....	130
4.2.3	Experimentos de extracción por solvente .....	130
4.2.3.1	Soluciones orgánicas y acuosas .....	130
4.2.3.2	Isotermas de extracción y reextracción.....	131
4.2.3.3	Eficiencias de etapa para procesos de extracción y extracción.....	132

4.3	Análisis de muestras .....	132
4.4	Resultados y discusión.....	132
4.4.1	Experimentos de nanofiltración .....	133
4.4.1.1	Influencia de la presión aplicada en la operación a largo plazo.....	133
4.4.1.2	Influencia de concentración de alimentación.....	136
4.4.2	Experimentos de extracción por solvente .....	140
4.4.2.1	Isoterma de extracción .....	140
4.4.2.2	Efecto de la concentración de LIX 84-IC, sulfato de calcio y antiincrustante .....	140
4.4.2.3	Isoterma de reextracción.....	142
4.5	Conclusiones.....	146
	Agradecimientos .....	147
	Nomenclatura.....	147
4.6	Referencias.....	148
	Material suplementario .....	155
	S.1 Espectro XRD para el precipitado formado en la superficie de la membrana.....	155
	S.2 Evaluación económica preliminar .....	155
<b>Capítulo V Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida .....</b>		<b>158</b>
	Resumen.....	159
5.1	Introducción.....	159
5.2	Métodos y Materiales.....	161
5.2.1	Membrana y reactivos.....	161
5.2.2	Caracterización de la membrana.....	161
5.2.2.1	Potencial zeta de la superficie de la membrana .....	161
5.2.3	Experimentos de la nanofiltración .....	164

5.2.3.1	Procedimiento de filtración.....	164
5.2.3.2	Determinación de la adsorción en la membrana .....	165
5.2.3.3	Caracterización de la membrana después de los experimentos de adsorción .....	165
5.2.4	Análisis .....	166
5.3	Resultados y discusión.....	166
5.3.1	Propiedades de la superficie .....	166
5.3.1.1	Efectos de la concentración en el potencial zeta de la membrana para soluciones de sulfato .....	166
5.3.1.2	Efectos de los co-iones y contra-iones en el potencial zeta de la membrana .....	171
5.3.2	Permeabilidad de la membrana.....	174
5.3.2.1	Efecto de la concentración y la valencia de los iones.....	174
5.3.2.2	Efecto del co-ion, contra-ion y pH.....	178
5.3.3	Adsorción de los iones metálicos en la superficie .....	179
5.4	Conclusiones.....	183
5.6	Referencias .....	184
	Material suplementario .....	189
<b>Capítulo VI Análisis global de resultados.....</b>		<b>195</b>
7.1	Aspectos generales.....	196
7.2	Caracterización operacional de las membranas de NF .....	198
7.3	Optimización del tratamiento.....	199
7.4	Efecto de cargas de las soluciones metálicas .....	205
<b>Capítulo VII Conclusiones y trabajo futuro .....</b>		<b>208</b>
7.1	Conclusiones generales.....	209
7.2	Trabajo futuro .....	211

<b>Capítulo VIII</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>213</b>
<b>Capítulo IX</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>224</b>
Anexo I.	Detalle del cálculo de los costos de una planta de NF-UF.....	225
Anexo II.	Metodología y materiales para el estudio de antiincrustantes en el tratamiento del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración.....	230
Anexo III.	Portada artículo “Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration” .....	231
Anexo IV.	Portada artículo “Optimization of nanofiltration for treatment of acid mine drainage and copper recovery by solvent extraction” .....	232
Anexo V.	Estado del estudio “Influence of polyvalent-electrolyte metal solutions on the superficial properties and performance of a polyamide nanofiltration membrane” .....	233
Anexo VII.	Trabajo colaborativo .....	234
Anexo VIII.	Evaluación del ensuciamiento durante la nanofiltración de drenaje ácido de minas (Trabajo en redacción).....	235
Anexo X.	Modelo de poro estérico de Donnan (Donnan Steric Pore Model – DSPM)	236
Anexo XI.	Congresos y participación de actividades de divulgación de la ciencia	239

## Índice de Figuras

Fig. I-1. Esquema que representa la estructura del proyecto de investigación .....	34
Fig. II-1. Esquema de dos reservorios separados por una membrana semipermeable. Inicialmente, todos los compuestos están mezclados a un lado de la membrana. Luego del proceso de separación, ciertos solutos pasan a través de la membrana, mientras que otros son retenidos [24]. .....	38
Fig. II-2. Esquema de un proceso de separación con membrana .....	39
Fig. II-3. Rango de separación de compuestos y los procesos de membrana utilizados [27]. .....	41
Fig. II-4. Configuración de un módulo de membrana enrolladas en espiral (modificado de [31]). .....	42
Fig. II-5. Comparación en el rendimiento del rechazo de especies y flujo inicial específico o permeabilidad hidráulica para membranas de RO, LPRO y NF para el tratamiento de aguas residuales microfiltradas [33]. .....	44
Fig. II-6. Corte transversal de una membrana de acetato de celulosa (modificada de [34]). .....	45
Fig. II-7. Sección transversal de una membrana de poliamida (modificada de [34]). .....	46
Fig. II-8. Estructura química lineal y reticulada de las membranas NF270 (a y b) y NF90 (c y d) (modificada de [39]). .....	47
Fig. II-9. Interacciones de carga para los grupos funcionales de ambas membranas de NF (modificado de [39]) .....	48
Fig. II-10. Imágenes SEM (a) y (b) de la superficie de la membrana para las membranas NF270 y NF90, respectivamente, e imágenes SEM (c) y (d) de corte transversal para las membranas NF270 y NF90, respectivamente. ....	49
Fig. II-11. Esquema simplificado de un equipo AFM que muestra el cantiléver y tip (sonda y punta) en contacto con la muestra. La sonda o cantiléver es capaz de registrar continuamente la topografía de la muestra mediante la punta de forma piramidal (modificado de [40]). .....	50
Fig. II-12. Representación del ángulo de contacto ( $\theta$ ) para todo el rango de $0^\circ$ a $180^\circ$ . Una representación de las condiciones hidrofílicas ( $0^\circ$ - $70/90^\circ$ ), hidrofóbico ( $70/90^\circ$ - $180^\circ$ ), super-hidrofílico ( $0^\circ$ - $5^\circ$ ) y super-hidrofóbico ( $150^\circ$ - $180^\circ$ ) son indicadas en la figura con imágenes de gotas con $\theta = 2^\circ$ , $90^\circ$ y $170^\circ$ (modificada de [40]). .....	51
Fig. II-13. Esquema simplificado de un goniómetro (modificada de [40]). .....	52
Fig. II-14. Representación de la superficie de carga de una membrana de NF e hipotético rechazo electrostático de los iones. ....	54

Fig. II-15. Esquema de la estructura de la doble capa eléctrica causada por la densidad de carga de la superficie de la membrana. Se ilustra también la dependencia entre el potencial eléctrico ( $\phi$ ) con la distancia desde la superficie (modificada de [46]).....	55
Fig. II-16. Esquema de la medición del potencial zeta en equilibrio con el potencial de corriente (dirección del flujo) y la corriente de retorno (alta impedancia electrónica del circuito) [45]. ...	56
Fig. II-17. Representación esquemática de los mecanismos de exclusión en la nanofiltración... 58	58
Fig. II-18. Rechazo de NaCl con una membrana de NF para soluciones de NaCl en función del flujo de permeado con respecto a (a) concentración y (b) pH de alimentación (0.001 M NaCl) [32]. .....	59
Fig. II-19. Rechazos observados de Na <sup>+</sup> y Cl <sup>-</sup> a una velocidad de flujo cruzado de 1 m/s. Las líneas sólidas corresponden al modelo solution-diffusion-film model (SDFM) (modificado de [62]) .....	60
Fig. II-20. Representación esquemática del desarrollo del equilibrio de Donnan (modificado de [30]). .....	63
Fig. II-21. Perfil de concentración en una membrana de nanofiltración.....	66
Fig. II-22. Ilustración esquemática de los mecanismos de crecimiento de cristales en la superficie de la membrana (modificado de [104, 109]).....	76
Fig. II-23. Ensuciamiento inorgánico debido a la cristalización de yeso: (a) plaquetas y (b) agujas [119].....	79
Fig. II-24. Representación esquemática de los temas abordados en la aplicación de tratamientos de Nanofiltración .....	83
Fig. III-1. Esquema de la unidad de planta piloto de nanofiltración.....	94
Fig. III-2. Efecto de la presión y el caudal de alimentación en la permeabilidad de la membrana con el AMD en la membrana NF270 (A) y NF90 (B) a 25 ±1 °C.....	99
Fig. III-3. Efectos de la presión sobre el rechazo observado de la conductividad, sulfato, cobre, aluminio y zinc a un flujo de alimentación de 1000 L/h y 25 ±1°C para las membranas NF270 (A) y NF90 (B). .....	102
Fig. III-4. Variación de la resistencia total con presión para NF270 (A) y NF90 (B). A modo de comparación, resistencia de membrana R <sub>m</sub> también es mostrada.....	104
Fig. III-5. Efecto del número Re en el rechazo general por NF270 (A) y NF90 (B) (rechazo observado - símbolos sólidos, rechazos reales - símbolos vacíos).....	106

Fig. III-6. Efecto del número Re sobre el módulo de polarización ( $\beta$ ) para NF270 (A) y NF90 (B). .....	107
Fig. III-7. Flujo de permeado normalizado y rechazo real de la membrana NF270 a 20 bar, 700 L/h y 25 ° C en función de VRF .....	109
Fig. III-8. Variación de la presión efectiva y la conductividad del permeado y la alimentación de la membrana NF270 a 20 bar, 700 L/h y 25 ° C en función de VRF.....	110
Fig. III-9. Variación de la relación de concentración de especies en el concentrado para la membrana NF270 a 20 bar, 700 L/h y 25 ° C en función de VRF.....	111
Fig. III-10. Variación de (A) flujo de permeado y rechazo, (B) resistencia a la polarización por incrustación en el tiempo de NF270 a 700 L/h y 10 bar a 25 ± 1 ° C.....	112
Fig. IV-1. Esquema del proceso de nanofiltración-extracción por solvente para recuperar agua y cobre.....	125
Fig. IV-2. Esquema de la unidad de nanofiltración. ....	127
Fig. IV-3. Efecto de la presión transmembrana en el flujo de permeado y el rechazo observado con el tiempo de NF270 a 20.3 ± 0.4 °C y 0.37 m/s (flujo de permeado - símbolos sólidos, rechazo observado - símbolos vacíos).....	134
Fig. IV-4. Variación de la resistencia a la polarización en el tiempo de NF270 a 20.3 ± 0.4 °C y 0.37 m/s.....	134
Fig. IV-5. Variación del flujo de permeado y la conductividad del permeado y el retenido durante la concentración de la solución de alimentación durante 20 bar a 20 ± 0.46 °C y 0.37 m/s.....	137
Fig. IV-6. Rechazo observado y concentraciones normalizadas de cobre y calcio ( $C_i/C_{i0}$ ) en función del factor de reducción de volumen (VRF).....	138
Fig. IV-7. Imágenes SEM-EDS de (a) membrana sucia y (b) membrana virgen. Membrana sucia para la operación de VRF a 20 bar, 20 ± 0.46 °C y 0.37 m/s.....	139
Fig. IV-8. Imágenes SEM de escalado de membrana: (a, b) sección transversal y (c, d) sección de superficie.....	140
Fig. IV-9. Isotermas de extracción para varias condiciones experimentales (7% LIX 84-IC - símbolo vacío, 10% LIX 84-IC - símbolos sólidos). ....	141
Fig. IV-10. Isoterma de reextracción para LIX 84-IC al 10% v/v cargado con 4.25 g/L de cobre. ....	143
Fig. IV-11. Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de cobre de una solución retenida que contiene 1.1 g/L de cobre con una solución orgánica con 10% en volumen de LIX 84-IC.....	144

Fig. V-1. Esquema de la celda de medición del potencial de corriente tangencial utilizada para obtener el potencial zeta [28, 29].	163
Fig. V-2. Potencial Zeta de la NF270 en función del pH para solución de sulfato de (a) calcio, (b) cobre y (c) aluminio. Comparación de soluciones de sulfato (1 mN) con soluciones de cloruro de (d) calcio, (e) cobre, y (f) aluminio.	168
Fig. V-3. Potencial zeta calculado a partir del potencial de flujo medido y extrapolado para soluciones de sulfato de a) cobre y b) calcio, en función de la fuerza iónica del electrolito a diferentes valores de pH (Resultados experimentales - símbolos sólidos y método de extrapolación [14] - símbolos vacíos). Comparación con el decaimiento de la longitud de Debye, indicando la extensión de la doble capa eléctrica [27].	171
Fig. V-4. Efecto del flujo de permeado en el rechazo de iones metálicos y sulfato para (a, b) $\text{CaSO}_4$ , (c, d) $\text{CuSO}_4$ y (e, f) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a pH 3.5 y $24 \pm 1$ °C.	177
Fig. V-5. Efecto del pH de la solución en el rechazo de los iones metálicos para las soluciones de (a) sulfato y (b) cloruro como co-iones a $24 \pm 1$ °C, 10 bar, y 1 mN.	178
Fig. V-6. Cantidad adsorbida de $\text{CaSO}_4$ , $\text{CuSO}_4$ , y $\text{Al}_2\text{SO}_4$ en la membrana NF270 en $\text{mg/m}^2$ , y (b) espectro FTIR de la NF270 después de los experimentos de adsorción.	181
Fig. V-7. Imágenes AFM después de los experimentos de adsorción (a) NF270 virgen, (b) NF270 – $\text{CaSO}_4$ , (c) NF270 $\text{CuSO}_4$ , y NF270 – $\text{Al}_2\text{SO}_4$ .	182
Fig. VI-1. Representación esquemática del trabajo de investigación realizado.	197
Fig. VI-2. Imágenes AFM de la membrana NF270 (a) comprimida mediante agua destilada y (b) después de la prueba de tratamiento continuo.	200
Fig. VI-3. Pruebas para determinar el tiempo de inducción de cristalización del AMD. (a) sistema de cristalización y (b) gráfico de turbiedad en función del tiempo para la cristalización de especies desde una solución modelo de AMD real concentrada 10 veces.	203
Fig. VI-4. Efecto de las diferentes concentraciones de antiincrustantes comerciales (a) PC191, (b) PC510, (c) Vitec4000 y (c) Vitec7000, en la efectividad de aumentar el tiempo de inducción de cristales.	203
Fig. VI-5. Efecto de la concentración de antiincrustante Vitec4000 en el flujo normalizado de permeado y el rechazo global observado con el incremento de la tasa de recuperación. Los símbolos llenos representan el flujo normalizado de permeado y símbolos vacíos representan el rechazo observado global.	205
Fig. IX-1. Disposición de las membranas dentro de las cajas de presión [182].	226

## Índice de Tablas

Tabla II-1. Ecuaciones fenomenológicas relacionadas con la fuerza impulsora (gradientes) [24, 25] .....	39
Tabla II-2. Características de las membranas utilizadas [29, 37, 38].....	47
Tabla II-3. Constantes de solubilidad de las especies inorgánicas más comunes que causan incrustaciones en la superficie de las membranas[91]. .....	74
Tabla III-1. Características de las membranas basadas investigaciones y datos del fabricante... 92	
Tabla III-2. Composición iónica de la muestra del drenaje ácido de minas .....	93
Tabla III-3. Radio ( $r$ ), ancho del radio de capa hidratada ( $\Delta r$ ), número de moléculas de agua en la capa hidratada ( $n$ ) y energía estándar de hidratación de iones de Gibbs ( $\Delta_{hyd}^{\circ}$ ) a 298.15 K [45]. .....	103
Tabla III-4. Composiciones de las diferentes soluciones VRF .....	110
Tabla III-5. Permeabilidad hidráulica y resistencia total de NF270 antes y después del proceso de limpieza.....	113
Tabla IV-1. Composición iónica de la muestra del drenaje ácido de minas .....	126
Tabla V-1. Características de la superficie de las membranas NF270 por AFM después de los experimentos de adsorción con metales.....	182
Tabla IX-1. Parámetros operacionales de la membrana NF270-400i [27] .....	225
Tabla IX-2. Numero de etapas de un sistema de agua salobre [181]. .....	227
Tabla IX-3. Parámetros del resultado de la simulación de una planta de NF para el tratamiento del AMD .....	228
Tabla IX-4. Antiincrustantes utilizados para estudiar el efecto sobre el AMD. ....	230

# Nomenclatura

Símbolo	Unidades	Descripción
a	-	actividad
A	-	constante de Debye-Hückel dependiente de la temperatura
$A_m$	$m^2$	área de filtración efectiva
A/O	-	razón de la fase acuosa/orgánica
AMD	-	drenaje ácido de minas
b	L/mol	constante de Davies
B	$m s^{-1}$	constante de permeabilidad del soluto
$C_f$	$mg L^{-1}$	concentración en la alimentación
$C_i$	$mol L^{-1}$	concentración del componente i
$C_m$	$mg L^{-1}$	concentración en la superficie de la membrana
$C_p$	$mg L^{-1}$	concentración en el permeado
$d_H$	m	diámetro hidráulico del canal
D	$m^2 s^{-1}$	coeficiente de difusión
e	C	carga eléctrica ( $1.60218 \times 10^{-19}$ )
EW	-	electroobtención
$E_E$	%	eficiencia de la etapa de extracción
F	$C mol^{-1}$	constante de Faraday (96487)
I	$mol \cdot m^{-3}$	fuerza iónica
IEP	-	punto isoeléctrico
J	$m s^{-1}$	flujo de permeado
$J_w$	$m s^{-1}$	flujo de permeado de agua pura
$J_i$	$m s^{-1}$	flujo de permeado de la especie i
k	-	eficiencia del separador
$k_b$	$J \cdot K^{-1}$	constante de Boltzmann ( $1.38066 \times 10^{-23}$ )
$k_{cp}$	$s^{-1}$	constante de crecimiento de polarización
$k_i$	$m s^{-1}$	coeficiente de transferencia de masa
$k_w$	$m^3 s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$	constante de permeabilidad hidráulica

$M_W$	$\text{kg mol}^{-1}$	peso o masa molecular
$n$	-	número de moléculas de agua en la capa hidratada
$N_A$	$\text{mol}^{-1}$	número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$ )
O/A	-	razón de fase orgánico/acuoso
$P$	bar	presión
$Pe$	-	número de Peclet
$Q$	$\text{mg m}^{-2}$	cantidad adsorbida en la superficie
$r_i$	nm	radio iónico
$r_p$	m	radio del poro
$R_0$	%	rechazo observado
$R_i$	%	rechazo de la especie $i$
$R_{\text{real}}$	%	rechazo real
$R_{\text{cal}}$	$\text{m}^{-1}$	resistencia de polarización calculada
$R_{\text{cell}}$	$\Omega$	resistencia eléctrica
$R_{\text{cp}}$	$\text{m}^{-1}$	resistencia de la polarización por concentración
$R_{\text{cp}}^{\text{ss}}$	$\text{m}^{-1}$	resistencia de la capa polarizada en estado estacionario
$R_{\text{exp}}$	$\text{m}^{-1}$	resistencia experimental de la polarización
$R_m$	$\text{m}^{-1}$	resistencia intrínseca de la membrana
$R_T$	$\text{m}^{-1}$	resistencia total
$Re$	-	número de Reynolds
$Sc$	-	número de Schmidt
$Sh$	-	número de Sherwood
$t$	s	tiempo
$T$	K	temperatura
$v$	$\text{m s}^{-1}$	velocidad tangencial en el módulo
VRF	-	factor de reducción de volumen
$V_F$	L	volumen inicial de alimentación
$V_R$	L	volumen retenido
$X_M$	$\text{mol m}^{-3}$	densidad efectiva de carga de la membrana
$z_i$	-	valencia de $i$

$[\text{Cu}]_{\text{o,eq}}$	$\text{g L}^{-1}$	concentración de equilibrio del cobre en la etapa de salida
$[\text{Cu}]_{\text{o}}$	$\text{g L}^{-1}$	concentración de cobre en la etapa de salida
$[\text{Cu}]_{\text{i}}$	$\text{g L}^{-1}$	concentración de cobre en la solución de alimentación de la etapa

*Símbolos griegos*

$\bar{\mu}_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	potencial electroquímico de la especie i
$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$	$\text{kJ mol}^{-1}$	energía molar estándar de Gibbs de solvatación o hidratación de iones
$\kappa_p$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	conductividad en el permeado
$\kappa_{\text{es}}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	conductividad del electrolito
$\kappa_f$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	conductividad en la alimentación
$\gamma_i$	-	coeficiente de actividad de la especie i
$\epsilon_0$	$\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	permitividad del vacío ( $8.85419 \times 10^{-12}$ )
$\epsilon_b$	-	constante dieléctrica del agua
$\lambda^{-1}$	m	largo Debye
$\mu_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	potencial químico de la especie i
$\mu_i^\circ$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	potencial químico estándar de la especie i
$\rho_w$	$\text{kg m}^{-3}$	densidad del agua
$\sigma_d$	$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	densidad de carga superficial
$\Delta\pi_b$	Pa	diferencia de presión osmótica entre la alimentación y el permeado
$\Delta\varphi_{\text{D},\Delta x}$	V	diferencia de potencial de Donnan en lado del permeado
$\Delta\varphi_{\text{D},0}$	V	diferencia de potencial de Donnan en lado de la alimentación
$\Delta\varphi_{\text{D}}$	V	diferencia de potencial de Donnan
$\Delta E$	V	diferencia de potencial de corriente
$\Delta P$	Pa	presión transmembrana
$\Delta r$	nm	ancho de la capa de ion hidratado
$\Delta\varphi$	V	diferencia de potencial
$\Delta x$	m	espesor de la capa activa de la membrana
$\zeta$	V	potencial zeta
$\eta$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	viscosidad del solvente
$\varphi$	V	potencial

$\chi$	-	parámetro no lineal
$\beta$	-	módulo de polarización
$\delta$	m	espesor de la capa límite

---



# Capítulo I

## Introducción

---



### 1.1. Antecedentes generales

El cobre es uno de los metales más importantes en Chile, representando cerca del 55% de las exportaciones y la segunda fuente importante en ingresos del Fisco [1]. A nivel internacional, Chile se posiciona como el primer productor mundial de cobre y segundo en molibdeno, entre otros metales [1, 2]. A partir de la década de los noventa, en Chile y en el mundo, la minería comienza un proceso de expansión, sustentado por la apertura económica global y la aparición de nuevos actores políticos relevantes. Por lo consiguiente, se incrementa la inversión en el área de la minería, así como las inversiones a nivel global en exploración que comenzó desde mil millones a 59 mil millones de dólares durante el año 2015 [3].

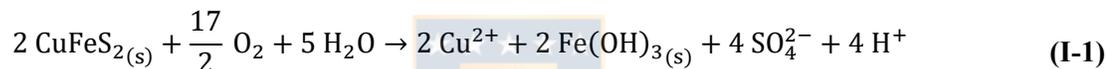
La evolución en la producción cuprífera demuestra un marcado cambio entre los años 1990 y 2000, un incremento en la participación se incrementó desde 10 a un 35% [2]. Es por ello, que instituciones gubernamentales como CORFO en conjunto con el sector público y privado, han desarrollado una serie de iniciativas para fortalecer la productividad, competitividad e innovación en la industria nacional, con el fin de impulsar el desarrollo económico del país [4]. En este sentido, el aumento de la explotación y procesamiento de los recursos mineros, en conjunto con una baja ley del cobre, no sólo generaran una gran cantidad de minerales procesados, sino que también la producción de grandes volúmenes de residuos, incluyendo material estéril y relaves, y problemas de contaminación de recursos hídricos asociados a la acumulación de este material. Bajo este escenario, es importante investigar alternativas tecnológicas que puedan atenuar los impactos ambientales que potencialmente puede producir la minería nacional y promover una producción más sustentable para el país.

La explotación y el procesamiento de la minería cuprífera chilena actual permite producir cerca de seis millones de toneladas métricas de cobre fino [2] y debido al envejecimiento de los yacimientos y a la disminución de la ley del mineral, el nivel de producción podría eventualmente caer a cuatro millones de toneladas métricas al 2025 [5]. Esto implica a la minería hacer grandes esfuerzos para profundizar los yacimientos, es decir, procesar mayor cantidad de material. Esto no sólo mantendrá los niveles de producción, sino que también conlleva a la generación de un gran volumen de residuos mineros. Esto en particular, constituye una fuente potencial de generación de drenaje de mina (AMD).

El AMD se puede presentar durante la etapa de operación o incluso mucho tiempo después de cesada la actividad minera. El drenaje de minas es un efluente generado producto de la interacción

entre fuentes potencialmente generadoras (instalaciones mineras que quedan expuestas a factores ambientales con capacidad de reacción) y factores ambientales (minerales no procesados que, en contacto con agua y oxígeno en presencia o ausencia de microorganismos, producen el drenaje de mina). Una de sus características es que contiene altas concentraciones de ácido y metales disueltos que, en contacto con aguas superficiales, subterráneas, corrientes y ríos, causa un importante riesgo medioambiental.

La formación de drenaje está gobernada por varias reacciones químicas ocurridas debido a la oxidación de minerales sulfurados. El mineral más común es la piritita ( $\text{FeS}_2$ ), es el más abundante y que produce mayor acidez, sin embargo, en la industria cuprífera de Chile la generación de drenaje ácido también es producido por la presencia de calcopiritita ( $\text{CuFeS}_2$ ) [6, 7]. En forma general, la generación de AMD a partir de calcopiritita y piritita se puede describir mediante Ecs. (I-1) y (I-2) [8, 9]:



Como se observa en las reacciones (Ecs. (I-1) y (I-2)), los minerales sulfurados producen agua ácida, en presencia de sulfato y metales disueltos. Es debido a los productos generados que el AMD debe ser tratado antes de su descarga a los cuerpos de agua receptores, para mitigar su impacto en el medio ambiente.

A medida que los impactos ambientales del AMD se hicieron más evidentes y conocidos, ha aumentado la cantidad de estudios dedicados a la investigación y el tratamiento del drenaje. Se han aplicado diversos tratamientos para el AMD, pero principalmente dos se han destacado debido a sus bajos costos. Hoy, los procesos de precipitación química y los tratamientos biológicos con lodos activados son los más utilizados a nivel mundial [10, 11]. El tratamiento químico es un proceso muy efectivo, pero puede ser costoso y problemático si no se aplica correctamente. Lo mismo sucede con los tratamientos biológicos, los cuales ofrecen ventajas tales como una alta remoción de metales a bajo pH, lodos estables, y muy bajos costos de operación. Sin embargo, tienen como desventaja la necesidad de un pre y post-tratamiento, y además su eficiencia se ve limitada por el espacio disponible para su implementación. Adicionalmente, ambos tratamientos presentan una baja remoción de iones sulfato [12], por lo que ambos procesos difícilmente pueden alcanzar los criterios de descarga establecidos. En este contexto, es primordial elegir un

tratamiento que posea una remoción elevada de iones sulfato, que permita una recuperación y reutilización de los metales pesados contenidos en el AMD o bien, alcanzar el criterio de descarga establecido por las normas ambientales en tiempos menores de procesamiento.

En este sentido, los procesos de separación con membrana se presentan como una alternativa al proceso tradicional de los drenajes ácidos. El avance tecnológico de las membranas ha permitido aumentar su eficacia y eficiencia al tratamiento de soluciones, con un carácter más sustentable al medio ambiente, aumentando así su aplicación en diversas áreas industriales. En comparación a los procesos tradicionales como la osmosis inversa (RO) para la desalinización del agua de mar, o la ultrafiltración (UF) en la industria de alimentos, la nanofiltración (NF) ofrece mayores ventajas dada la naturaleza de su respuesta frente a diferentes tipos de efluentes que posean iones multivalentes, como los metales y sulfatos.

La clasificación de las membranas de NF se encuentra entre las aplicaciones de UF y RO, debido al rango de separación de especies y la presión de operación en sus procesos. Sin embargo, a diferencia de otros tipos de procesos de separación con membrana, la carga superficial es una propiedad única en las membranas de NF. Esto causa un mecanismo adicional de rechazo, una separación con efectos eléctricos entre la membrana y la solución de alimentación. Adicionalmente, ciertas investigaciones han demostrado que la funcionalidad de la membrana en términos de carga y forma, las propiedades de las soluciones a tratar como la especiación química, cargas y tamaño de iones, pH, condiciones operacionales, concentración de especies y tipo de módulo de separación, son también importantes parámetros de eficiencia en la separación. Aunque cierto tipo de interacciones permiten obtener ventajas en el desempeño de la separación, existen algunos obstáculos que causan una deficiencia en la aplicación de la NF como un sistema de separación. Esto es principalmente se explica por el complejo fenómeno de transporte que generan, en especial si el análisis se realiza en sistemas de soluciones en que los efluentes poseen una variabilidad importante de compuestos.

Pocas son las investigaciones que han abordado el tratamiento del AMD mediante membranas de NF [12-19] centrándose en la comparación de la eficiencia y eficacia entre RO y NF, y escasamente en proveer un análisis operacional y fenomenológico de la aplicación en membranas modulares enrolladas en espiral [20-22], y el efecto que poseen ciertos iones sobre la carga superficial y su dependencia con el efecto de repulsión y atracción electrostático de la superficie de la membrana.

Por lo tanto, uno de los objetivos de este trabajo es evaluar algunos parámetros operacionales de la NF y su optimización en procesos continuos de trabajo en módulos enrollados en espiral con membranas comerciales de NF. A partir de lo anterior, estudiar la aplicabilidad, adaptabilidad y acoplamiento con otra tecnología, en la recuperación de un agua de segunda calidad y cobre, mediante la utilización de un proceso tradicional en la minería como la extracción por solvente. Finalmente, analizar, estudiar y comprender el efecto que poseen ciertos tipos de metales en la separación electrostática que se genera con la interfase de la membrana, mediante pruebas de potencial zeta.

### 1.2. Hipótesis

La tecnología de separación de iones y metales empleando membranas de nanofiltración, es una alternativa que permite recuperar y reutilizar componentes contenidos en el drenaje ácido de minas, con un costo reducido en el consumo de energía y además minimizando el impacto ambiental por un menor uso de aditivos, comparado con los procesos convencionales actuales en faenas mineras.

### 1.3. Objetivo de la investigación

El objetivo general de la investigación es analizar y comprender mediante un enfoque fundamental y aplicado los fenómenos físico-químicos que ocurren en la operación de separación de especies iónicas y agua durante la nanofiltración de drenaje ácido de minas, empleando membranas comerciales.

#### 1.3.1. Objetivos específicos

En orden de conseguir el objetivo general de la investigación, se plantea en forma individual objetivos como:

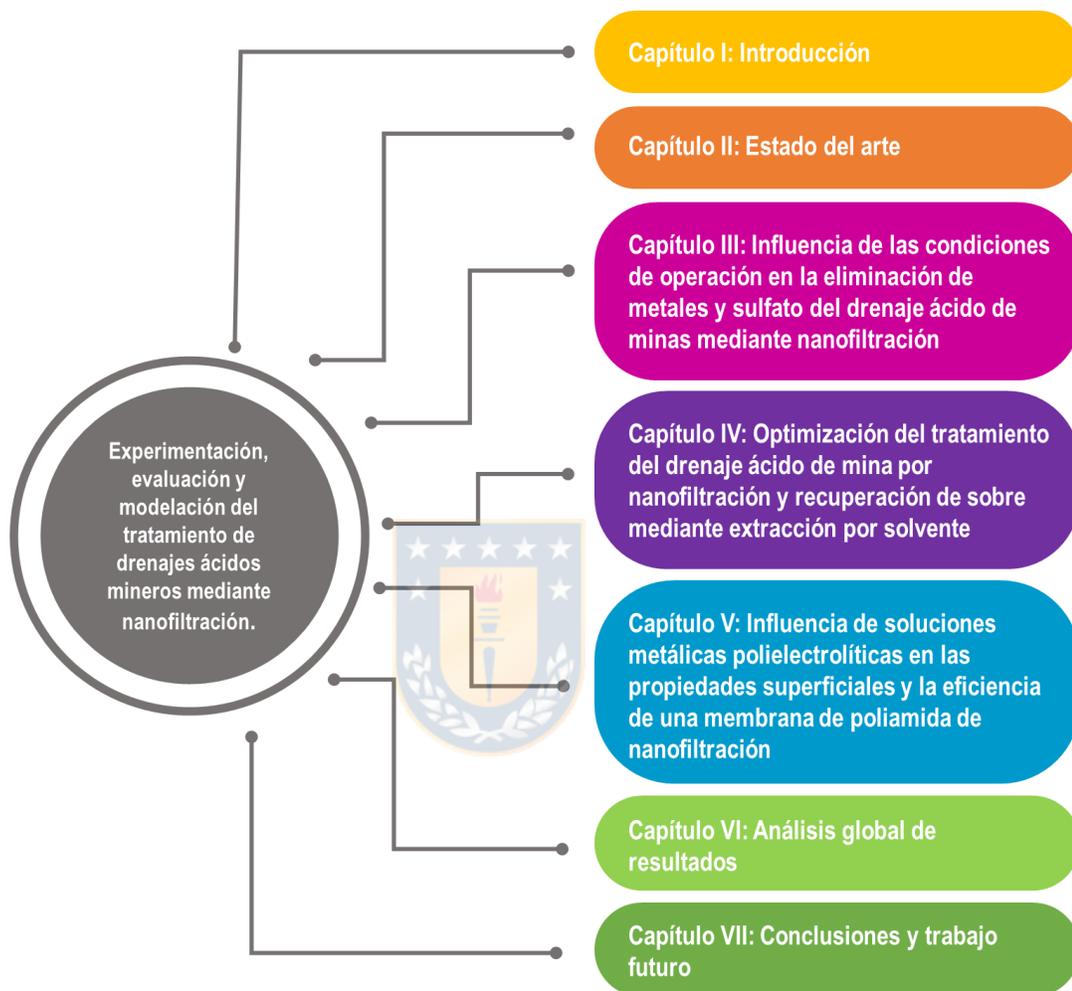
1. Demostrar la factibilidad técnica y práctica del uso de membranas comerciales de NF para el tratamiento del drenaje ácido de minas (AMD).
2. Determinar los impactos que produce un tratamiento continuo de trabajo y la recuperación de una membrana de NF, en particular, la densidad de flujo de permeado y el rechazo de especies contenidas en un AMD real de una planta cuprífera chilena.
3. Identificar los efectos que poseen parámetros como la presión de operación en un tratamiento continuo y una alta recuperación de agua, en la eficiencia de la separación de la membrana NF270

4. Interpretar, diagnosticar y caracterizar la morfología de la superficie de la membrana de NF mediante técnicas como SEM, AFM y ángulo de contacto, el ensuciamiento que se produce mediante el tratamiento del AMD.
5. Demostrar la factibilidad de acoplar una etapa posterior a la NF, para la recuperación de cobre, utilizando el método tradicional de extracción por solvente (SX).
6. Proponer una estimación preliminar de la inversión inicial y los costos asociados a la implementación de un sistema real de una planta de nanofiltración.
7. Interpretar, inferir e identificar los efectos que posee la carga electrostática que se genera en una membrana de NF, su interacción con soluciones metálicas en soluciones de sulfato y cloro, mediante pruebas electrocinéticas de potencial zeta de transmisión.
8. Fundamentar el efecto que posee la filtración de soluciones modelo metálicas en la filtración con una membrana comercial enrollada en espiral (NF270) interpretando e integrando un análisis de los resultados de pruebas electrocinéticas a través del rechazo electrostático generado con la carga superficial de la membrana.



### 1.4. Estructura de la tesis

La estructura de la presente investigación se presenta en siete capítulos (Fig. I-1).



**Fig. I-1. Esquema que representa la estructura del proyecto de investigación**

El primer Capítulo presenta el problema, la propuesta de investigación y los objetivos. El Capítulo II describe en forma exhaustiva el estado del arte de la separación mediante membranas de nanofiltración y el contexto que posee la aplicación en el tratamiento del drenaje ácido de minas. Adicionalmente, el Capítulo II presenta, en forma general, los tres tópicos más importantes de la investigación.

En el Capítulo III, diferentes condiciones operacionales fueron utilizadas para determinar la eficiencia de la separación de metales y sulfato del AMD. El Capítulo tiene por objetivo estudiar

y analizar el efecto que producen los cambios operacionales de la separación en función de la eficiencia de la separación de especies contenidas en el AMD. Se utilizan módulos enrollados en espiral de membranas tipo “loose” and “tight” para comparar la efectividad de la separación de metales con el agua. En este Capítulo también se describe el comportamiento del módulo de polarización, utilizado en el modelo de difusión-solución en ambas membranas de NF, en función de los cambios hidrodinámicos generados por la presión y el caudal de operación. La eficiencia del proceso de separación fue analizada realizando ensayos de larga duración, pruebas de recuperación de agua y el comportamiento de la membrana mediante un lavado físico y químico para recuperarla. Un modelo modificado de Spielger-Kedem y un modelo de resistencias en serie fueron incorporados para comprender el tipo de separación que domina en la NF y la capacidad de recuperación que posee la membrana, respectivamente.

El Capítulo IV, evalúa condiciones de operación continua en el tratamiento del AMD, la respuesta de un sistema tradicional de extracción por solvente y una estimación de la inversión y los costos asociados de un sistema de una planta de NF. El análisis del proceso de recuperación se basa en la utilización de un corriente de concentrado de la etapa de NF para utilizar la SX. En la SX, las condiciones de operación evaluadas fueron la concentración del extractante, presencia sobresaturada de  $\text{CaSO}_4$  y antiincrustante. La extracción por solvente utilizó isotermas de extracción y re-extracción, para determinar el número de etapas requeridas en cada separación. La evaluación económica preliminar, se basa en estudios previos de una caracterización realizada a un drenaje ácido de minas de una mina cuprífera chilena, realizada por nuestro grupo de investigación. En conjunto con un software comercial (Wave [23]), se determinan las dimensiones de la planta de operación para posteriormente estimar la inversión inicial y los costos asociados al tratamiento del AMD.

El Capítulo V, describe y evalúa el comportamiento de soluciones modelo electrolíticas de calcio, cobre y aluminio en la superficie de una membrana de poliamida mediante mediciones de potencial cinético y ensayos de filtración con membranas enrolladas en espiral. Las soluciones electrolíticas utilizadas representan los iones más importantes en el AMD de la típica minería cuprífera. El efecto de la concentración, fuerza iónica de las soluciones de sulfato, el comportamiento del co-ion (cloruro y sulfato) se analizaron utilizando mediciones de potencial zeta en un cierto rango de pH. Incorporando la información electrocinética de las soluciones, se realiza un análisis del comportamiento del efecto electrostático que posee la membrana de NF en la filtración bajo diferentes condiciones de concentración y presión. Adicionalmente, se estudió el

impacto que produce el contacto prolongado de los metales sobre la membrana mediante diferentes técnicas SEM, FTIR-ATR y AFM.

Cada uno de los Capítulos III, IV y V, son presentados de forma independiente, en formato de artículo científico. Finalmente, una discusión general de la investigación, conclusiones y trabajo futuro son presentados en los Capítulos VI y VII.



## Capítulo II

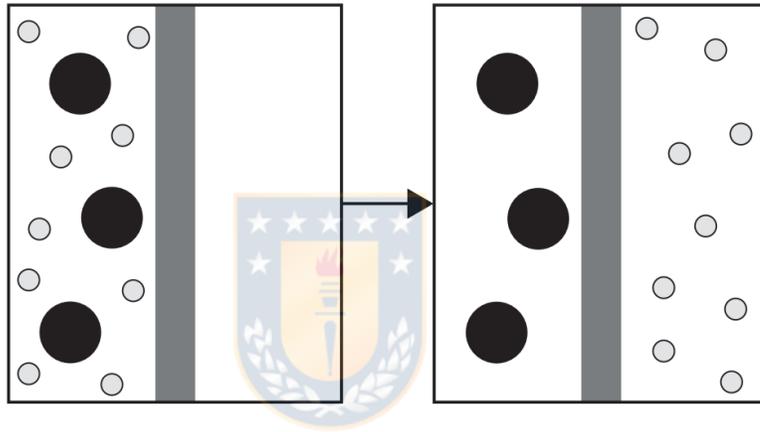
### Estado del arte

---



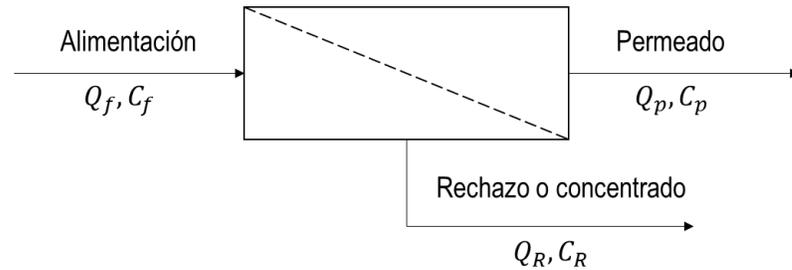
## 2.1 Procesos de separación con membrana

Una membrana puede ser esencialmente definida como una barrera semipermeable que limita selectivamente el transporte de diversos productos o determinadas especies (Fig. II-1) [24]. Los procesos de separación con membrana se clasifican y categorizan en base a la fuerza impulsora utilizada en el mecanismo de separación. Es decir, procesos de separación mediante presión, temperatura, potencial químico o potencial eléctrico serán las fuerzas impulsoras que generan la separación de los compuestos a separar.



**Fig. II-1. Esquema de dos reservorios separados por una membrana semipermeable. Inicialmente, todos los compuestos están mezclados a un lado de la membrana. Luego del proceso de separación, ciertos solutos pasan a través de la membrana, mientras que otros son retenidos [24].**

El proceso de separación con membranas divide la corriente de alimentación en dos: la fracción que pasa a través de la membrana llamada permeado, y la fracción que se retiene en el lado de la solución llamada rechazo o concentrado. La Fig. II-2 muestra un diagrama simplificado del proceso de separación.  $Q_f$ ,  $Q_p$  y  $Q_R$  representan los flujos volumétricos de la alimentación, permeado y rechazo, respectivamente, mientras que  $C_f$ ,  $C_p$  y  $C_R$  son las concentraciones de las soluciones de la alimentación, permeado y rechazo, respectivamente.



**Fig. II-2. Esquema de un proceso de separación con membrana**

Con el objetivo de cuantificar la separación, dos parámetros son comúnmente usados: selectividad y permeabilidad. La selectividad de una membrana puede ser expresada en términos de rechazo del soluto observado, especialmente para procesos de separación con presión:

$$R_o = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad \text{(II-1)}$$

Por otro lado, la permeabilidad se define como el volumen que fluye a través de la membrana por unidad de área y tiempo. Como se mencionó anteriormente, el transporte se produce debido a una fuerza impulsora que es proporcional al flujo de permeado ( $J$ ):

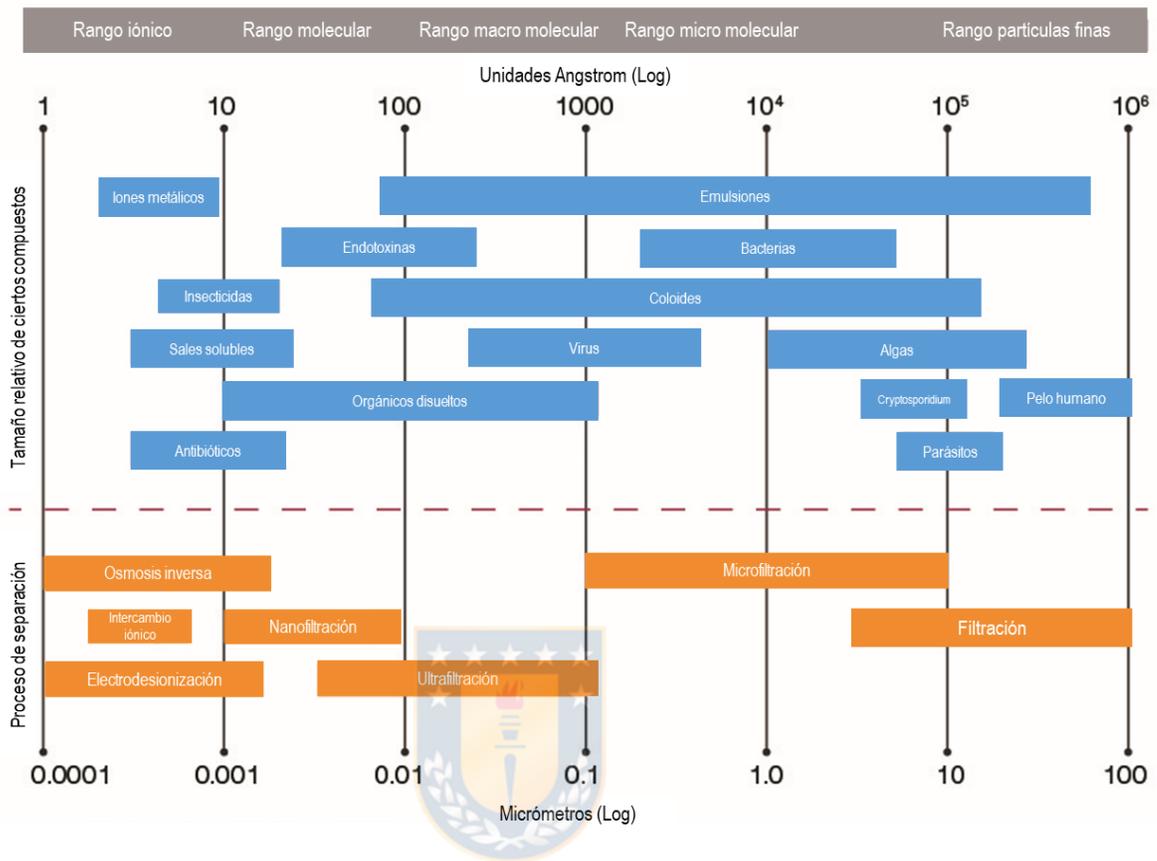
$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad \text{(II-2)}$$

donde  $A$  es llamado el coeficiente fenomenológico y  $dX/dx$  es la fuerza impulsora, expresada como el gradiente de  $X$  (concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico) a lo largo perpendicular del eje  $x$  hacia la membrana. Las ecuaciones fenomenológicas no se limitan a describir el transporte de masa, sino que también se pueden utilizar para describir el flujo de calor, flujo de volumen, flujo de momento y el flujo eléctrico. Los coeficientes fenomenológicos y gradientes para diferentes casos se encuentran en la Tabla II-1

**Tabla II-1. Ecuaciones fenomenológicas relacionadas con la fuerza impulsora (gradientes) [24, 25]**

Relación de gobierno	Tipo de transporte	Flujo	Coefficiente	Gradiente
Ley de Fick	Flujo de masa	$J_v [kg/m^2 \cdot s]$	$= -D [m^2/s]$	$\times \quad dc/dx$
Ley de Darcy	Flujo de volumen	$J_v [m^3/m^2 \cdot s]$	$= -K/\mu [m^2/(Pa \cdot s)]$	$\times \quad dP/dx$
Ley de Fourier	Flujo de calor	$J_h [W/m^2 \cdot s]$	$= -\lambda [W/(m \cdot K)]$	$\times \quad dT/dx$
Ley de Newton	Flujo de momento	$J_n [kg/(m \cdot s^2)]$	$= -\mu [kg/(m \cdot s)]$	$\times \quad dv/dx$
Ley de Ohm	Flujo eléctrico	$J_i [C/(m^2 \cdot s)]$	$= -G [S]$	$\times \quad dE/dx$

Los procesos industriales comúnmente utilizados para el tratamiento de agua de mar y efluentes son las separaciones con membrana utilizando presión [26]. Entre ellos encontramos la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y la osmosis inversa (RO). La clasificación de estas membranas se basa en el tamaño de poro y el tamaño de partículas que pueden retener. La Fig. II-3 muestra el rango de tamaño de separación de algunos compuestos y las tecnologías de separación con membranas utilizadas. Como se observa en la Fig. II-3, técnicas como la MF y UF se utilizan para remover partículas de tamaños superiores a 10  $\mu m$  mediante presiones de trabajo entre 0.1 a 5 bar, generalmente, para remover microorganismos, partículas suspendidas y coloides.



**Fig. II-3. Rango de separación de compuestos y los procesos de membrana utilizados [27].**

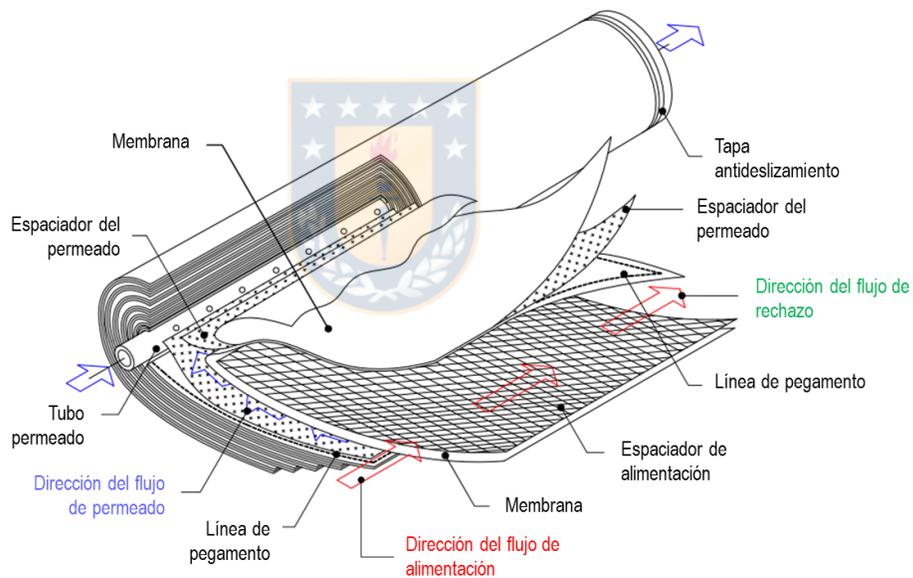
La NF es una separación intermedia entre la RO y la UF. La estructura de la membrana presenta poros entre 0.5 a 1.0 nm y pueden retener moléculas pequeñas como compuestos divalentes inorgánicos y azúcares [28, 29]. La permeación o rechazo de especies es una combinación entre efectos de exclusión de tamaño e interacción de cargas entre los iones y la superficie de la membrana. A diferencia de la RO, la presión de operación que alcanza la NF puede ser entre 40 a 45 bar.

En la aplicación de procesos de separación de membrana como RO y NF, el diseño del módulo de la membrana es importante ya que el flujo obtenido depende del área total disponible y las características de su empaquetamiento. Por lo tanto, el área de membrana por unidad de volumen para un elemento (densidad de empaquetamiento) es un aspecto importante para considerar efectos como el ensuciamiento. Los módulos comerciales disponibles son las membranas enrolladas en espiral, fibra hueca, tubulares y placas y marcos. De ellos, la fibra hueca y las membranas enrolladas en espiral (SWMs) son los más comunes, debido a su alta relación área/volumen [26].

Aunque los módulos de fibra hueca poseen una alta densidad de empaquetamiento más que las membranas enrolladas en espiral, éstos últimos son los más utilizados debido a que poseen mayores facilidades de operación, menor ensuciamiento, mayor tasa de permeación en función de la densidad de empaquetamiento [26, 30].

### 2.1.1 Módulos enrollados en espiral

En las membranas enrolladas en espiral, la alimentación pasa a través de un canal estrecho entre dos membranas en dirección axial. Las diferentes capas de membrana se enrollan alrededor del tubo colector de permeado. Dentro del módulo, el espaciador de permeado se encuentra para sostener la membrana y conducir la corriente de permeado hacia el interior del tubo de recolección. La Fig. II-4 muestra la configuración de la membrana enrollada en espiral.



**Fig. II-4. Configuración de un módulo de membrana enrolladas en espiral (modificado de [31]).**

Los estrechos canales de alimentación del módulo en espiral limitan el valor de la velocidad de alimentación y, por lo tanto, esto puede aumentar la polarización por concentración en la membrana (acumulación de iones/partículas en la vecindad de la membrana) y ensuciamiento. Para evitar ello, el módulo en espiral dispone de espaciadores que aumentan la estabilidad mecánica e incrementan la generación de vórtices en la cercanía de la membrana. Sin embargo, dado que los espaciadores son obstáculos para el flujo a través del canal, aumenta las fuerzas de

arrastré sobre el fluido. Por lo tanto, la pérdida de presión a lo largo del canal aumenta, disminuyendo el gradiente de la fuerza impulsora de la filtración. Es decir, el incremento de la velocidad de alimentación en la membrana para reducir los efectos de polarización y ensuciamiento en la superficie está limitado por la pérdida de presión en el módulo. Por consecuencia, existe una compensación entre incrementar la transferencia de masa y la pérdida de presión en el módulo, lo que influye en el diseño y operación de la filtración. Del punto de vista económico, el costo de la filtración también será afectado por la energía necesaria para el bombeo y el diseño del empaque en el tipo de espaciador que se utiliza en los módulos en espiral.

### 2.1.2 Membranas de nanofiltración

Debido a que las membranas de nanofiltración disponibles comercialmente abarcan una amplia gama de características según el tratamiento y la aplicación, ciertos investigadores adoptaron el término de membranas “apretadas” (tight) y “seltas” (loose) para diferenciar dos clases de membranas poliméricas de NF [32]. En el caso de las membranas tight, su remoción de especies o solutos se considera similar a las membranas de RO de poca selectividad entre iones o solutos y su rechazo se produce principalmente por la dificultad que poseen las especies en difundir a través de la membrana y, en menor medida, a la exclusión de carga (o efecto Donnan) que se genera de la interacción entre los iones y los grupos funcionales contenidos en la capa activa de la membrana. Por otro lado, las membranas tipo loose demuestran que poseen una mayor dependencia a la exclusión de carga para restringir el transporte de iones a través de la membrana. Bellona et al. [33], evaluaron en escala piloto membranas en espiral de RO, LPRO y NF para el tratamiento de agua residual microfiltrada y demostraron que existen diferencias entre cada membrana en cuanto al rendimiento del rechazo y el flujo inicial específico o permeabilidad hidráulica (Fig. II-5). Los resultados demostraron que la utilización de membranas de NF pueden disminuir significativamente los costos asociados a la energía y ensuciamiento comparado con los procesos tradicionales de separación de las membranas de RO.

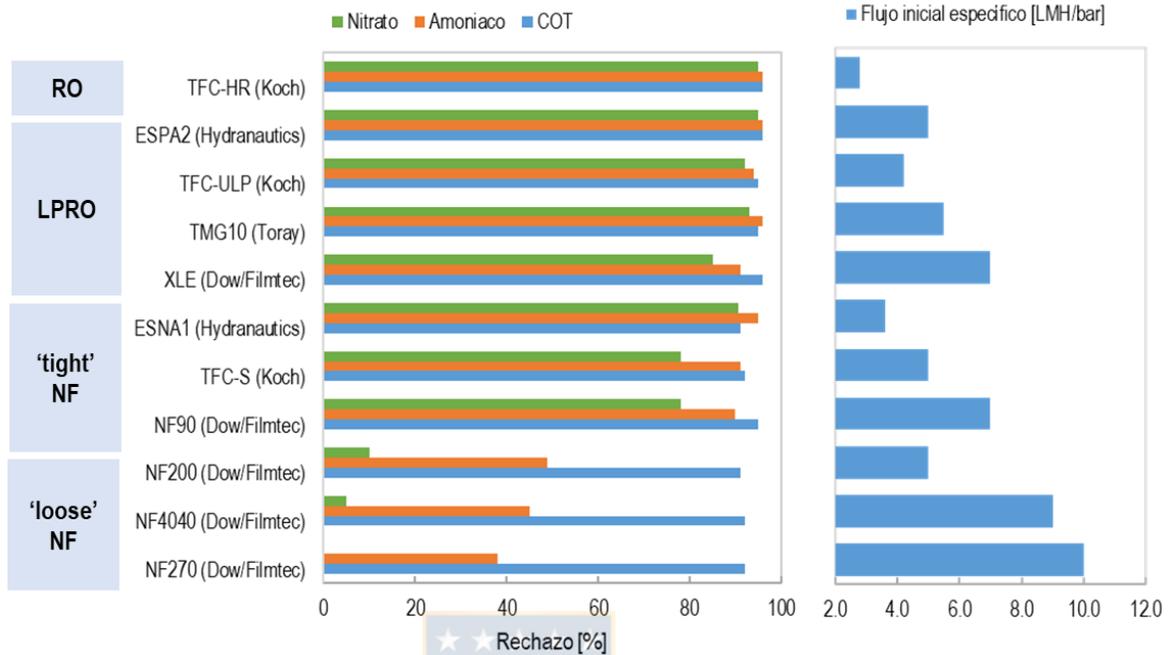


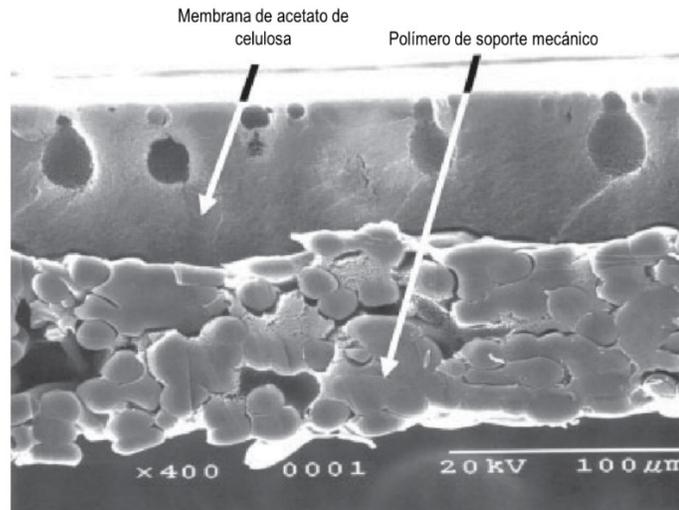
Fig. II-5. Comparación en el rendimiento del rechazo de especies y flujo inicial específico o permeabilidad hidráulica para membranas de RO, LPRO y NF para el tratamiento de aguas residuales microfiltradas [33].

### 2.1.3 Síntesis y fabricación de las membranas de nanofiltración

La fabricación y los tipos de materiales utilizados en la elaboración de una membrana de nanofiltración poseen un importante rol en la eficiencia y selectividad. Estructuralmente, existen dos tipos de membranas: simétricas y asimétricas, siendo las membranas asimétricas las más utilizadas. Esta última, posee una subcategoría de membranas de capa de acetato de celulosa y el tipo compuesto o poliamida.

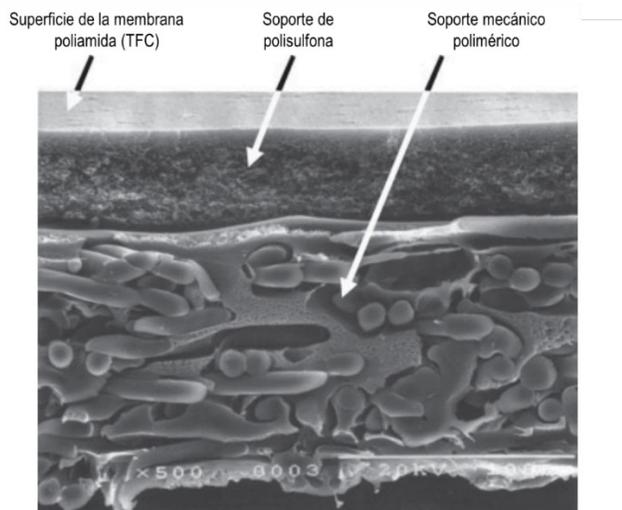
Las de capa de acetato de celulosa se sintetizan mediante el método de precipitación por inmersión, por el cual se obtiene una membrana con estructura anisotrópica, que controla la transformación del polímero en solución a un estado sólido. Primero, una solución homogénea de concentración moderada se vierte en forma de película, entre 0.2 y 0.5 mm de espesor, para luego evaporar parcialmente el disolvente. Posteriormente, se realiza una inmersión del sistema en agua para completar la inversión de fase, formando la primera capa tipo gel. Finalmente, a una temperatura entre 70 y 90°C origina una subcapa porosa que genera poros pequeños entre 0.1 a 0.5 μm. La capa superior determina la selectividad de la membrana, mientras que la subcapa porosa actúa

como soporte mecánico [34]. Un corte de sección transversal mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra la estructura de la membrana de acetato de celulosa.



**Fig. II-6. Corte transversal de una membrana de acetato de celulosa (modificada de [34]).**

Las membranas de capa fina (TFC, del inglés Thin Film Composite) consisten en una capa activa ultradelgada sobre un soporte poroso (polisulfona) que luego se sostiene sobre una red de poliéster. La Fig. II-7 muestra un corte transversal de las capas de una membrana de poliamida. La separación de especies ocurre en la capa activa y su espesor controla el flujo de permeado a través de la membrana. Las capas posteriores a la activa otorgan estabilidad mecánica a la membrana y las características porosas y baja selectividad permiten generar una mínima resistencia a la permeación. La capa activa y los soportes porosos pueden ser fabricados de diferentes materiales en función del tratamiento de separación. En comparación con las membranas de acetato de celulosa, las membranas de TFC poseen baja tolerancia al cloro y una mayor tendencia al ensuciamiento. Sin embargo, presentan un mayor rango de presión de operación, superior flujo de densidad de permeado y rechazo de sales, amplio rango de pH y mayor estabilidad al tratamiento de efluentes con un alto contenido de compuestos orgánicos [34].



**Fig. II-7. Sección transversal de una membrana de poliamida (modificada de [34]).**

En general el proceso de fabricación de las membranas de TFC consiste en generar primero la capa de soporte mediante la técnica de inversión de fase, para luego generar sobre ella el compuesto de poliamida. Algunas técnicas que pueden usarse para generar la delgada capa activa sobre el soporte son: revestimiento por inmersión (dip-coating), revestimiento por spray, polimerización interfacial, polimerización in-situ, polimerización por plasma, entre otros [25]. Entre todas las técnicas mencionadas, el revestimiento por inmersión y la polimerización interfacial son los procesos de fabricación más utilizados [30]. El revestimiento por inmersión consiste en sumergir una membrana asimétrica, por lo general una membrana de ultrafiltración, en una solución que posee el polímero, prepolímero o monómero de una concentración muy baja. Luego, la membrana asimétrica es removida y secada en un horno produciendo la evaporación parcial del solvente, generando la reticulación entre la delgada capa activa y el soporte de la membrana asimétrica. La capa generada sobre el soporte puede tener un espesor cercano a 1  $\mu\text{m}$ .

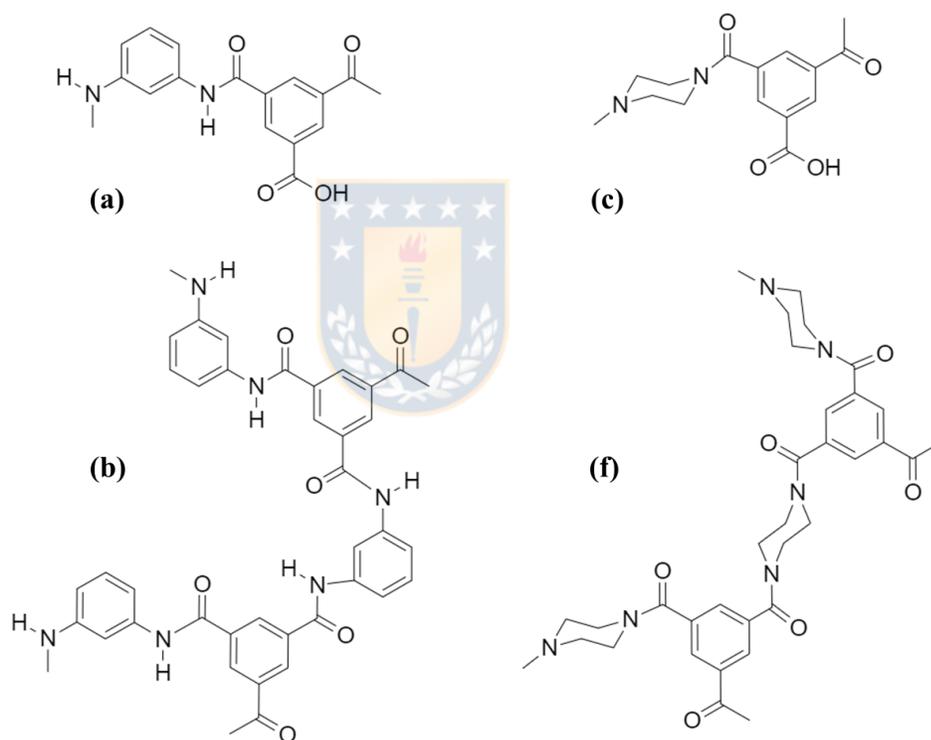
En la presente investigación dos membranas comerciales NF de TFC son utilizadas para el tratamiento del drenaje ácido de minas. Las membranas producidas por Dow de Filmtec son de poliamidas desarrolladas y patentadas por Cadotte [35, 36]; la membrana NF270, una poliamida proveniente de una mezcla aromática-alifática y la NF90, una membrana completamente aromática. Ambas membranas son producidas mediante la reacción del TMC y con la correspondiente diamina: MPD para la membrana completamente aromática y piperazina (dietilendiamina) para la membrana alifática. Las características de las membranas y ciertas

indicaciones descritas por los fabricantes se muestran en la Tabla II-2. La Fig. II-8 muestra las unidades constitutivas y la estructura reticulada de ambas membranas.

**Tabla II-2. Características de las membranas utilizadas [29, 37, 38]**

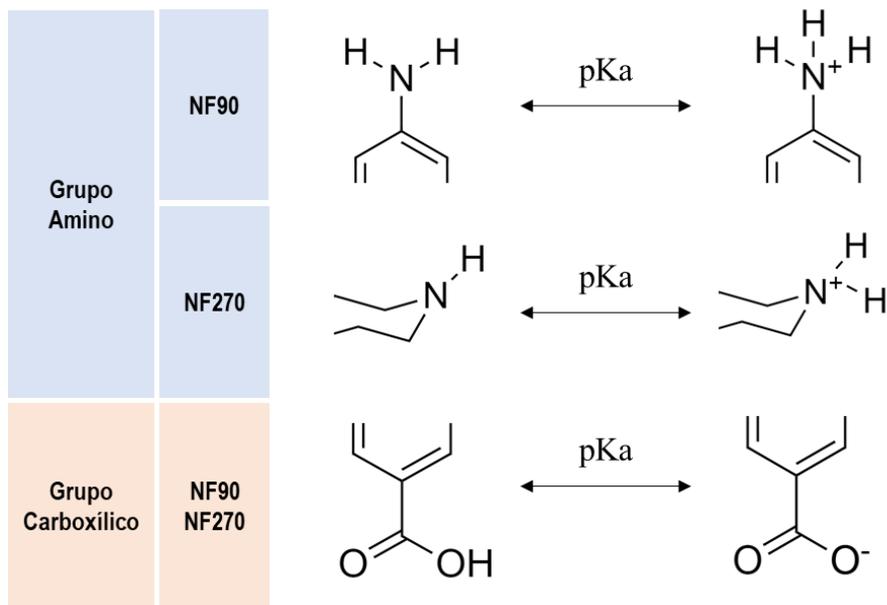
Nombre de la membrana	Material	T <sub>máx</sub> (°C)	P <sub>máx</sub> (bar)	Rango pH	Cut-off (g/mol)
NF 270 – 2540	PA TFC	45	41	3 – 10	200 – 300
NF 90 – 2540	PAA TFC	45	41	3 – 10	200

PA: Poliamida, TFC: Compósito de capa delgada, PAA: Polipiperazina amida



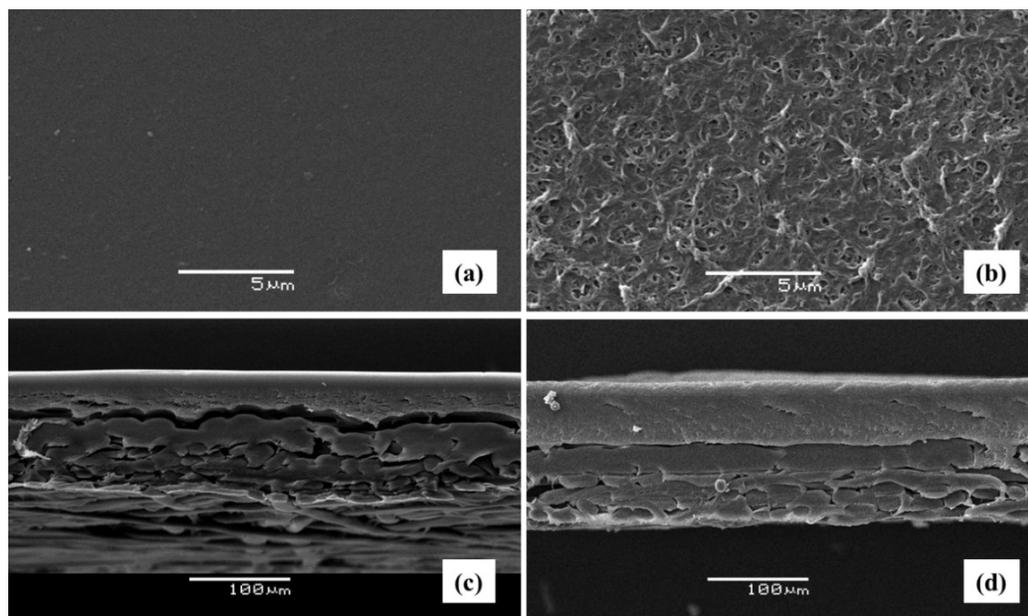
**Fig. II-8. Estructura química lineal y reticulada de las membranas NF270 (a y b) y NF90 (c y d) (modificada de [39]).**

Como puede observarse en la Fig. II-8, ambas membranas no poseen grupos permanentemente cargados. Sin embargo, tanto los grupos finales amino y carboxílico, son los responsables de la carga eléctrica de la membrana cuando adquieren contacto con alguna solución. Fernandez et al. [39], presentó los cambios introducidos de los grupos funcionales de ambas membranas, que se muestran en la Fig. II-9.



**Fig. II-9. Interacciones de carga para los grupos funcionales de ambas membranas de NF (modificado de [39])**

Ambas membranas poseen una capa intermedia de polisulfona y un soporte mecánico de poliéster. La capa intermedia polimérica posee un espesor cercano de 40  $\mu\text{m}$ , mientras que el soporte de poliéster es cercano a 120  $\mu\text{m}$ . Imágenes de la estructura de la superficie y un corte transversal de ambas membranas se muestran en la Fig. II-10 , obtenidas a partir de un análisis SEM realizadas en la presente investigación.



**Fig. II-10. Imágenes SEM (a) y (b) de la superficie de la membrana para las membranas NF270 y NF90, respectivamente, e imágenes SEM (c) y (d) de corte transversal para las membranas NF270 y NF90, respectivamente.**

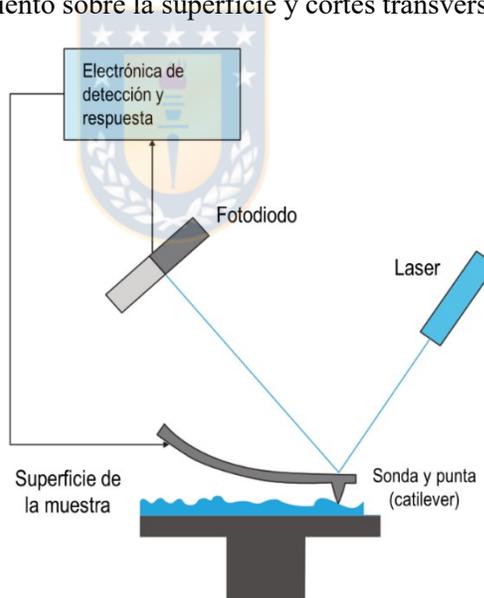
#### 2.1.4 Caracterización de las membranas de nanofiltración

La caracterización de una membrana de NF es crucial para seleccionar adecuadamente el tipo de aplicación. Identificar las propiedades responsables del rechazo de especies, la eficiencia y la capacidad son los parámetros más comunes investigados actualmente. Sin embargo, una caracterización más integral al uso de las membranas de nanofiltración debe incluir también estrategias del uso correcto de las membranas según la naturaleza del efluente. Una caracterización integral al uso de procesos de separación con membranas mediante presión debe incluir: (1) parámetros estructurales de la membrana (rugosidad, carácter hidrofóbico, carga superficial, distribución de porosidad y material polimérico); (2) caracterización fisicoquímica de la solución de alimentación (composición física, especiación química, carga de iones, concentración, pH, temperatura e interacción de soluto-membrana); y (3) tipo de operación y diseño del tratamiento (carga continua, batch o semi-batch, presión de operación, velocidad de alimentación, pretratamiento y postratamiento, estrategias de mezclado y configuración de corrientes).

En lo que respecta a la membranas, una variedad de métodos de caracterización puede utilizarse para determinar la morfología y la estructura química de las TFC formadas por polimerización interfacial, incluyendo la microscopía de fuerza iónica (AFM), microscopía electrónica de barrido

(SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos (XPS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), hidrofobicidad y potencial electrocinético (zeta potencial).

AFM, es una técnica relativamente nueva de caracterización que permite analizar las características morfológicas de la superficie de las membranas, desde un tamaño de micrones a un tamaño de nivel atómico. Un esquema simple del funcionamiento de un equipo de AFM se muestra en la Fig. II-11. Las mediciones mediante AFM permiten cuantificar la distribución de poros, el espesor, la morfología de la superficie, fuerzas de adhesión, determinar el grado de ensuciamiento producido en la membrana o el grado de modificación de una membrana. SEM es utilizado para obtener imágenes mediante radiación de una muestra con un rayo de electrones. Las muestras, a diferencia de la técnica AFM, deben prepararse para ser conductoras de electricidad y, por lo tanto, puede que la estructura de la membrana se modifique. Sin embargo, es ampliamente utilizado para realizar análisis de ensuciamiento sobre la superficie y cortes transversales de la membrana.

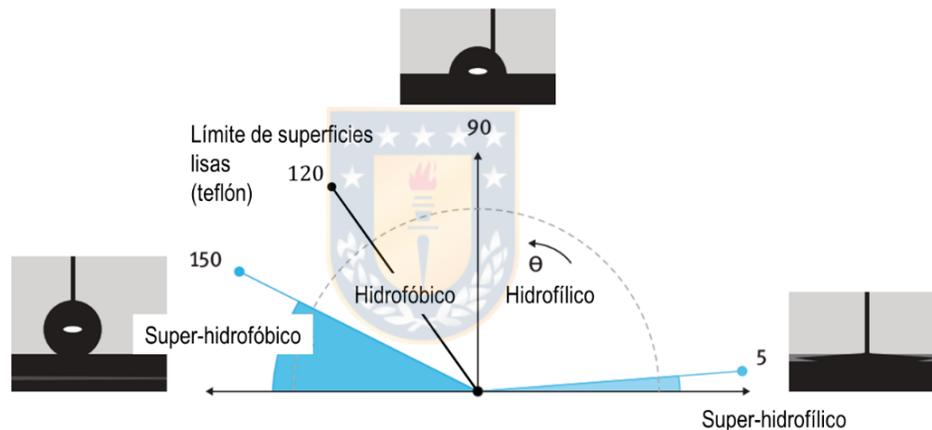


**Fig. II-11. Esquema simplificado de un equipo AFM que muestra el cantiléver y tip (sonda y punta) en contacto con la muestra. La sonda o cantiléver es capaz de registrar continuamente la topografía de la muestra mediante la punta de forma piramidal (modificado de [40]).**

La estructura química de la membrana puede ser determinada mediante técnicas como el ATR-FTIR, para reconocer los grupos funcionales de la capa activa de la membrana. A partir de este

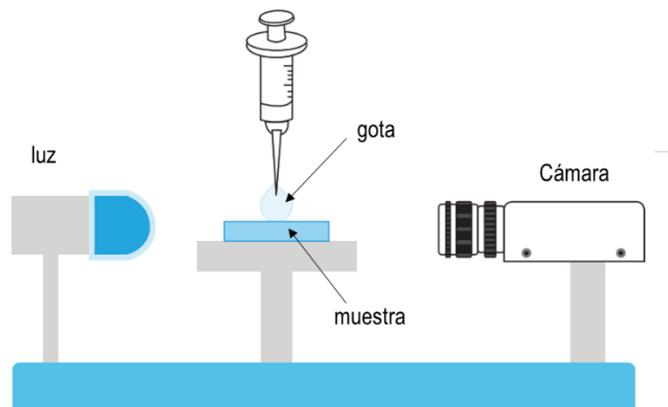
análisis, se puede determinar si los grupos funcionales han sido modificados de la estructura original de la membrana.

El grado de hidrofobicidad o hidrofiliadad es uno de los parámetros más utilizados para determinar el grado de humectación de la membrana y su tendencia al ensuciamiento, estabilidad química y mecánica. Una representación del grado de hidrofobicidad o hidrofiliadad en una muestra se observa en la Fig. II-12. Membranas de carácter más hidrofílica, generalmente, poseen mayores grupos funcionales en la superficie de la capa activa que pueden disociarse fácilmente, interactuar con el agua fácilmente y causar una permeación más alta [41, 42]. En el caso de membranas hidrofóbicas, la estructura es químicamente y mecánicamente más estable, sin embargo, en ciertos casos tienden a generar mayor ensuciamiento [43].



**Fig. II-12. Representación del ángulo de contacto ( $\theta$ ) para todo el rango de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Una representación de las condiciones hidrofílicas ( $0^\circ$ - $70^\circ/90^\circ$ ), hidrofóbico ( $70^\circ/90^\circ$ - $180^\circ$ ), super-hidrofílico ( $0^\circ$ - $5^\circ$ ) y super-hidrofóbico ( $150^\circ$ - $180^\circ$ ) son indicadas en la figura con imágenes de gotas con  $\theta = 2^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $170^\circ$  (modificada de [40]).**

La técnica más común para medir los ángulos de contacto es la medición directa del ángulo tangente en el punto de contacto trifásico de una gota sésil dispuesta sobre el sólido. Generalmente, el ángulo de contacto se mide mediante un dispositivo llamado goniómetro. Mediante una cámara de alta resolución, un soporte horizontal para la muestra y una fuente de luz es posible medir el ángulo de contacto que se genera entre el contacto de un fluido, generalmente agua, y la superficie (Fig. II-13).



**Fig. II-13. Esquema simplificado de un goniómetro (modificada de [40]).**

La carga superficial de las membranas de NF se ha vuelto un importante parámetro fisicoquímico que permite determinar el mecanismo del rechazo de especies y la tendencia al ensuciamiento que puede provocarse en la superficie. Una completa descripción se realizará en la siguiente subsección.

Una caracterización morfológica y química de las membranas se ha vuelto un método más común en las investigaciones para aumentar la efectividad de los procesos de separación. En contraste con otras técnicas de separación con membranas, la NF es un sistema que dependerá fuertemente de las condiciones fisicoquímicas del efluente a tratar. Por ejemplo, Tu et al. [28] tuvieron como objetivo eliminar el boro utilizando cambios de pH en presencia de diferentes sales con dos membranas de NF. Los resultados revelaron que existe una fuerte dependencia entre el pH de la alimentación, la presencia de sales mono y divalentes en función del rechazo de boro. A pH 10, un incremento de la fuerza iónica causó un aumento considerable en el rechazo de boro para las membranas NF. Mediante un estudio de especiación química, los autores concluyeron que la presencia de borato en la solución de alimentación en condiciones básicas facilitó el rechazo de boro, mientras que la presencia de sales mono y divalantes utilizados para incrementar la fuerza iónica, modificaron la capacidad de interacción electrostática entre la superficie de la membrana y el boro.

En resumen, la caracterización de una membrana de NF revelará preliminarmente el comportamiento del rechazo de especies, sin embargo, en ciertos casos la caracterización debe ser realizada en similares condiciones al efluente a tratar, dada la fuerte influencia que posee la interacción de especies con la membrana.

### 2.1.5 Carga superficial, mecanismos de separación y transporte de especies

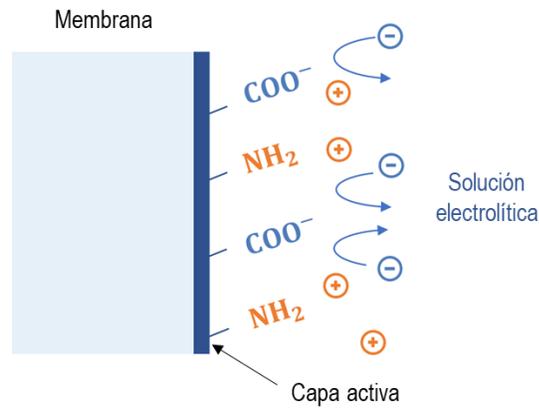
La carga superficial que poseen las membranas de NF es un parámetro importante a considerar debido a la naturaleza de su estructura. Entender el comportamiento de la carga superficial es esencial para comprender la eficiencia de la separación en cualquier tipo de proceso.

La transferencia de masa en las membranas de nanofiltración (NF), se define como un régimen de transición entre los mecanismos de separación de la osmosis inversa (RO) y la ultrafiltración (UF), es decir, poseen una combinación entre el transporte difusivo y convectivo, pero además posee un transporte por electromigración, debido a diferentes condiciones estructurales y fenomenológicas asociadas a su separación.

### 2.1.6 Carga superficial de la membrana

Cuando una membrana de NF está en contacto con una solución electrolítica, la superficie polimérica adquiere una carga eléctrica a través de una serie de mecanismos [44]. Los mecanismos que se incluyen son: (1) disociación de los grupos funcionales de la membrana; (2) adsorción de iones desde la solución de alimentación; y (3) adsorción de polielectrolitos, surfactantes y macromoléculas cargadas.

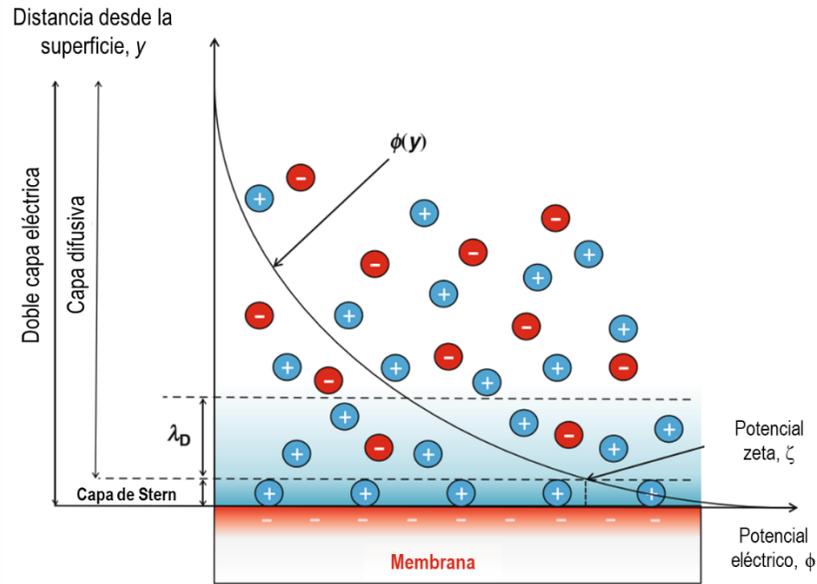
La capa activa superficial de las membranas de NF posee grupos funcionales que son fácilmente ionizables. Entre los grupos funcionales orgánicos más comunes se encuentran las aminas ( $R - NH_3^+$ ), ácidos carboxílicos ( $R - COO^-$ ) y sulfónicos ( $R - SO_3^-$ ). Cada grupo contribuye a una carga específica en la membrana. El rechazo electrostático de los iones, principalmente divalentes, debido a los grupos disociados en la capa activa de la membrana se presenta en la Fig. II-14. Los grupos carboxílicos causan una carga negativa en la membrana, condición que poseen generalmente las membranas de NF, producen un rechazo electrostático de cargas negativas de la solución electrolítica de alimentación.



**Fig. II-14. Representación de la superficie de carga de una membrana de NF e hipotético rechazo electrostático de los iones.**

Por lo tanto, si la carga superficial de la capa activa de la membrana es dependiente del grado de ionización, el pH de la solución de alimentación será fundamentalmente importante en el rechazo de especies cargadas.

Por consiguiente, el contacto con una solución acuosa provocará que la membrana adquiera una carga superficial que causa inevitablemente una atracción de contra-iones hacia la superficie, fenómeno conocido como la doble capa electroquímica. El modelo de doble capa eléctrica (EDL) distingue entre una capa inmóvil estacionaria y una capa difusa móvil de contra-iones que compensan la carga de la superficie (Fig. II-15). Esto llamado el modelo de Stern de la EDL puede extenderse mediante una subestructura de capa estacionaria, es decir, los planos de Helmholtz interno y externo [45]. Como se puede observar en la Fig. II-15, la carga superficial causa un potencial superficial, que decae con el incremento de la distancia desde la superficie del sólido.



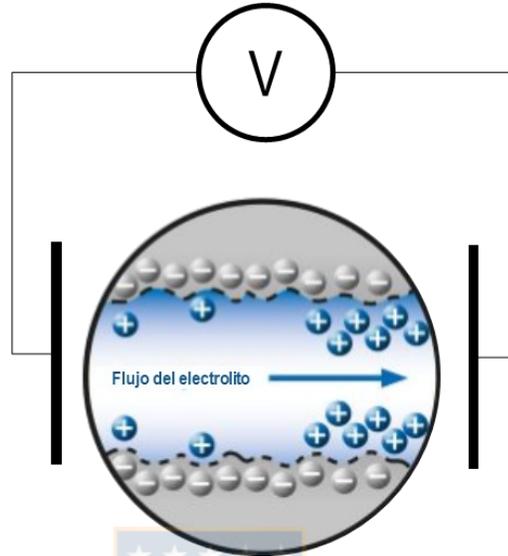
**Fig. II-15. Esquema de la estructura de la doble capa eléctrica causada por la densidad de carga de la superficie de la membrana. Se ilustra también la dependencia entre el potencial eléctrico ( $\phi$ ) con la distancia desde la superficie (modificada de [46]).**

El potencial zeta ( $\zeta$ ), que es el potencial en la interfase entre la capa de Stern y la capa difusa, se puede estimar mediante microelectroforesis, electroósmosis o mediciones de potencial de transmisión (streaming potential) [47]. La densidad de carga de la capa difusa es posible calcular a partir de mediciones de potencial zeta utilizando la ecuación de Gouy-Chapman [45, 48, 49]:

$$\sigma_d = \sqrt{2 \varepsilon_0 \varepsilon_b D_w k_b T \sum_i C_i N_A \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \zeta}{k_b T}\right) - 1 \right]} \quad \text{(II-3)}$$

donde  $z_i$  y  $C_i$  son la valencia y la concentración de las especies iónica  $i$ ,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\varepsilon_b$  es la constante dieléctrica del agua,  $D_w$  es el coeficiente de difusión del agua,  $k_b$  es la constante de Boltzmann,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $e$  es la carga eléctrica y  $T$  es la temperatura. El método más utilizado para medir el potencial zeta en membranas es mediante la utilización de un potencial de transmisión o streaming potential. Un esquema simple del funcionamiento de un equipo que mide potencial zeta se observa en la Fig. II-16. Cuando una solución electrolítica es forzada a pasar, mediante una cierta presión hidráulica, a través de un material poroso, un estrecho canal o bajo capilaridad, se genera el potencial de transmisión que se traduce en una diferencia de potencial. El potencial de transmisión depende de las constantes que caracterizan el comportamiento macroscópico de la solución y las interacción microscópicas de la

solución con la superficie: la viscosidad de la solución, las difusividades iónicas, la constante dieléctrica, la densidad de carga y el radio hidrodinámico de los iones [50].



**Fig. II-16.** Esquema de la medición del potencial zeta en equilibrio con el potencial de corriente (dirección del flujo) y la corriente de retorno (alta impedancia electrónica del circuito) [45].

En cualquier caso, que se produzca una diferencia de potencial, existe una acumulación de contra-iones agua abajo que generan un potencial de transmisión, a través del capilar, que causa una corriente de conducción en dirección inversa. Esto produce una oposición a la transferencia mecánica de carga, causando una inversión de flujo por difusión de iones y flujo electroosmótico. La transferencia de cargas debido a este proceso se le denomina corriente de pérdida y cuando se alcanza una condición de equilibrio, la corriente de flujo cancela la corriente de pérdida y la diferencia de potencial es medida por el equipo [50]. El potencial de corriente puede ser calculado experimentalmente graficando la diferencia de voltaje producida a través de la membrana (a lo largo de la superficie) con respecto a un rango de presión, obteniendo una relación lineal. El gradiente que posee el mejor ajuste lineal, es usado para calcular el potencial zeta usando la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski [45]:

$$\zeta = \frac{\Delta E}{\Delta P} \frac{\eta}{\varepsilon_b \times \varepsilon_0} \cdot \kappa_{es} \cdot R_{cell} \quad \text{(II-4)}$$

donde  $\Delta E/\Delta P$  es la razón de la diferencia de potencial con la presión,  $\epsilon_b \times \epsilon_0$  es el coeficiente dieléctrico de la solución,  $\kappa_{es}$  es la conductividad del electrolito y  $R_{cell}$  es la resistencia dentro del canal de corriente.

Con los resultados del potencial zeta, es posible calcular la densidad de carga efectiva de la membrana con la Ec. (II-3), la cual supone que la densidad de carga electrocinética en el plano de Stern es cercana a la densidad de carga efectiva de la superficie de la membrana. Posteriormente, la densidad de carga puede ser convertida en unidades de concentración, considerando que la carga superficial de la membrana se distribuye uniformemente en el volumen vacío de un poro cilíndrico [48, 49]:

$$X_M = \frac{2 \sigma_d}{r_p F} \quad \text{(II-5)}$$

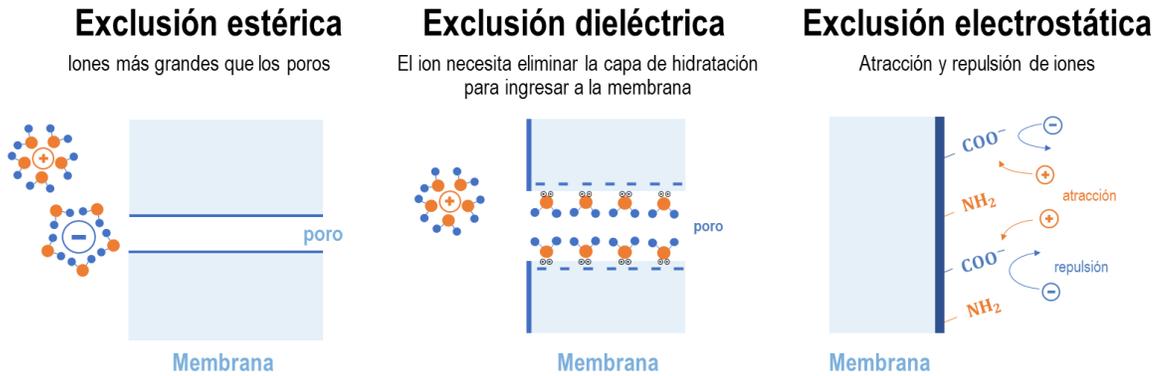
donde  $r_p$  es el radio del poro de la membrana.

La carga de las membranas de NF es afectada por varios parámetros como el tipo de sal, tipo interacción sal-membrana, pH, tipo de material polimérico, tipo de solvente, el tamaño de los iones, rugosidad, conductividad, tiempo de medición, fuerza iónica, temperatura y la concentración de la solución. En literatura es posible encontrar trabajos de investigación que se enfocan principalmente en comprender el efecto de la interacción de iones con la membrana, su dependencia con el pH, la concentración y como éstos afectan al rendimiento de repulsión electrostática que se genera en la membrana [30, 41, 48, 51-57].

### 2.1.7 Mecanismos de rechazo de especies

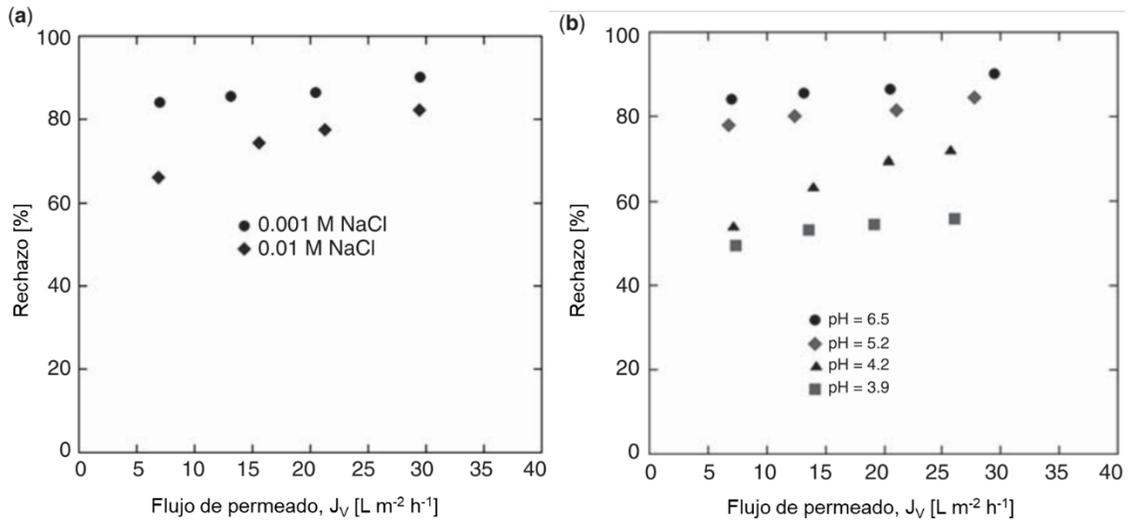
Los mecanismos de rechazo de especies en las membranas de NF son la exclusión estérica (basado en la exclusión del tamaño de los iones), exclusión electrostática (repulsión o atracción debido a la carga superficial que posee la membrana) y la exclusión dieléctrica (atribuido a la diferencia entre las constantes dieléctricas del seno de la solución acuosa y el poro del material polimérico asociados a al momento dipolar del agua) [58]. Una representación de los tres mecanismos de exclusión de las membranas de nanofiltración se puede observar en la Fig. II-17. Comparando los efectos de exclusión estérica o impedimento estérico, que puede estimarse por el tamaño de un ion en relación al tamaño efectivo del poro de la membrana, el rechazo de iones que se genera por efecto electrostáticos es más complicado de analizar. Esto es debido a que la carga superficial que adquiere la membrana está en función del pH y el tipo y la concentración de iones que existen en

la alimentación. Adicionalmente, el coeficiente de repartición entre la solución de alimentación y la membrana también influye en otros iones en solución.



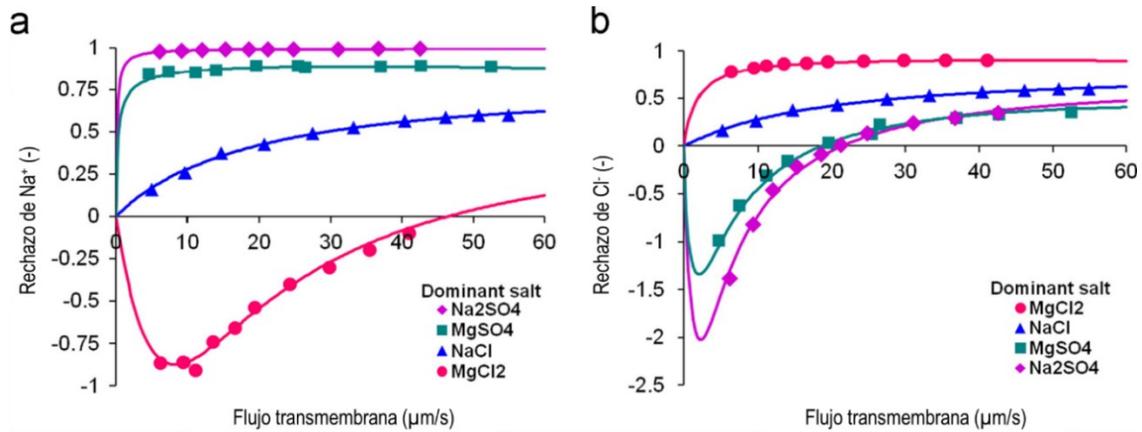
**Fig. II-17. Representación esquemática de los mecanismos de exclusión en la nanofiltración.**

Por ejemplo, para una solución de NaCl a un pH fijo, el rechazo depende principal de efectos como el tamaño efectivo del poro, la relación carga densidad con la concentración de la sal y la densidad de flujo de permeado o presión de operación [32, 59, 60]. Generalmente, el rechazo de iones se incrementa cuando aumenta el tamaño de los iones o decrece el radio efectivo del poro (exclusión estérica), se incrementa el valor de la valencia del ion (exclusión de Donnan), decrece la concentración de la sal a una carga superficial fija o se incrementa el flujo de permeado (Fig. II-18). Cuando se incrementa la concentración, más sitios cargados en la superficie serán ocupados por los contra-iones causando un apantallamiento o polarización de la membrana que disminuye el efecto de las fuerzas repulsivas que generaba la membrana a los co-iones de la solución. Por lo tanto, el transporte de la sal es menos obstaculizado y el rechazo disminuye. El pH influye directamente en la carga superficial de la membrana debido a la desionización de los grupos funcionales que se encuentran en la capa activa. El efecto puede variar en cada membrana, pero generalmente, un incremento en el valor del pH provoca una carga más negativa en la membrana y, por lo tanto, el rechazo de co-iones aumentará (Fig. II-18). Sin embargo, el tipo de sal de la alimentación también modificará el rendimiento de la membrana en la separación de especies.



**Fig. II-18. Rechazo de NaCl con una membrana de NF para soluciones de NaCl en función del flujo de permeado con respecto a (a) concentración y (b) pH de alimentación (0.001 M NaCl) [32].**

Para soluciones que poseen más compuestos, es decir casos que son de aplicaciones reales, el rechazo individual posee una fenomenología más compleja y en algunas ocasiones, no es posible comprender completamente el comportamiento del rechazo. El del tipo de interacción que tenga la membrana con los co-iones y contra-iones es diversa, si la solución de alimentación posee complejos cargados o no, las condiciones de neutralidad en ambos lados de la membrana, sobresaturación en la vecindad de la membrana, la concentración de cada sal u otros fenómenos involucrados. Pagès et al. [61], investigaron el comportamiento que poseen ciertas sales (NaCl,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaSO_4$ ) con trazas de iones ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ). Los resultados demostraron que en rechazo de iones monovalentes predomina un efecto controlado por el campo eléctrico generado por la interacción con la membrana y no por un efecto estérico. El comportamiento del rechazo (alto o bajo) del ion traza fue fuertemente dependiente del tipo de sal dominante o de mayor concentración. La permeabilidad de los contra-iones y co-iones de la sal dominante afectaba el rechazo del ion traza debido a efecto de neutralidad o Donnan. En algunos casos, el rechazo de iones trazas fueron negativos para compensar la permeabilidad de ciertos iones (Fig. II-19).



**Fig. II-19. Rechazos observados de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  a una velocidad de flujo cruzado de 1 m/s. Las líneas sólidas corresponden al modelo solution-diffusion-film model (SDFM) (modificado de [62])**

Como resultado de los mecanismos de separación mencionados anteriormente, las membranas de NF que poseen poros pequeños cercanos a 1 nm y una baja densidad de carga superficial muestran un rechazo limitado de iones monovalentes en comparación con iones multivalentes. Si bien, pareciera una desventaja importante que limita el rendimiento y, posiblemente, disminuye el rango de aplicación a la NF, el tratamiento puede desarrollarse a bajas presiones de operación, alta selectividad preferencial de iones en función del tamaño y valencia, en comparación a los procesos tradicionales de RO. Una baja presión operación significa aplicaciones de bajo requerimiento energético que, en aplicaciones reales de plantas de procesos de separación con membrana para la desalación de agua de mar, disminuye notablemente el costo del agua producto si se considera que el costo de energía representa entre el 60 a 65% del costo total de la operación [63, 64].

Un aspecto importante que posee la separación por NF es el efecto Donnan que se explicará en mayor detalle en la siguiente sección.

En lo que respecta a la exclusión de dieléctrica, Bowen y Welfoot [65], introdujeron un coeficiente de partición que permite cuantificar el efecto dieléctrico de las membranas de NF al modelo extendido de Nerst-Planck. Esta exclusión es atribuida a la diferencia entre las constantes dieléctricas entre el seno de la solución de la alimentación y los poros de la membrana o el cambio de la constante dieléctrica del solvente con el solvente en un estado confinado dentro de los poros. Este fenómeno se genera por la orientación de las moléculas del agua dentro del poro que causan una disminución de la constante dieléctrica, dificultando el libre paso de un soluto cargado. En un

principio, la exclusión de dieléctrica era confundida con la exclusión de Donnan debido al rechazo generado por repulsión eléctrica, sin embargo, el mecanismo que se genera es más amplio porque una membrana puede tener o no una carga fija en función del pH y producir el rechazo electrostático [61]. Por lo tanto, la exclusión dieléctrica protege la penetración de los iones dentro de los poros y su contribución al rechazo de especies es esencialmente dependiente de parámetros como la geometría del poro y el tipo de electrolito de la alimentación.

### 2.1.7.1 Efecto Donnan

El principio de exclusión de Donnan es uno de los mecanismos de transporte que se genera principalmente cuando la superficie de la membrana está cargada. Se reconocen a los iones que poseen la misma carga de la membrana como co-iones y a los de carga contraria contra-iones. Por lo tanto, el rechazo electrostático se genera principalmente por el efecto de repulsión eléctrica entre los co-iones y la carga de la superficie de la membrana. Ahora, dado que el transporte se produce en la dirección de producir el equilibrio de cargas entre las dos fases separadas por la membrana, es importante conocer en detalle el mecanismo en el cual ocurre el equilibrio, especialmente en el caso de las membranas de NF donde el transporte es más complejo.

La relación del equilibrio de Donnan es derivada de la termodinámica, a partir de estudios que realiza Donnan [66] para separar con un membrana semi-permeable dos soluciones salinas con diferente concentración y composición. Para establecer la relación entre ambas soluciones, se establece que el potencial químico ( $\mu_i$ ) para la especie  $i$ , bajo condiciones de equilibrio, se define igual en cada fase presente como:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{II-6})$$

donde,  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico estándar de la especie  $i$  y  $a_i$  es el coeficiente de actividad de la especie  $i$ . Sin embargo, el potencial eléctrico también puede ser considerado cuando la especie química es un ión, por lo tanto, el potencial electroquímico ( $\bar{\mu}_i$ ), debe ser usado para describir el equilibrio:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \varphi \quad (\text{II-7})$$

donde  $z_i$  es la carga del ión y  $\varphi$  es el potencial eléctrico. Cuando dos líquidos, fase I y fase II, están en equilibrio con la membrana, hay equilibrio entre las dos fases líquidas, y el potencial electroquímico para cualquier especie  $i$  en las dos fases puede ser descrita como:

$$\bar{\mu}_1^I = \bar{\mu}_1^{II} \quad (\text{II-8})$$

$$RT \ln a_i^I + z_i F \varphi^I = RT \ln a_i^{II} + z_i F \varphi^{II} \quad (\text{II-9})$$

Se observa que el término  $\mu_i^\circ$  se cancela debido a que el estado estándar en ambas fases posee el mismo valor. Ahora, los co-iones no pueden moverse libremente a través de la membrana que separa las dos fases líquidas, por lo tanto, no existe una razón para que las concentraciones cambien. Siempre que las concentraciones de sal en ambos lados de la membrana difieran, existe una diferencia de potencial a través de la membrana causada por una diferencia de concentración. La diferencia de potencial se denomina potencial de Donnan ( $\Delta\varphi$ ), y se describe reordenando la Ec. (II-9):

$$\Delta\varphi = \varphi^{II} - \varphi^I = \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i^I - a_i^{II}) = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_i^I}{a_i^{II}}\right)^{\frac{1}{z_i}} \quad (\text{II-10})$$

Utilizando como ejemplo NaCl, los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en ambas fases serán:

$$\bar{\mu}_{\text{Na}}^I - \bar{\mu}_{\text{Na}}^{II} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{Na}}^I}{a_{\text{Na}}^{II}}\right)^{\frac{1}{z_{\text{Na}}}} = \Delta\varphi \quad (\text{II-11})$$

$$\bar{\mu}_{\text{Cl}}^I - \bar{\mu}_{\text{Cl}}^{II} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{Cl}}^I}{a_{\text{Cl}}^{II}}\right)^{\frac{1}{z_{\text{Cl}}}} = \Delta\varphi \quad (\text{II-12})$$

A partir de lo anterior, podemos obtener la siguiente relación:

$$\ln\left(\frac{a_{\text{Na}}^I}{a_{\text{Na}}^{II}}\right)^{\frac{1}{z_{\text{Na}}}} = \ln\left(\frac{a_{\text{Cl}}^I}{a_{\text{Cl}}^{II}}\right)^{\frac{1}{z_{\text{Cl}}}} \quad (\text{II-13})$$

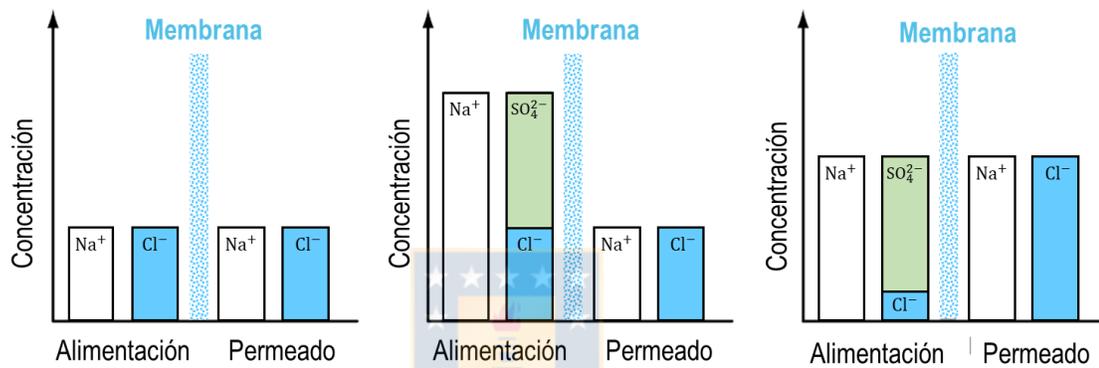
Para concentraciones bajas, consideramos soluciones ideales diluidas:

$$x_i \rightarrow 0 \wedge \gamma_i \rightarrow 1 \quad a_i = \gamma_i \cdot x_i \rightarrow x_i \quad (\text{II-14})$$

Con bajas fracciones molares, la fracción molar y la concentración son proporcionales uno con el otro. Reemplazando las condiciones de la Ec. (II-14) y las cargas de los iones en la ecuación (II-13), se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{C_{\text{Na}}^I}{C_{\text{Na}}^{II}} = \frac{C_{\text{Cl}}^{II}}{C_{\text{Cl}}^I} \quad (\text{II-15})$$

Ahora, si suponemos que existe un alto rechazo de  $\text{SO}_4^{2-}$ , cuando a la solución de  $\text{NaCl}$  se le agrega una solución de  $\text{NaSO}_4$ , la migración de iones  $\text{Na}^+$  hacia la fase II debe compensar la concentración de cationes de la fase I y, así mismo, iones  $\text{Cl}^-$  deben permear a través de la membrana para conseguir la neutralidad en la fase II (causado por los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  retenidos en la fase I y por la migración de iones  $\text{Na}^+$ ). En el caso de los iones  $\text{Cl}^-$ , el rechazo será negativo debido al incremento de la concentración en la fase II. Este fenómeno es llamado efecto bomba o efecto Donnan y un esquema de lo descrito anteriormente, se observa en la Fig. II-20.



**Fig. II-20. Representación esquemática del desarrollo del equilibrio de Donnan (modificado de [30]).**

Con una membrana que posee una carga superficial, la atracción y repulsión de iones generarán una diferencia de concentración entre el seno de la solución de la alimentación y la superficie. Esto provocará una diferencia de presión osmótica que se compensa con una diferencia de potencial, logrando el equilibrio termodinámico entre ambas fases. Utilizando las Eqs. (II-7) al (II-9) para una especie  $i$ , se puede describir el potencial entre la membrana/alimentación:

$$\Delta\varphi_D = \varphi_M - \varphi_F = \frac{R}{z_i} \frac{T}{F} \ln\left(\frac{c_{iF}}{c_{iM}}\right) \quad (\text{II-16})$$

donde  $c_{iM}$  y  $c_{iF}$  son las concentraciones de ion  $i$  en la membrana y la alimentación, respectivamente,  $\Delta\varphi$ ,  $\varphi_M$  y  $\varphi_F$  son la diferencia de potencial de Donnan (membrana/alimentación), potencial de la membrana y potencial de la alimentación, respectivamente. Reordenando los términos de la Ec. (II-16) y para condiciones no-ideales:

$$\frac{\gamma_{iF} c_{iF}}{\gamma_{iM} c_{iM}} = \exp\left(\frac{-z_i F}{R T} \cdot \Delta\varphi_D\right) \quad (\text{II-17})$$

donde  $\gamma_i$  representa el coeficiente de actividad, que puede ser calculado a partir del modelo de Davies, que relaciona el coeficiente de actividad con la fuerza iónica ( $I$ ) a través de una relación semi-empírica [67]:

$$\ln(\gamma_i) = -A z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right) \quad (\text{II-18})$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 c_{iF} \quad (\text{II-19})$$

$$A = \frac{\sqrt{2 \pi N_A}}{\ln(10)} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II-20})$$

Algunas modificaciones a la relación del efecto de exclusión de Donnan han sido incorporadas para obtener una descripción más adecuada al transporte de masa dentro de membrana que son posibles encontrarlas en investigaciones de modelación matemática en relación a cuantificar los mecanismos de separación de la NF.

### 2.1.8 Mecanismo de transporte de iones

La nanofiltración (NF) es una tecnología de separación con membranas mediante presión con características que se encuentran entre la ultrafiltración (UF) y la ósmosis inversa (RO). Su mecanismo de transporte de iones se basa en una combinación entre el transporte convectivo (UF) y difusivo (RO) en conjunto con transporte electromigrativo, basado en las propiedades de carga superficial mencionadas anteriormente.

El transporte convectivo es asociado al paso del agua a través de la membrana debido a la diferencia de presión que existe entre la alimentación y el agua de permeado que se encuentra en el sistema. El gradiente de concentración en la membrana, se alcanza por el rechazo producido por la separación, lo que conduce al transporte difusivo. Por último, el gradiente de potencial que se produce en la interfase de la membrana conduce la generación del transporte electromigrativo. El potencial de Donnan en la interfase de la membrana para la alimentación y en el permeado, determina la distribución de la concentración en cada zona y así el rechazo de especies. La diferencia de presión ejercida en la membrana cargada induce un flujo convectivo en los poros, de un fluido que necesariamente se carga (para contrarrestar la carga de la membrana), que conduce una corriente eléctrica convectiva transitoria debido a la diferencia de especies cargadas entre la alimentación y permeado. Por lo tanto, una vez conseguido el estado estacionario, se produce una

diferencia de potencial a través de la membrana. La diferencia de potencial producida inhibe la acumulación de cargas al retardar el transporte de contra-iones y mejorando el transporte de co-iones de modo que la corriente eléctrica neta es cero. La difusión es también responsable del potencial eléctrico difusivo debido al paso de especies iones a través de la estructura del material polimérico.

Finalmente, los tres tipos de mecanismos son importantes en el transporte de iones y poseen una dependencia con los tipos de especies presentes y los parámetros operacionales del sistema. La Fig. II-21 representa en forma esquemática el perfil de concentración de iones en diferentes etapas. En la primera etapa, el soluto es transportado desde el seno de la solución hasta la interfase membrana-alimentación en forma convectiva, a través de una delgada película ( $\delta$ ). Debido a la interacción que tiene algunos iones con la carga de la membrana, algunos solutos pueden ser rechazados provocando un aumento de la concentración en la superficie (efecto de la doble capa eléctrica). El incremento de especies en la superficie podría provocar un efecto contradifusivo hacia el seno de la alimentación. En la segunda etapa, la interfase membrana-alimentación se produce el equilibrio electroquímico, ocurriendo la transferencia de masa dentro de la membrana en forma difusiva, convectiva y electromigrativa sobre la capa activa del polímero. Los efectos del soporte de la membrana sobre la concentración del permeado no son considerados debido a la alta porosidad y la baja resistencia al flujo. Finalmente, el transporte convectivo de las especies se produce en la salida del poro-membrana hacia el seno de la fase receptora o permeado. Dependiendo de las condiciones de operación de la separación y la carga superficial de la membrana, se produce la diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta\varphi$ ) sobre la membrana.

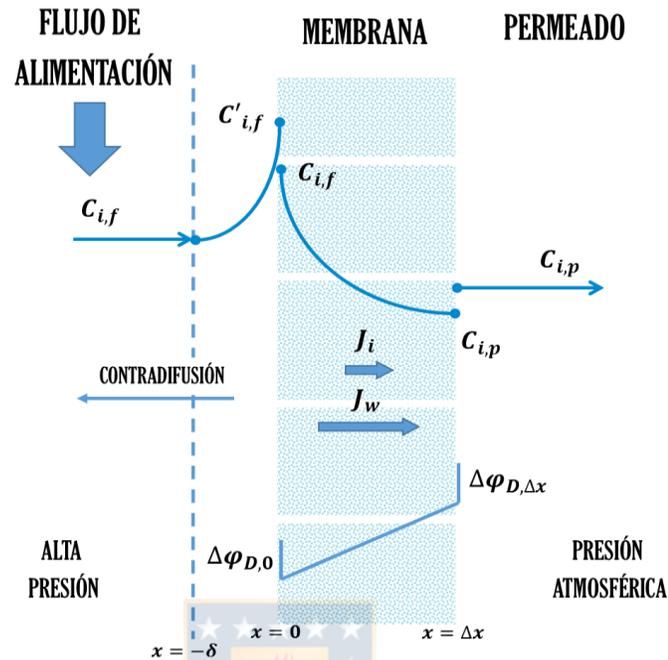


Fig. II-21. Perfil de concentración en una membrana de nanofiltración.

Los múltiples fenómenos físicos de la separación, incluyendo el ensuciamiento, formación de biofouling o incrustaciones inorgánicas y la concentración por polarización, hacen que la modelación del proceso no sea trivial. Considerables son los esfuerzos que se han desarrollado para lograr describir el transporte de masa en los sistemas de separación de NF. Los primeros trabajos de modelación fueron desarrollados en base a la termodinámica irreversible [68, 69] y el transporte de masa a través de la membrana porosa cargadas descritas con la ecuación extendida de Nernst-Planck [70-72]. Ciertos grupos de investigación han ampliado el uso de la ecuación extendida de Nernst-Planck para incluir efectos de partición electrostáticos (Donnan), mecanismos dieléctricos y estéricos [57, 58, 60, 73-75]. Otros modelos basados en balances de fuerzas al paso de soluto a través del poro de la membrana (modelo poroso y el modelo poroso superficial) y formas modificadas del modelo de solución-difusión también se han aplicado para describir los sistemas de NF en diferentes tipos de tratamiento [75, 76]. Algunos modelos matemáticos más utilizados en la NF se describen en la siguiente sección.

### 2.1.9 Modelos matemáticos en la nanofiltración y el estado del arte en la aplicación

La fenomenología de separación se debe aclarar en mayor medida, con el fin de obtener los parámetros que conduzcan a una optimización del proceso mediante la utilización de modelos matemáticos. La modelación matemática ha permitido la solución parcial de diferentes problemas asociados al tratamiento de separación con membranas incluyendo la configuración de una planta real, fenomenología y diseño estructural de los módulos de separación.

El diseño e implementación de una planta de tratamiento de agua con membranas comerciales es posible crearla mediante la utilización de diversos programas disponibles por empresas como Hydranautics [77], Osmonics [78] y Koch [79], quienes en conjunto con el grupo de investigación Palmyra, crearon una versión adaptable para cualquier usuario de modo gratuito. Así como Palmyra, Dow Chemical también crea un programa llamado Reverse Osmosis System Analysis” (ROSA) que mediante una interfase de usuario sencilla permite determinar la configuración óptima de las membranas [80]. En modo general, estos programas se basan en cálculos similares a los realizados para la desalinización del agua de mar, con diferentes métodos de introducción de la composición de la alimentación y diseño de la planta, y presentar y evaluar diferentes configuraciones, parámetros, diseño y formatos, pero basados en sus propios módulos. Su predictibilidad es aceptable para algunas industrias, pero su precisión en el rechazo de sales es baja.

En lo que respecta a la modelación del transporte de masa y calor, es posible encontrar una amplia variedad de modelos que permiten describir el transporte de especies a través de la membrana. El presente documento revisará brevemente algunos modelos en forma general para luego destacar en detalle los más utilizados y conocidos en la modelación de la NF.

Uno de los primeros modelos más conocidos es el modelo de flujo en poros (pore-flow), utilizado para describir los principios de la ultrafiltración y el modelo de solución-difusión para la permeación de gas y más tarde para aplicaciones de pervaporación y RO [81]. El modelo de flujo en poros supone que el permeado fluye de manera convectiva a través de los pequeños poros de la membrana por medio de un gradiente de presión, mientras que la concentración del solvente y el soluto se mantienen uniformes dentro de la membrana[82]. Por otro lado, el modelo solución-difusión establece que el permeado difunde a través de la membrana mediante un gradiente de concentración producido entre ambas fases, mientras que se supone que la presión del sistema permanece constante dentro de la membrana [82, 83]. Posteriormente, los modelos se clasificaron

en modelos que son independientes del mecanismo de separación o dependientes. Los modelos basados en la primera categoría fueron los conocidos modelos de no-equilibrio o termodinámicos irreversibles. Uno de los modelos más conocidos es el de Spiegler-Kedem model, considerado por algunos investigadores como un modelo de caja negra [68]. El enfoque de “caja negra” no incluía ninguna característica de separación de la membrana y, por lo tanto, proporcionaba poca información sobre los procesos fisicoquímicos involucrados en los mecanismos de transporte a través de la membrana.

Los modelos puramente físicos o modelos de transporte mecánico, necesitan una diversidad de parámetros como la estructura, propiedades fisicoquímicas de las soluciones e interacciones de los iones con el solvente y la membrana. Se clasifican en dos categorías, Space-Charge (SC) y Teorell-Meyers-Sierens (TMS) [84, 85]. El SC considera una membrana porosa que contiene una distribución radial y axial del potencial eléctrico y concentraciones iónicas a través de los poros. La distribución radial considera la ecuación de Poisson-Boltzmann. En el caso de los iones, se consideran como puntos cargados, transportados con la descripción de la ecuación de Nernst-Planck (ENP) y el flujo volumétrico por Navier-Stokes. Para el modelo TMS, se le considera una simplificación del modelo SC y se utiliza cuando la densidad de carga es razonablemente pequeña y los poros son suficientemente estrechos y por lo tanto aceptables bajo condiciones normales de la NF. El transporte de iones para el modelo, puede ser cuantificado usando las difusividades de los compuestos en los senos de las soluciones [65].

Actualmente, el modelo que adoptan la mayoría de los modelos matemáticos es el uso de la ecuación extendida de Nernst-Planck (ENP) para describir la transferencia de masa en las membranas [70, 73, 75, 86]. Esta ecuación permite describir los tres mecanismos de transferencia de masa: difusión, electromigración y la convección, que son causado por los gradientes de concentración, potencial eléctrico y la presión a través de la membrana.

Probablemente uno de los modelos de NF más utilizados es el “Donnan-steric-pore model” (DSPM) desarrollado por Bowen et al. [87]. La ecuación ENP fue modificada para incluir los efectos de impedimento para la difusión y convección, y se supuso que el coeficiente de partición de equilibrio es debido a los efectos eléctricos (Donnan) y exclusión por tamaño (estérico). La aplicación del modelo para describir la separación de ciertas sales como NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtuvieron un buen ajuste con los datos experimentales en ciertos estudios realizados con diferentes membranas de NF [72, 87]. Sin embargo, la presencia de sales como MgCl<sub>2</sub> o MgSO<sub>4</sub> causaban un cambio en la carga superficial de la membrana (negativo a positivo) debido a efectos

de adsorción de iones en la superficie y la aplicación del modelo DSPM no logró buenos resultados. Posteriormente, el modelo fue evolucionando al incorporar otros parámetros que permitían incluir al DSPM, efectos la carga de la membrana, radio de poro, espesor de la membrana, exclusión dieléctrica, cambios en las propiedades de transporte dentro de los poros, entre algunos. El resultado de la modificación del DSPM demostró aumentar el ajuste con los datos experimentales.

Posteriormente al DSPM, Vezzani y Bandini [86] presentaron el modelo DSPM & DE, una extensión del modelo DSPM que incluye la exclusión dieléctrica. En el modelo se incluye las propiedades estructurales y las propiedades del solvente confinado (poros) y en el seno de la solución, que son responsables de la exclusión dieléctrica. El modelo permitió obtener buenas predicciones del rechazo producido, como por ejemplo, para la desalación del agua de mar con sales que poseen una alta concentración, típicas a las del agua de mar [88].

Finalmente, la evolución del modelo DSPM permitió establecer las bases de otros modelos matemáticos para lograr entender el mecanismo de separación de las membranas de NF. Entre algunos se puede mencionar: SEDE (steric, electric and dielectric exclusión) [89], ENP y equilibrio de Donnan con la teoría de Gouy-Chapman [49], DSPM con el modelo de difusión para la concentración por polarización (CP) [90] o modelos basados en el ensuciamiento orgánico/inorgánico (modelo de capa de gel, presión osmótica, resistencias en serie y formación de queque) [91].

### 2.1.9.1 Modelo de difusión-solución (SDM)

Es parte de un conjunto de modelos semi-empíricos encontrado en diferentes investigaciones para la simulación de plantas de tratamiento de aguas residuales o desalinización del agua de mar utilizando membranas de osmosis inversa. El modelo SDM describe el transporte de agua y soluto en membranas de NF/RO en tres etapas: adsorción, difusión y desorción [92, 93] y posee las siguientes suposiciones: (1) las velocidades de cada lado de la membrana están en equilibrio con el material de la membrana en la interfase, por lo tanto, las velocidades de las etapas de adsorción y desorción son mucho mayores que la difusión; (2) la superficie de la membrana es homogénea y no porosa; (3) no existe un acoplamiento entre el soluto y el agua debido a que tienen diferentes gradientes químicos a través de la membrana; (4) el flujo de soluto es independiente de la presión hidráulica pero dependiente de la concentración; (5) el coeficiente de difusión del agua es constante a través de la membrana debida a la humectación de la misma[94]. La fuerza impulsora

se encuentra gobernada por la gradiente del potencial químico. Por lo tanto, el flujo de un componente  $i$  por área de membrana es:

$$\dot{n}_i = -C_i \cdot \frac{D_i^M}{R_g \cdot T} \cdot \frac{d\mu_i^M}{dx} \quad (\text{II-21})$$

Si se supone como constante la movilidad a través de la membrana, la Ec. (II-21) puede ser integrada dentro de la membrana (0 a  $\Delta x$ ), obteniendo el flujo volumétrico de agua como:

$$J_w = -C_w \cdot \frac{D_w^M}{R_g \cdot T} \cdot \frac{M_w}{\rho_w} \frac{\mu_{w,\Delta x}^M - \mu_{w,0}^M}{\Delta x} \quad (\text{II-22})$$

Ahora, si se supone el equilibrio químico en las interfases de alimentación-membrana y permeado-membrana, la Ec.(II-22) puede escribirse como:

$$J_w = -C_w \cdot \frac{D_w^M}{R_g \cdot T} \cdot \frac{M_w}{\rho_w} \frac{\mu_w^P - \mu_w^F}{\Delta x} \quad (\text{II-23})$$

Sustituyendo la definición de potencial químico en la Ec. (II-23) y acomodando términos, se obtiene:

$$J_w = -\frac{C_w \cdot D_w^M \cdot \bar{V}_w}{R_g \cdot T \cdot \Delta x} \cdot \frac{M_w}{\rho_w} \cdot \left[ \frac{R_g \cdot T}{V_w} \cdot \ln a_w^P - \frac{R \cdot T}{V_w} \cdot \ln a_w^F + P^P - P^F \right] \quad (\text{II-24})$$

Por otro lado, la presión osmótica para soluciones diluidas se define como:

$$\pi_w = -\frac{R_g \cdot T}{V_w} \cdot \ln a_w \approx -\frac{R_g \cdot T}{V_w} \cdot \ln x_w = \frac{R_g \cdot T}{V_w} \cdot \ln \left( 1 - \sum_i x_i \right) \approx \frac{R_g \cdot T}{V_w} \cdot \sum_i x_i \quad (\text{II-25})$$

Sustituyendo la Ec. (II-25) en la Ec. (II-24):

$$J_w = -\frac{C_w \cdot D_w^M \cdot \bar{V}_w}{R_g \cdot T \cdot \Delta x} \cdot \frac{M_w}{\rho_w} \cdot [P^F - P^P - \pi_w^F - \pi_w^P] \quad (\text{II-26})$$

Si la densidad de empaquetamiento de la membrana es despreciable y la solución es diluida, el flujo es linealmente proporcional de la diferencia de presión neta por una constante de proporcionalidad, llamada como la constante de la membrana o permeabilidad del agua ( $L_p$ ). La constante es determinada mediante mediciones de permeación al agua en función de la presión transmembrana. Por lo tanto, la ecuación que permite determinar el flujo de agua a través de la membrana es:

$$J_w = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{II-27})$$

De forma similar es posible definir el flujo de soluto como:

$$J_i = B \cdot \Delta C \quad (\text{II-28})$$

donde  $B$  es la constante de permeabilidad del soluto y  $\Delta C$  es la diferencia de concentración del soluto en ambos lados de la membrana. A partir de las Ec. (II-27 y (II-28), es posible definir los otros términos que son característicos de la membrana. Por ejemplo, si se define la concentración iónica en el permeado como  $c_p$  posee un valor muy pequeño, el flujo de sal no es significativo con respecto a la permeación del agua, por lo tanto, se puede obtener la siguiente relación:

$$C_p = \frac{J_i}{J_i + J_w} \approx \frac{J_i}{J_w} \quad (\text{II-29})$$

Ahora, si la relación anterior se sustituye en el rechazo real de la membrana, se obtiene:

$$R_{\text{real}} = \left(1 - \frac{J_i}{C_m \cdot J_w}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{B \cdot (C_m - C_p)}{C_m \cdot J_w}\right) \cdot 100 = \left(\frac{1}{1 + B/J_w}\right) \cdot 100 \quad (\text{II-30})$$

A partir de la Ec. (II-30) se obtiene que, con un aumento del flujo de permeado, se aumenta el rechazo y se aproxima al valor de 100% ya que los flujos de agua e ion no se acoplan y, por lo tanto, el rechazo es independiente de la concentración de alimentación. Esta particularidad, es la debilidad del modelo SDM, que hace inapropiada la aplicación en procesos de nanofiltración donde la concentración de alimentación tiene un efecto significativo en el rendimiento de separación.

Por otro lado el fenómeno de concentración por polarización (CP), la concentración del soluto en la superficie de la membrana ( $C_m$ ) es diferente a la concentración en el seno de la solución ( $C_f$ ) y la expresión que representa el transporte de solutos en la capa polarizada de concentración puede derivarse desde la teoría de capa límite como [95]:

$$\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} = \exp \frac{J_w}{k_i} \quad (\text{II-31})$$

donde  $k_i$  es el coeficiente de transferencia de masa que se encuentra en función del coeficiente de difusión y el espesor de la capa polarizada ( $D/\delta$ ). En el caso de la Ec.(II-31), se puede observar la dependencia que tiene el flujo de permeado con la concentración del soluto en la superficie de la membrana que es posible obtenerla mediante a sistemas de iteración matemática.

### 2.1.9.2 Modelo termodinámico irreversible

El modelo termodinámico irreversible o Spiegler-Kedem, es probablemente el modelo más utilizado para simular el transporte de solutos a través de las membranas de NF/RO. En este método, no es posible obtener una descripción detallada del transporte de iones. Sin embargo, el modelo persigue tres mecanismos importantes: permeabilidad hidráulica, permeabilidad del soluto y el coeficiente de reflexión ( $\sigma$ ). Este modelo está limitado, en principio, para soluciones de sales binarias. La derivación de Spiegler and Kedem expresan el flujo de permeado y el de soluto a través de la membrana como:

$$J_v = L_p \cdot (\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (\text{II-32})$$

$$J_s = -P_s \frac{dc_s}{dx} + (1 - \sigma) \cdot C_s \cdot J_v \quad (\text{II-33})$$

donde,  $P_s$  es la permeabilidad del soluto,  $L_p$  es la permeabilidad del agua pura,  $\sigma$  el coeficiente de reflexión,  $\Delta p$  la presión transmembrana y  $\Delta \pi$  la presión osmótica de la alimentación. El coeficiente de reflexión representa la capacidad de separación de la membrana. Integrando la Ec. (II-33), se obtiene una expresión del rechazo del soluto ( $R_i$ ) como:

$$R_i = \frac{\sigma(1 - F)}{(1 - \sigma F)} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (\text{II-34})$$

$$F = \exp\left(-\frac{J_w(1 - \sigma)}{P_s}\right) \quad (\text{II-35})$$

$R$  es el actual valor del rechazo que considera el factor de la polarización por concentración. Combinando la ecuación Ec. (II-34) con la teoría de capa límite de la Ec. (II-31), el rechazo global a través de la membrana puede ser expresado como:

$$\frac{R}{1 - R} = \frac{C_f - C_p}{C_p} = \frac{\sigma \left[ 1 - \exp\left(-\frac{J_w(1 - \sigma)}{P_s}\right) \right]}{(1 - \sigma) \exp\left(\frac{J_v}{k}\right)} \quad (\text{II-36})$$

La Ec. (II-36) ha sido empleado en diversas investigaciones para describir el transporte de solutos a través de las membranas de RO [91, 96-98]. Sin embargo, los resultados obtenidos no permiten optimizar la separación basada en la estructura y las propiedades de la membrana. Las primeras aproximaciones del modelo, se desarrollan en base a una separación de una membrana plana con un coeficiente de transferencia infinito, es decir, una solución diluida ideal.

La mayor ventaja del modelo es su fácil aplicación para identificar el comportamiento del rechazo de una gran variedad de solutos. Varios investigadores han mejorado el sistema fenomenológico correlacionando  $\sigma$  y  $P_s$  con parámetros como descripción de tamaño molecular, propiedades de la membrana o la concentración de iones [99, 100].

### 2.1.10 Ensuciamiento de la membrana

Uno de los grandes desafíos es el ensuciamiento que se produce en las membranas. El ensuciamiento es definido como la pérdida de permeabilidad debido a la deposición o acumulación de material en la interfase de la membrana, que incluye compuestos orgánicos e inorgánicos como, partículas, materia orgánica y sales precipitadas [43, 91, 101]. El ensuciamiento causa impactos en la eficiencia de la membrana expresando como una disminución del permeado, incremento en la presión de alimentación, disminución de la calidad del producto y disminuyendo la vida de la membrana [91]. El ensuciamiento que se produce sobre la membrana ha sido estudiado en forma extensa por muchos autores, con el objetivo de determinar los factores responsables de la formación o acumulación de depósitos en la superficie. La hidrofobicidad de la superficie, la carga superficial y la rugosidad han sido uno de los parámetros que se cree que juegan un papel importante en la formación del ensuciamiento, sin embargo, las investigaciones actuales han reportado contradicciones de estos efectos en las propiedades de la membrana en función de la disminución del flujo de permeado [43, 91]. Estas contradicciones se generan probablemente debido a la amplia variedad de contaminantes evaluados y los diferentes métodos que se han usado para determinar el ensuciamiento. En general, todas las membranas son propensas al ensuciamiento y utilizar un buen pretratamiento y escoger una membrana de NF adecuada para la aplicación a utilizar, son elementos claves para no tener problemas en la separación.

Schaefer et al. [102] demostraron que los mecanismos de ensuciamiento son complejos y dependen del tipo de contaminante y su interacción con la membrana. Los autores destacaron que las causas primarias del decaimiento del flujo de permeado se producen por precipitación de sustancias sobresaturadas, deposición de partículas finas orgánicas o coloides, reacción química entre los solutos y la superficie de la membrana, adsorción de especies de bajo peso molecular, formación irreversible de la formación de gel de sustancias macromoleculares y biofouling o colonización de bacterias sobre la superficie.

El tipo más recurrente de ensuciamiento en la aplicación de membranas de NF para el tratamiento del drenaje ácido, es la formación de incrustaciones en la superficie. La formación de

ensuciamiento debido a compuestos inorgánicos depende de muchos factores como las características de las membranas, el tipo de flujo y los módulos de membrana, las características de la alimentación y las condiciones de operación de la planta [103-108]. La incrustación que se produce en la superficie de las membranas de NF/RO, se genera como resultado del aumento de la concentración de una o más especies más allá de los límites de solubilidad causando la precipitación sobre la membrana. En procesos como la NF o RO, el problema aparece cuando las sales disueltas son concentradas 4-10 veces, en operaciones donde el objetivo es recuperar gran parte del agua contenida en el efluente.

La incrustación, ocurre siempre que el producto iónico de una sal, escasamente soluble en la corriente de concentrado, excede su producto de solubilidad en el equilibrio. En el caso de la filtración de aguas ácidas con metales, es común observar que la disminución del flujo de permeado se produce por la formación de depósitos de sales como el  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  entre algunas. La Tabla II-3 muestra la constante de solubilidad de los compuestos inorgánicos más comunes que causan incrustaciones en la superficie de la membrana.

**Tabla II-3. Constantes de solubilidad de las especies inorgánicas más comunes que causan incrustaciones en la superficie de las membranas[91].**

Sal	Constante de solubilidad (25 °C)
$\text{CaCO}_3$	$2.80 \times 10^{-9}$
$\text{CaHPO}_4$	$1.00 \times 10^{-7}$
$\text{CaSO}_4$	$4.93 \times 10^{-5}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.07 \times 10^{-29}$
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2.38 \times 10^{-6}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1.30 \times 10^{-33}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5.50 \times 10^{-6}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2.79 \times 10^{-39}$
$\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$9.92 \times 10^{-29}$

El decaimiento del flujo de permeado causado por el ensuciamiento es, generalmente, clasificado como un proceso reversible o irreversible, dependiendo de la efectividad del proceso para

controlar el ensuciamiento de la membrana o la tecnología de limpieza utilizada. El ensuciamiento reversible se denomina a la condición en que la membrana puede ser recuperada, es decir recuperar el valor inicial de flujo de permeado, mediante un lavado físico. Mientras que el lavado irreversible, es la condición en la que la membrana puede ser recuperada mediante un lavado químico. Generalmente, ambas situaciones pueden cuantificarse mediante un análisis de resistencias a la filtración causado por el ensuciamiento de la membrana.

#### 2.1.10.1 Modelos de resistencia para cuantificar el ensuciamiento

El incremento del ensuciamiento de la membrana aumenta la resistencia al paso del agua a través del ella. Las resistencias que son responsables del decaimiento del flujo de permeado son: resistencia de la membrana ( $R_m$ ), resistencia de la capa polarizada ( $R_{cp}$ ), resistencia del queque ( $R_c$ ) y la resistencia del bloqueo de poros ( $R_p$ ). Por lo tanto, la resistencia total durante la filtración se puede expresar como:

$$R_T = R_m + R_{cp} + R_c + R_p \quad (\text{II-37})$$

Según el tipo de membrana se consideran ciertos tipos de ensuciamientos en la membrana. Por ejemplo, para membranas porosas las cuatro resistencias expresadas en la Ec. (II-37) son consideradas para evaluar la resistencia global, sin embargo, para las membranas no porosas, la resistencia por bloqueo de poros ( $R_p$ ) no es considerada.

La resistencia de la membrana ( $R_m$ ) es causada por las propias propiedades estructurales de la membrana. Para cuantificar la resistencia, generalmente se realiza una filtración con agua destilada o desionizada para evitar los efectos de ensuciamiento y de polarización. Por lo tanto,  $R_m$  se determina mediante:

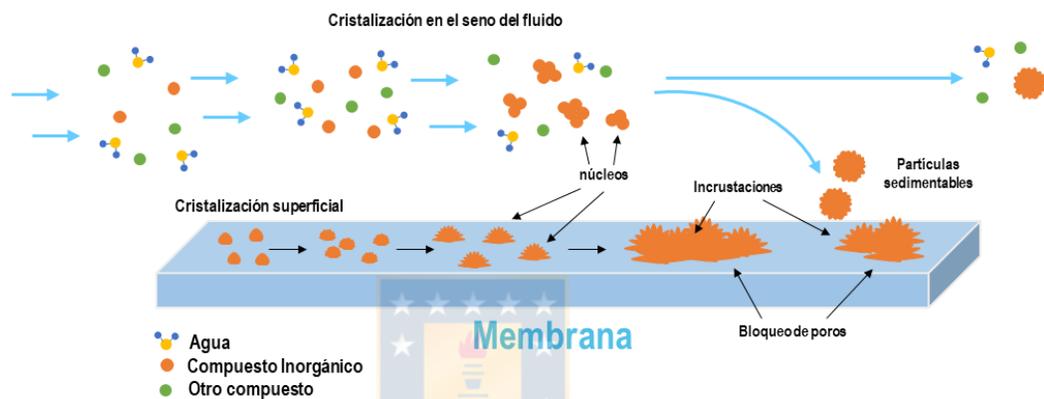
$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_0} \quad (\text{II-38})$$

donde  $\mu$  es la viscosidad del solvente,  $\Delta P$  es la diferencia de presión aplicada entre la alimentación y el concentrado, y  $J_0$  es el flujo de permeado de la membrana limpia.

#### 2.1.10.2 Mecanismo del ensuciamiento inorgánico

Dos mecanismos son ampliamente reconocidos en el crecimiento de las incrustaciones producidas en las membranas, cristalización de superficie y cristalización en el seno del fluido. Ambos mecanismos son resultados directo del efecto de la sobresaturación de las sales. La cristalización

de superficie ocurre debido al crecimiento de incrustaciones depositadas en la superficie de la membrana, resultado en una disminución del flujo de permeado y un bloqueo de la superficie. Mientras que la superficie en el seno del fluido, ocurre cuando se forma la saturación en la solución causando el crecimiento de pequeñas partículas (cristalización homogénea) y pueden posteriormente depositarse en la superficie como sedimentos o conglomerados para formar una torta o queque que produce también una disminución del flujo de permeado. Una representación esquemática de los dos mecanismos de cristalización se presenta en la Fig. II-22.



**Fig. II-22. Ilustración esquemática de los mecanismos de crecimiento de cristales en la superficie de la membrana (modificado de [104, 109])**

La cristalización o precipitación de una sal en la superficie de la membrana implica la nucleación y crecimiento. Cualquiera de los dos pasos puede controlar el proceso de la formación de la incrustación [102].

### 2.1.10.2.1 Nucleación

La nucleación, es donde pequeñas partículas, átomos o moléculas se unen en sitios específicos separados de la fase de origen. Estas uniones o conglomeraciones se les llaman clusters. Posteriormente, los clusters crecen y aumentan su volumen, debido a la atracción de otras moléculas individuales, primero entre las partículas y luego, más tarde, con las clusters ya formados. La unión y, en algunos casos desunión, ocurren en forma natural y, finalmente, forman núcleos de futuros cristales.

El cluster que se encuentra en equilibrio con la disolución sobresaturada, se denomina núcleo o cluster de tamaño crítico. Posteriormente, los clusters aumentan su tamaño en la solución sobresaturada hasta lograr un tamaño maroscópico.

Por otro lado, la nucleación producida en la superficie es de tipo heterogénea y se genera en ciertos sitios específicos que pueden localizarse en los poros o en la superficie de la membrana

#### **2.1.10.2.2 Crecimiento de cristales**

Para el caso de la cristalización homogénea, los cristales que tienen una dimensión crítica pueden alcanzar un tamaño considerable mayor y, por efecto de la gravedad, precipitan en la superficie de la membrana (Fig. II-22) [110].

La nucleación heterogénea, el núcleo inicial crece en el tiempo para formar una pequeña capa delgada, a veces porosa, en la superficie [109, 111]. Este crecimiento crea una resistencia hidráulica a la permeación de agua a través de la membrana. Posteriormente, otros núcleos difundirán hacia el núcleo inicial y unirán formando un tamaño más grande, incrementando el tamaño de la incrustación en la membrana.

#### **2.1.10.3 Factores que afectan el ensuciamiento o formación de incrustaciones inorgánicas**

Las condiciones que inducen la formación de incrustaciones en la superficie de la membrana pueden ser varias. Entre las condiciones de operación, mencionadas por algunos autores [91, 101, 109], la interacción partículas-iones con la membrana, pH, temperatura, presión de operación, velocidad de alimentación, composición química e interacción de especies, propiedades de la membrana (porosidad, rugosidad, ángulo de contacto, etc.) y geometría del módulo.

Con respecto a la interacción de especies con la membrana, Guo et al. [101] reportan que la adsorción es un importante mecanismo que causa el ensuciamiento causado por la presencia de coloides o iones a fines a la superficie polimérica. La interacción de corto alcance entre las partículas como la adsorción, la atracción de fuerzas de van der Waals y la repulsión/atracción electrostática pueden resultar particularmente significativas cerca de la pared de la membrana, donde la presencia del efecto de la polarización por concentración (CP) reduzca drásticamente la distancia entre las partículas. La CP es un fenómeno que se produce cuando la concentración de los solutos y partículas en la vecindad de la superficie de la membrana es más alta que la concentración en el seno de la alimentación, causando una contra-difusión hacia la alimentación (Fig. II-21). Por lo tanto, la concentración de las sales o partículas pueden aumentar hasta lograr la sobresaturación en la superficie, independientemente, si la solución de alimentación se encuentra saturada o no saturada. Por otro lado, la elevada concentración de solutos en la

superficie, también aumenta la probabilidad de arrastre de especies, iones o partículas a la corriente del permeado por arrastre del solvente a través de la membrana.

La rugosidad de las membranas de NF, es una propiedad de la membrana que siempre ha causado reportes contradictorios con respecto al ensuciamiento. Hoek et al. [112], demostraron que una superficie lisa tiende a tener menos cristales sobre la membrana que superficies más rugosas. Esto se explica debido a que el aumento de la rugosidad aumenta la energía libre de la superficie, contribuyendo a un aumento de adhesividad y mejora la captura de los cristales. Otro estudio mediante AFM, demostró que las partículas se acumulan preferentemente en los valles que poseen las membranas rugosas, causando un “taponamiento” y un drástico decaimiento de la permeación[113]. Sin embargo, Hirose et al. [114] demostraron que el aumento de área disponible de la membrana rugosa genera mayores vórtices en la superficie, aumentando el efecto de cizalle en el paso del flujo de la solución filtrante. Esto último, puede provocar una disminución del ensuciamiento en la superficie y, por otro lado, una mayor área de la superficie disponible para permear el agua a través de la membrana.

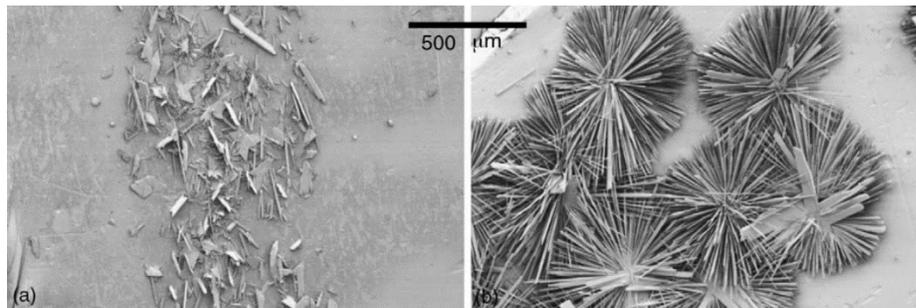
En cuanto a las variables operacionales, la velocidad de alimentación posee directa relación con el corte cizalla que se genera en la superficie de la membrana. Un incremento en la velocidad, la probabilidad de agregación de partículas en la superficie disminuye, debido a que el CP es menor a velocidades mayores de alimentación [115]. La presión de operación o presión transmembrana, reduce el efecto del esfuerzo de corte cuando se incrementa, debido a que el flujo convectivo causa que el movimiento de partículas o especies hacia la membrana aumente. Este fenómeno, eventualmente, induce un incremento de especies en la pared de la membrana y, por lo tanto, aumenta la probabilidad de saturación y cristalización en la superficie.

La composición o especiación química de la solución de alimentación, también posee un importante efecto, en forma indirecta, en el ensuciamiento de la superficie. Una forma indirecta se refiere principalmente a que la interacción iones-membrana, debido a los efectos de la superficie de carga, es el fenómeno responsable de la generación de cristales en la superficie. Así mismo, el incremento de la concentración en la alimentación, el tipo de electrolito (1:1, 2:1, 1:2, etc.), el pH, la fuerza iónica y la presencia de iones cargados serán también responsables.

#### **2.1.10.4 Ensuciamiento por sulfato de calcio o yeso**

El más común de los compuestos inorgánicos producidos mediante la filtración con membranas de NF, en drenajes ácidos de minas, es el sulfato de calcio. El  $\text{CaSO}_4$  puede precipitar en tres

formas cristalográficas: yeso o sulfato de calcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), hemihidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) y anhidro ( $\text{CaSO}_4$ ), siendo el yeso el más común de encontrar a  $20^\circ\text{C}$  [109]. Ciertas investigaciones [104, 116-119], demostraron que la formación de yeso que ocurre puede encontrarse en dos tipos de morfologías: agujas y plaquetas, con estructuras monoclinicas y prismáticas (Fig. II-23).



**Fig. II-23. Ensuciamiento inorgánico debido a la cristalización de yeso: (a) plaquetas y (b) agujas [119].**

La morfología del cristal de  $\text{CaSO}_4$  que ha sido observado resulta dependiente de la razón de sobresaturación y la cinética de la cristalización [109]. La forma de aguja ha sido generalmente reportada bajo condiciones en que la razón de sobresaturación (razón del producto de la actividad iónica por la solubilidad)  $< 2.27$ , dominado por la cristalización en superficie y caracterizado por un largo tiempo de inducción antes de la nucleación [120]. Por otro lado, la forma de plaquetas se ha producido a una razón de sobresaturación  $> 10.86$ , dominado por la cristalización homogénea. Ambas situaciones pueden ser encontradas en los módulos de separación con membrana. Shih et al. [119], demostró mediante pruebas a escala de laboratorio en membranas planas de RO los cristales formados a lo largo de la membrana mediante una caracterización por SEM. La solución modelo de  $\text{CaSO}_4$  de una concentración sobresaturada, mostró la formación de cristales tipo aguja en la entrada de la membrana, una forma combinada de estructuras entre agujas y plaquetas de tamaños micrométricos en el centro de la membrana, y para finalizar, estructuras de parcialmente a completamente en forma de rosetas con tamaños milimétricos. Los autores concluyeron que el grado de ensuciamiento de la membrana, a lo largo del canal de filtración, se presentó debido al incremento de la concentración por polarización.

### 2.1.10.5 Técnicas para controlar el ensuciamiento inorgánico

Las tres medidas más importantes para evitar la formación del ensuciamiento inorgánico son [109]:

1. Alterar las características del efluente de alimentación
2. Optimización de los parámetros de operacionales del sistema
3. Adición de antiincrustantes

Como se menciona anteriormente, estos métodos o técnicas dependen principalmente de la naturaleza del agua o efluente de alimentación, compatibilidad de la membrana con la adición de reactivos ácidos o básicos o inhibidores de ensuciamiento y los costos.

Alterar las características del efluente se refiere a minimizar la tendencia de formar incrustaciones en el tratamiento, por ejemplo, la sobresaturación. Para ello, generalmente se utilizan diferentes técnicas de pretratamiento para limitar la concentración de los minerales o reducir la alcalinidad. Entre las técnicas de pretratamiento más utilizadas se encuentra: el intercambio iónico, adsorción, acidificación y coagulación-floculación [109].

Optimizar los parámetros de operación y el diseño del sistema de tratamiento permite minimizar el riesgo de incrustaciones, manteniendo por debajo de los límites de sobresaturación de los compuestos inorgánicos. Eventualmente, la formación de incrustaciones es inevitable, sin embargo, se puede disminuir o retardar la cinética de generación de núcleos o cristales. Son varias las soluciones para optimizar el tratamiento. Se puede mencionar parámetros como limitar la presión de operación [91, 101, 121], caudales altos de alimentación [91, 101], baja recuperación de agua-producto [122-124], invertir el canal de alimentación del módulo [109, 121], desmineralización intermedia de etapas [109], entre algunas.

La adición de antiincrustantes en la corriente de alimentación inhibe el crecimiento o formación de ciertos de cristales de compuestos inorgánicos. Los antiincrustantes perturban la estructura ordenada de la red de los compuestos orgánicos e inorgánicos que pueden precipitar e impiden la etapa de crecimiento de los cristales [106]. Por ejemplo, el carbonato de calcio, puede permanecer como vaterita, en lugar de transformarse en calcita más estable y precipitar [125]. La adición se realiza en la alimentación y, debido a su tamaño, también son rechazados por la membrana y quedan retenidos en la corriente de rechazo del tratamiento. Existen diferentes tipos de antiincrustantes y mecanismos de acción que son detallados en la siguiente subsección.

En lo que respecta a las técnicas para inhibir o retardar el ensuciamiento, la presente investigación se centra fundamentalmente en realizar una caracterización operacional que pueda disminuir la formación de ensuciamiento, sin alterar la composición original del AMD. Adicionalmente, se estudió el efecto que posee la adición de antiincrustantes y su respuesta frente a pruebas de alta recuperación de agua. La investigación realizada con antiincrustantes aún se encuentra en desarrollo, pero algunos resultados se presentan en la sección 7.2.

### 2.1.10.5.1 Tipos de antiincrustantes

Los antiincrustantes disponibles comercialmente se presentan principalmente en tres categorías: (1) fosfatos, (2) fosfonatos y (3) policarboxilatos.

Fosfatos o polifosfatos, como el sodio hexametáfosfato (SHMP), fueron los primeros antiincrustantes comercialmente disponibles para el uso en sistemas de separación con membranas. La funcionalidad radica principalmente en el grupo fosfato que pueden secuestrar principalmente hierro, manganeso y metales alcalinotérreos como el calcio y el magnesio [126]. La mayor desventaja es la hidrólisis de polisulfatos. Estos pueden generar otro tipo de ensuciamiento inorgánico en presencia de calcio, formando el fosfato de calcio, generalmente a altas temperaturas de operación ( $>45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [109].

Fosfonatos son compuestos más estables que los fosfatos a altas temperaturas, y poseen una mayor efectividad en la inhibición de incrustaciones de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{BaSO}_4$  [109, 126]. Sin embargo, al igual que los fosfatos, pueden generar precipitaciones de fosfato de calcio.

Los policarboxilatos son polielectrolitos de carácter aniónico de bajo peso molecular, usados como agentes quelantes para cationes multivalentes, que pueden dispersar las partículas en el medio evitando la formación de núcleos. Su efectividad depende del peso molecular, número de grupos funcionales carboxílicos y la distribución espacial de los grupos funcionales que contiene [109, 127]. Una ventaja importante es que son amigables con el medio ambiente.

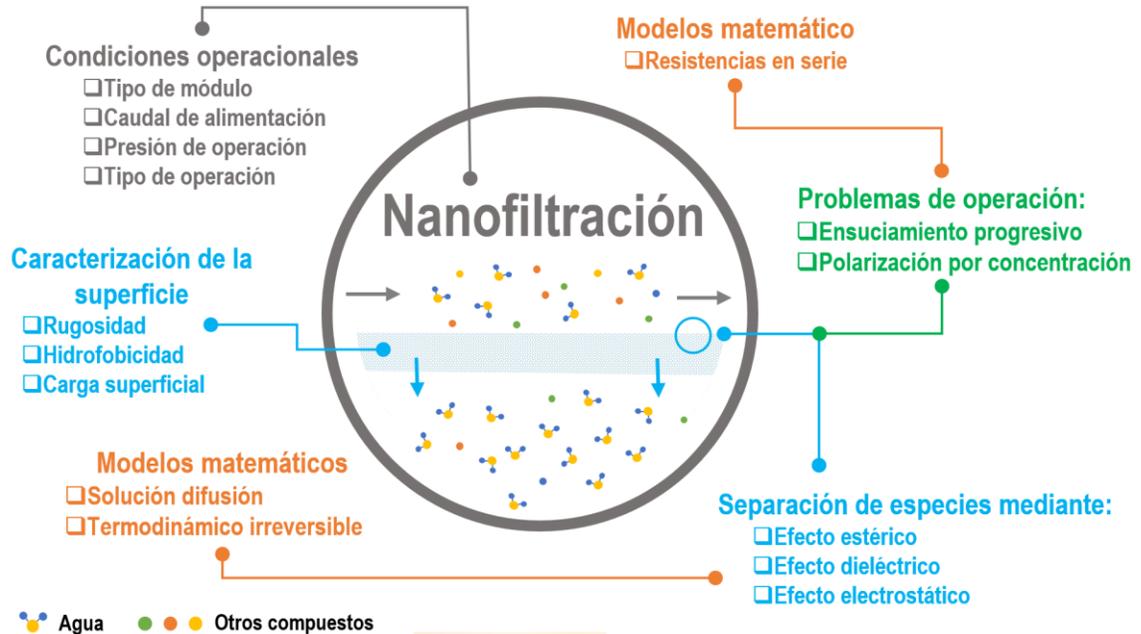
En literatura es posible encontrar diferentes enfoques para clasificar la eficacia de un antiincrustante [106, 118, 128-131] y establecer la dosis mínima necesaria para disminuir los riesgos de ensuciamiento en la desalinización. El mecanismo de acción aún no es muy claro. Se han sugerido que los antiincrustantes se adsorben en los cristales nuevos, retrasando o deteniendo el crecimiento de un cristal de mayor tamaño [128]. También se ha establecido que aumentan la energía superficial de los núcleos cristalinos, lo que reduce efectivamente la tasa de nucleación [132]. Diferentes tipos de formulación de antiincrustantes podrían tener diferentes grados en la

nucleación o en el crecimiento, además que la presencia de otros compuestos como el  $Al^{+3}$  también pueden modificar el tiempo de inducción de la formación de cristales. En lo que respecta a la aplicación de antiincrustantes, es posible encontrar investigaciones que se enfocan principalmente en la desalinización [106, 109, 118, 126, 128-131, 133-136] y escasamente en aguas residuales [16, 137, 138].

### **2.1.11 Estado del arte en el tratamiento del drenaje ácido de minas mediante membranas de nanofiltración.**

En un aspecto más amplio, debido a las características y propiedades de las membranas de NF, es decir, su separación selectiva de especies con carga, alta permeabilidad, modular, bajos tiempos de operación, alta capacidad de respuesta a los cambios de la solución de alimentación y bajo requerimiento energético, el campo predominante de aplicación puede situarse fácilmente en el tratamiento de aguas residuales. Además, la NF genera un producto de permeado de alta calidad que puede reutilizarse en algún proceso industrial, reduciendo así los costos de la captación de agua fresca y el tratamiento de efluente de cualquier etapa. En base a lo anterior, el interés de la aplicación de la NF ha aumentado, principalmente a la necesidad de implementar una tecnología que sea más sostenible a las estrictas regulaciones y normativas ambientales, a la creciente demanda del consumo y calidad del agua, a la creciente preocupación ambiental y la incorporación de tecnologías avanzadas de tratamiento en la industria moderna. Entre algunas aplicaciones de mayor éxito se encuentra en el tratamiento del agua [139-146], industrias de alimentos [147-149] y producción de leche [150, 151], además, otras aplicaciones en la industria química en aplicaciones como fármacos [152-154], textiles [155], papel [156-158] y compuestos orgánicos e inorgánicos en general [52, 58, 159-172].

El diseño y operación de los procesos de separación con membranas requiere muchos métodos cuantitativos para desarrollar una descripción completa de la separación y predicción del rendimiento en la filtración. La separación, como se ha mencionado anteriormente, depende de factor hidrodinámicos y de eventuales interacciones que ocurren entre el flujo de alimentación con la superficie de las membranas de la nanofiltración o en el interior de los poros. La presente investigación se centra en elementos importantes en pueden ser importantes en el desarrollo a una escala piloto del tratamiento y posteriormente a una industrial. Los aspectos más importantes se muestran en la Fig. II-24.



**Fig. II-24. Representación esquemática de los temas abordados en la aplicación de tratamientos de Nanofiltración**

Si bien existe una exhaustiva documentación sobre el tratamiento de diferentes efluentes mediante nanofiltración, también es posible encontrar trabajos asociados sobre el tratamiento de los AMD a escala de laboratorio. Por ahora, las investigaciones y aplicaciones de esta forma de tratamiento aún son limitadas y su utilización es a menor escala, sin embargo, a la fecha los resultados presentados para la NF son muy promisorios, considerando que entrega un alto rechazo de metales y sulfatos a menor costo energético, en comparación con la RO, además de ofrecer una buena alternativa debido a su alto rechazo de iones polivalentes.

Las investigaciones que han abordado el tratamiento del AMD mediante membranas de NF [12-19] se centran en la comparación de la eficiencia y eficacia entre RO y NF, y escasamente en proveer un análisis operacional y fenomenológico de la aplicación en membranas modulares enrolladas en espiral, y el efecto que poseen ciertos iones sobre la carga superficial y su dependencia con el efecto de repulsión y atracción electrostático de la superficie de la membrana. Rieger et al. [173] compararon membranas de NF (NF99) y RO (RO 98pHt) en el tratamiento de AMD de cobre para demostrar que la utilización de membranas de NF generan un permeado de calidad y muy cerca de la norma de descarga de efluentes. Al-Rashdi et al. [14] evaluó la separación de la membrana NF270 bajo diferentes parámetros operaciones como el pH, presión,

concentración y operación continua, demostrando los efectos que producen los cambios operacionales sobre la permeación y el rechazo de especies. Sin embargo, las presiones de operación utilizadas por los autores no representan las condiciones normales de trabajo en aplicaciones reales de la NF. Aguiar et al. [21], Andrade et al. [22] y Ricci et al. [19] investigaron la aplicabilidad del tratamiento de la NF en drenajes mineros de oro en Brasil. Sus resultados demostraron que, bajo ciertas condiciones operacionales, es posible escalar la aplicación de la NF en sistemas de tratamientos de mayor capacidad. Pruebas de operación continua, métodos de recuperación de membranas, cambios operacionales, pH fueron algunos de los parámetros más importantes analizados. Sin embargo, gran parte de los experimentos fueron realizados en membranas de pequeña escala (75 cm<sup>2</sup>) y velocidades de alimentación alejadas a la realidad de una planta de tratamiento por membranas.

Investigaciones con respecto a la concentración de la alimentación, buscan determinar la capacidad que poseen las membranas con cambio en el contenido de iones o especies en el efluente y, además, analizar la eficiencia cuando se desea maximizar la recuperación de agua en el tratamiento de separación. Por ejemplo, si el objetivo del tratamiento busca obtener una recuperación de agua de un 70 o 80%, el diseño de la planta de NF o RO debe contemplar dos o tres etapas de filtración y, por lo tanto, la concentración se incrementará en al menos tres a cuatro veces la concentración inicial. Conocer el comportamiento de la membrana con el incremento de la concentración, para operaciones que contengan dos o tres etapas, será fundamental para el diseño de plantas en escala real. Al-Rashdi et al. [14], demostraron una disminución en la producción de permeado al incrementar la concentración de la alimentación para todos los metales a excepción del plomo (II). Ellos concluyeron que la formación y/o adsorción de especies en la superficie de la membrana fueron responsables de provocar una disminución de la densidad de permeado. La formación de una película inorgánica o incrustaciones sobre la superficie, inducida por la polarización por concentración, permite generar una resistencia adicional al paso de agua en forma progresiva. Por otro lado, un incremento de la concentración a un lado de la membrana, genera un incremento en la presión osmótica y un aumento en el flujo contradifusional causando una disminución de la fuerza impulsora que genera la permeabilidad. El efecto de la concentración de alimentación resulta particular para cada tipo de solución, fundamentalmente por el comportamiento la propiedades fisicoquímicas de las especies que lo componen, su dependencia con el pH y el potencial de químico de oxidación-reducción, la interacción química solvente-soluto o soluto-membrana, hidrofobicidad, constante de desionización, entre otros.

Por otro lado, el pH de la solución de alimentación es uno de los parámetros más importantes en la operación, ensuciamiento y la selectividad de los iones para la NF. Mullett et al. [174] mostraron que el rechazo de los iones es fuertemente influenciado por la vecindad del pH de alimentación hacia el punto isoelectrónico (IEP) de la membrana. Consecuencia de ello, se establecen dos regiones de rechazos sobre y bajo el IEP. Para valores inferiores, se observa una marcada tendencia al rechazo de cationes y para valores superiores, un incremento en el rechazo de especies de carga negativa. Algunas investigaciones señalan que el fenómeno producido se establece por el cambio de la carga superficial de la membrana debido a los cambios estructurales que se produce en la matriz de los grupos funcionales que la componen [175, 176]. Childress y Elimelech [175], evaluaron el comportamiento de membranas de NF y RO al tratamiento de un agua de río con gran contenido de ácido húmico a pH entre 3.0 a 9.0. Los resultados demostraron que el cambio de pH podría relacionarse con la remoción máxima y mínima de iones totales en conjunto con el flujo de permeado. El cambio estructural de la membrana incide en el tamaño de poro produciendo una expansión o contracción, no así en el IEP donde la membrana no posee una carga superficial. Los estudios realizados al tratamiento del AMD demuestran que el pH de alimentación es un factor clave en la permeación y el rechazo de iones, no obstante, las investigaciones realizadas no relacionan las condiciones reales de drenaje con la especiación química correspondiente o la carga superficial que se genera con la presencia de metales. La especiación química permite una deducción más acertada a la exclusión y repulsión de iones, identificando las especies contenidas a las condiciones de pH y potencial que se encuentran. Por otro lado, mediciones del potencial zeta de la superficie permiten identificar la contribución real que posee la carga superficial de la membrana y su efecto electrostático en el rechazo de especies.

En lo que respecta al ensuciamiento inorgánico de la membrana, se identifica que el problema principal, en el tratamiento del drenaje ácido de minas, es la formación de incrustaciones de  $CaSO_4$ . La documentación del ensuciamiento es bastante amplia en aplicaciones como la desalinización, sin embargo, no ocurre lo mismo con el tratamiento del AMD. Al-Zoubi et al. [18] demostraron la presencia de depósitos en el tratamiento continuo de una AMD real a través de fotografías a la superficie de la membrana. Establecieron que la precipitación formada es posiblemente sulfato de calcio, sin embargo, no presentan un análisis que permita asegurar la composición de los cristales. Posteriormente, Ricci et al. [19], demostraron mediante un análisis EDS (Energy Dispersive Spectra) la presencia de compuestos como  $Ca$ ,  $S$  y  $O$  como los elementos con mayor presencia en un depósito formado por el tratamiento de un AMD de oro. Por lo tanto,

concluyen que la presencia de  $\text{CaSO}_4$  en la superficie como el principal problema del ensuciamiento de la membrana. Por último, Andrade et al. [22] utilizaron un agente antiincrustante comercial Acumer 4300 (anhídrido maléico) para aumentar la recuperación de agua en un tratamiento continuo de larga operación. Los resultados demostraron que la presencia del antiincrustante permite recuperar un 90% de agua disminuyendo el flujo de permeado inicial en un 40%, en comparación a un tratamiento continuo sin antiincrustante, que disminuye un 60% el flujo inicial para alcanzar la misma recuperación de agua. Finalmente, no existen estudios suficientes que permitan caracterizar adecuadamente el depósito producido en las membranas de NF en el tratamiento del AMD. Los depósitos producidos por sulfato de calcio, producidos en la superficie, son variados en forma cristalina y dependen de qué posición espacial se generan en la membrana [118, 119]. Por otro lado, el uso de antiincrustantes aún es limitado y la identificación de los compuestos más idóneos para reducir el tiempo de inducción aún no es claro y la investigación es bastante escasa.

Por lo tanto, uno de los objetivos de este trabajo es evaluar algunos parámetros operacionales de la NF y su optimización en procesos continuos de trabajo en módulos enrollados en espiral con membranas comerciales de NF. A partir de lo anterior, estudiar la aplicabilidad, adaptabilidad y acoplamiento con otra tecnología, en la recuperación de un agua de segunda calidad y cobre, mediante la utilización de un proceso tradicional en la minería como la extracción por solvente. Finalmente, analizar, estudiar y comprender el efecto que poseen ciertos tipos de metales en la separación electrostática que se genera con la interfase de la membrana, mediante pruebas de potencial zeta.

## Capítulo III

# Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

---

Pino L.<sup>a</sup>, Vargas C.<sup>a</sup>, Schwarz A.<sup>b</sup>, Borquez R.<sup>a\*</sup>

\*Corresponding author, rborquez@udec.cl

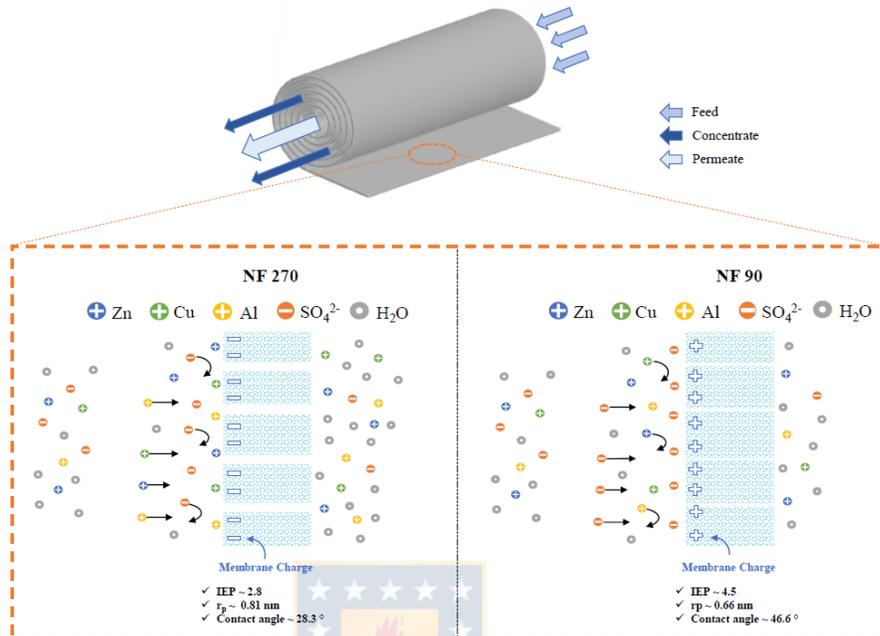
<sup>a</sup>Chemical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

<sup>b</sup>Civil Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

DOI: 10.1016/j.cej.2018.03.070

# Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

## Resumen gráfico



## Resumen

El objetivo principal de esta investigación fue evaluar la capacidad de dos membranas comerciales enrolladas en espiral (NF90 y NF270) para eliminar metales y sulfato del drenaje ácido de una mina activa de cobre. Las propiedades estructurales y superficiales de las membranas, las condiciones hidrodinámicas, la polarización y la resistencia a la filtración tuvieron una influencia significativa en la efectividad del tratamiento. Los resultados obtenidos demostraron una buena capacidad de eliminación en ambas membranas (> 94%) a una presión de funcionamiento baja (15 bar). El incremento de la presión causó una fuerte influencia sobre el flujo de permeado y la polarización por concentración, y un ligero aumento sobre el rechazo, sin embargo, el incremento del número de Reynolds no mostró efectos significativos. Pruebas de concentración y operación continua fueron realizadas con la membrana NF270 debido a que demostró alta capacidad de tratamiento, altos rechazos, baja resistencia, y baja polarización a presiones moderadas. El flujo de permeado en las pruebas de concentración y operación continua disminuyó un ~45% y ~12%, respectivamente, debido al aumento de la resistencia de un ~63% y ~13%, respectivamente, mientras que el rechazo mostró un ligero aumento en ambas pruebas.

## Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

### Palabras claves

Drenaje ácido de mina, nanofiltración, membranas enrolladas en espiral, metales pesados, resistencias en serie, ensuciamiento.

### 3.1 Introducción

El problema de la oxidación de minerales sulfurados asociados con el drenaje ácido de mina (AMD) ha sido un problema ambiental para la industria minera en todo el mundo [1]. Aunque la composición química de AMD depende de las condiciones climatológicas y geológicas de la zona minera, el AMD se caracteriza generalmente por un pH bajo y altas concentraciones de sulfato, metales pesados (Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co), y metaloides (As, Sb, Se) [2].

En los últimos años, varias tecnologías han estado disponibles para el tratamiento del AMD; sin embargo, la sostenibilidad se considera como el factor determinante para seleccionar un proceso apropiado [1, 2]. Muchas operaciones mineras usan neutralización, en la cual los agentes alcalinos como el carbonato de calcio o la cal generan un lodo tóxico. El tratamiento del AMD debe maximizar la recuperación de elementos valiosos como metales y agua para compensar el costo del tratamiento; sin embargo, en la neutralización, la recuperación de metales no es económicamente viable.

La separación de membranas se ha convertido en una tecnología prometedora para el tratamiento de agua contaminada debido a su eficiente capacidad de eliminación de especies [3]. La ósmosis inversa (RO) y la nanofiltración (NF) son los procesos de separación de membrana más utilizados para la eliminación de metales [3]. Ambos procesos son capaces de retener sales y metales de la solución de alimentación y, por lo tanto, demuestran un alto potencial para la recuperación de especies y agua del AMD [4-7]. Sin embargo, la RO utiliza membranas innecesariamente restrictivas al paso de sales y, por lo tanto, menos permeables al agua que la NF. En estudios previos, Rieger et al. [8] trataron una solución altamente concentrada de AMD a escala laboratorio con membranas de NF (NF99) y RO (RO98pHt). En el rango de 10 y 40 bar, obtuvieron un rechazo total de iones entre 84% y 87% para NF99 y entre 90% y 95% para RO98pHt, mientras que los flujos de permeado fueron dos veces más altos para la NF. En experimentos continuos de trabajo, la NF también exhibió un menor potencial de ensuciamiento. Usando las mismas membranas para el tratamiento de AMD a escala piloto, Ambiado et al. [5] observaron similares flujos de permeado en la NF con rechazos de iones divalentes ligeramente más bajos. Bajo óptimas condiciones de

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

operación de 15 bar, la eliminación alcanzó un máximo de 92% para NF99 y un 98% para la RO98pHt, mientras que los flujos fueron respectivamente 86.2 L/m<sup>2</sup> h y 16.5 L/m<sup>2</sup> h.

Aunque la NF aparece como una alternativa atractiva para el tratamiento del AMD, el ensuciamiento continúa siendo uno de los parámetros más difíciles de controlar [9].

El ensuciamiento depende de las propiedades de la superficie de la membrana, las características de alimentación y las condiciones de funcionamiento [10, 11]. Los parámetros más importantes estudiados son la rugosidad, tamaño de poro, hidrofobicidad, carga de la membrana, concentración de solutos en la alimentación, pH de alimentación, tipos de módulos y las condiciones hidrodinámicas impuestas a diferentes presiones transmembrana. Rana y Matsuura [12] discutieron que la rugosidad es controversial en la NF; sin embargo, los resultados de algunos estudios científicos anteriores demuestran que un mayor valor de rugosidad aumenta significativamente la probabilidad de generación de bloqueo de poros superficiales [4, 13]. La hidrofobicidad/hidrofilidad de la membrana determina su grado de humectabilidad, así como su estabilidad química y mecánica de la superficie [14]. Membranas más hidrófobas tienen mayor estabilidad, pero han demostrado mayor ensuciamiento [12]. La carga superficial de la membrana depende del material polimérico utilizado, los grupos funcionales, el método de fabricación y también de las propiedades de la solución de alimentación [4, 12, 14-18]. Las membranas de NF de thin-film composite (TFC) contienen grupos ionizables tales como grupos carboxílicos, sulfónicos y aminas [6, 18], que fácilmente se disocian en presencia de ácidos o bases. El cambio que provoca la disociación afecta la repulsión electrostática entre los iones o moléculas cargadas y la superficie de la membrana. Finalmente, factores operacionales como la presión [5, 14, 19], velocidad de alimentación [5, 14, 19], temperatura [14, 19], recuperación [7], y operaciones continuas de filtrado [9] también influyen el transporte del agua de permeado, ensuciamiento, y polarización de la membrana. Estos factores operacionales generalmente se evalúan a pequeña escala con una membrana plana con áreas de 10-100 cm<sup>2</sup> [20].

Pocas son las investigaciones que han utilizado la aplicación de NF en el tratamiento de aguas residuales mineras [4, 5, 7, 8, 15, 19-21] comparando NF y RO. Todos los resultados desatacan que la NF para membranas planas circulares [4, 7, 15, 19-22] y enrolladas en espiral [5, 20] es la mejor opción para el tratamiento del AMD de cobre [5, 19, 21] y oro [7, 15, 20, 22]; sin embargo, ampliar estos resultados con membranas planas es un desafío debido a los problemas de polarización por concentración, ensuciamiento, eficiencia de permeabilidad y procedimientos de limpieza que poseen los módulos enrollados en espiral. Además, los efluentes industriales

## Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

proporcionan información valiosa para la ampliación de un proceso de separación, aunque su uso en el tratamiento de AMD está limitado en la literatura publicada [5, 7, 8, 15, 20-22]. Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo evaluar el rendimiento de dos membranas de TFC NF enrolladas en espiral (NF90 y NF270) en el tratamiento de un efluente AMD real de una mina de cobre activa. La capacidad de remover especies y la permeabilidad de ambas membranas fueron investigadas, variando las condiciones de operación como la presión y el flujo de alimentación, y analizando especies metálicas. La habilidad para concentrar el AMD para recuperar agua y especies, fue también analizado con la NF270 debido a su alta capacidad de tratamiento y, así mismo, su comportamiento en una operación continua de larga duración. Finalmente, se evalúa la recuperación de la membrana, la resistencia ofrecida por las incrustaciones después del tratamiento continuo de ADM y después del procedimiento de lavado.

### 3.2 Métodos y materiales

#### 3.2.1 Membranas

Dos membranas comerciales enrolladas en espiral (NF90 y NF270) fabricadas por Dow/Filmtec fueron usadas para este experimento. Las membranas fueron seleccionadas en base a sus diferencias del corte molecular, tamaño de poro, hidrofobicidad, rugosidad y punto isoeléctrico (IEP). NF90 y NF270 son membranas de thin-film composite (TFC) soportadas sobre una capa intermedia microporosa de polisulfona y una capa de soporte de poliéster. La diferencia de ambas membranas TFC es la composición de la capa activa. La Tabla III-1 muestra las propiedades de cada una de las membranas.

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

**Tabla III-1. Características de las membranas basadas investigaciones y datos del fabricante.**

Membrana-modulo	NF 90–2540	NF 270–2540
Material capa activa	Poliamida, TFC	Polipiperazina-amina, TFC
Corte MWCO (g/mol)	200	200–300
Área (m <sup>2</sup> )	2.6	2.6
Rechazo - tamaño (%)	>97 (MgSO <sub>4</sub> )	>97 (MgSO <sub>4</sub> )
Diámetro de poro (nm)	0.55 <sup>[13]</sup> 0.68 <sup>[23]</sup> 0.76 <sup>[24]</sup>	0.71 <sup>[13]</sup> 0.84 <sup>[23]</sup> 0.88 <sup>[24]</sup>
Rugosidad RMS (nm)	27.75 <sup>[13]</sup> 74.9 <sup>[25]</sup> 40.0 <sup>[26]</sup>	4.34 <sup>[13]</sup> 4.1 <sup>[27]</sup> 4.0 <sup>[26]</sup>
Angulo de contacto (°)	50.9 ±4.9 <sup>[28]</sup> 48.7 <sup>[25]</sup> 42.2 <sup>[29]</sup>	28.8 ±2.4 <sup>[28]</sup> 32.6 <sup>[30]</sup> 23.4 <sup>[29]</sup>
Punto isoelectrico (IEP)	5.5 <sup>[30]</sup> 3.9 <sup>[28]</sup> 4.2 <sup>[14]</sup>	3.0 <sup>[30]</sup> 2.7 <sup>[27]</sup> 2.8 <sup>[14]</sup>

#### 3.2.2 Composición del agua de mina

El AMD utilizado proviene de una mina de cobre activa de Chile. La muestra original fue microfiltrada en un equipo de Rhodia Orelis con una membrana cerámica (Kerasep, 0.45 μm) para remover las partículas o contaminación biológica. La composición de especies disueltas se detalla en la Tabla III-2

**Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración**

**Tabla III-2. Composición iónica de la muestra del drenaje ácido de minas**

Ion	mg/L	mEq/L	
Aniones	Sulfato	2443.50 ±28.9	50.88 ±0.49
	Fosfato	0.80	0.03
	Cloruro	117.30	3.31
	Fluoruro	3.10	0.16
	Nitrato	42.80	0.69
	Boro	0.02	-
	Sílice	26.60	-
Cationes	Aluminio	54.90 ±0.21	6.10 ±0.02
	Cobre	617.90 ±3.5	19.45 ±0.09
	Hierro	2.70 ±0.01	0.15 ±0.00
	Manganeso	196.90 ±0.11	7.17 ±0.00
	Zinc	65.80 ±0.11	2.01 ±0.00
	Calcio	117.20 ±1.24	5.85 ±0.05
	Magnesio	208.50 ±2.54	17.16 ±0.17
	Potasio	16.80	0.43
	Sodio	90.20	3.92
	Bario	0.03	0.00
	Estroncio	0.80	0.02
	Amonio	0.70	0.04
Desbalance iónico	6.35% ±0.24%		
Conductividad (mS/cm)	6.29 ±0.01		
pH	3.5 ±0.02		

**3.2.3 Configuración experimental de la nanofiltración**

La nanofiltración del AMD se realizó en una unidad de laboratorio de Alfa Laval PilotUnit 2.5” RO/NF. El equipo contiene un estanque de acero inoxidable de 20 l, una bomba de alta presión, dos manómetros (0-100 bar) situados a la entrada y la salida de la membrana, un sensor de temperatura (0-100°C), y dos medidores de flujos a las salidas del permeado y el concentrado. Se utilizó un intercambiador de calor, ubicado después del módulo de filtración, para mantener constante la temperatura con un criostato (Jeio Tech) con una solución de etilenglicol/agua (50%v/v). La presión y el caudal de circulación en la unidad piloto se ajustaron a través de la válvula de control manual en la corriente del concentrado y variando la frecuencia de la velocidad de la bomba. Un esquema de la unidad se observa en Fig. III-1.

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

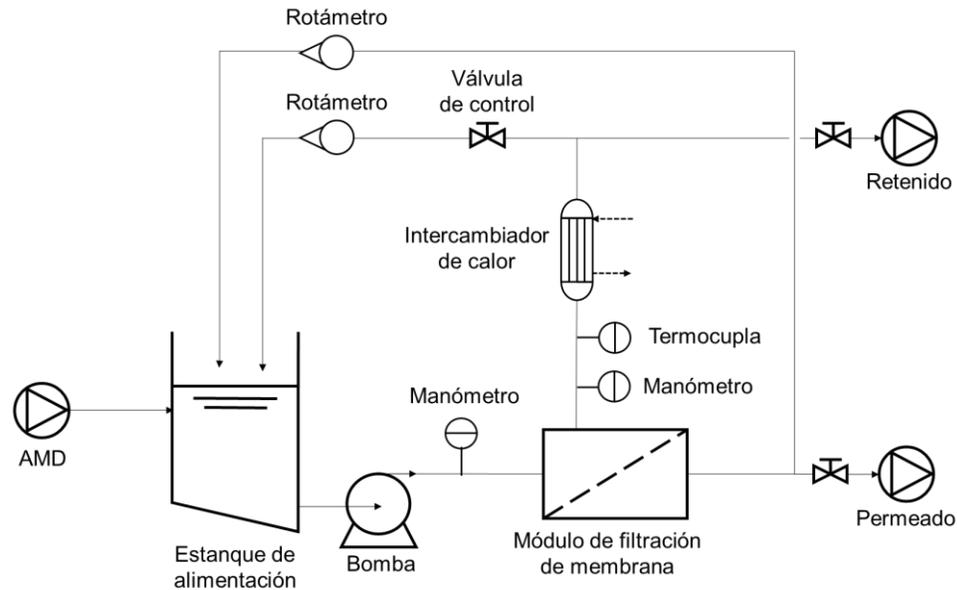


Fig. III-1. Esquema de la unidad de planta piloto de nanofiltración.

#### 3.2.4 Procedimiento experimental

#### 3.2.5 Evaluación del caudal de alimentación y la presión

Los experimentos de filtración fueron realizados en modo de recirculación total de modo que la concentración de alimentación fuera constante. Para ello, las corrientes de permeado y concentrado fueron devueltas al estanque de alimentación. El propósito principal fue analizar el comportamiento de la densidad de flujo de permeado, el rechazo, las resistencias y la polarización de la membrana frente a los cambios de presión y flujo de alimentación.

Inicialmente se realizó una filtración de agua destilada con ambas membranas sin recircular, de manera que las posibles impurezas fueran eliminadas del sistema. Después, el sistema fue utilizado en modo de recirculación total, a 30 bar y 25°C, hasta conseguir la estabilización (~1 hora). Posteriormente, el flujo de agua de permeado ( $J_w$ ) se midió bajo condiciones controladas (700 l/h y 25°C) para presiones de operación transmembrana ( $\Delta P$ ) de 4, 8, 10, 20 y 30 bar. El flujo de agua de permeado se calculó:

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} \quad (\text{III-1})$$

donde  $\Delta V/\Delta t$  es el volumen de permeado en el tiempo y  $A_m$  es el área efectiva de filtración. La constante de permeabilidad hidráulica ( $k_w$ ), fue determinada usando la siguiente expresión:

**Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración**

$$k_w = \frac{J_w}{\Delta P} \quad \text{(III-2)}$$

Los experimentos con AMD se realizaron con 30 litros de solución en modo de recirculación total. La filtración se realizó a un rango de presiones de 5-30 bar, con flujos de alimentación de 700, 1000, y 1400 l/h a 25°C. Para determinar la resistencia a la transferencia de masa a través de la membrana, se utilizó el modelo de resistencias en serie. La resistencia total es la suma de las resistencias individuales que incluyen la concentración por polarización, bloqueo de poros, adsorción, resistencia de la membrana, incrustaciones y resistencias debido a interacciones específicas:

$$R_T = \frac{\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi}{\mu \cdot J} \quad \text{(III-3)}$$

donde  $\Delta \pi$  es la diferencia de presión osmótica,  $\sigma$  es el coeficiente de reflexión,  $\mu$  es la viscosidad del agua a la temperatura de operación (25°C) y  $J$  es flujo de permeado obtenido del tratamiento del AMD. Suponiendo que el ensuciamiento incluye a la resistencia por adsorción, incrustación y el bloqueo de poros, la resistencia total se definió como ensuciamiento-polarización ( $R_{F+P}$ ) más la resistencia de la membrana ( $R_M$ ):

$$R_{F+P} = R_T - R_M = \left( \frac{\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi}{\mu \cdot J} \right) - \left( \frac{1}{\mu \cdot k_w} \right) \quad \text{(III-4)}$$

La diferencia de presión osmótica se calculó basándose en lo propuesto por Luo and Wan [10] para incorporar la resistencia ofrecida por la capa polarizada y ensuciamiento:

$$\Delta \pi = \sum_{i=0}^n (C_{bi} - C_{pi}) \cdot R \cdot T \quad \text{(III-5)}$$

donde  $C_{bi}$  y  $C_{pi}$  son las concentraciones del soluto  $i$  en la alimentación y permeado, respectivamente,  $R$  es la constante universal de los gases, y  $T$  es la temperatura. El coeficiente de reflexión ( $\sigma$ ) se estimó para cada soluto  $i$  [25, 31] y luego se promedió:

$$\sigma_i = 1 + \frac{(1 - R_i) \ln(1 - R_i)}{R_i} \quad \text{(III-6)}$$

donde  $R_i$  el rechazo real (intrínseco) del soluto  $i$  cuando se considera el fenómeno de polarización por concentración. El coeficiente de reflexión es una medida que permite determinar la eficiencia de la membrana en separar solutos y los valores son entre 0 y 1;  $\sigma = 0$  para membrana no selectiva (no hay separación de soluto), y  $\sigma = 1$  para membrana ideal semipermeable (no hay transporte de

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

soluto) [32, 33]. Shirazi et al. [33] reportaron que el valor del coeficiente de reflexión demuestra que el tamaño del soluto es similar o mayor que el poro cuando  $\sigma = 1$ , siendo el efecto estérico el fenómeno que predomina la separación. La desventaja del modelo utilizado es que no incluye los efectos de carga de la membrana.  $R_i$  [11]:

$$R_i = 1 - \frac{C_{pi}}{C_{mi}} = \frac{R_{0i} \exp\left(\frac{J}{k_i}\right)}{1 - R_{0i} \left[1 - \exp\left(\frac{J}{k_i}\right)\right]} \quad (\text{III-7})$$

donde  $C_{mi}$  es la concentración del soluto en la superficie de la membrana,  $k_i$  es el coeficiente de transferencia de masa en la capa polarizada y  $R_{0i}$  es el rechazo observado que se define como:

$$R_{0i} = 1 - \frac{C_{pi}}{C_{bi}} \quad (\text{III-8})$$

Adicionalmente, se calculó el módulo de polarización  $\beta$  [31, 34] que puede ser calculado:

$$\beta = \frac{C_{mi}}{C_{bi}} \quad (\text{III-9})$$

El coeficiente de transferencia de masa de cada especie ( $k_i$ ) se calculó a partir del número de Sherwood (Sh). Koutsou et al. [35] determinaron una correlación que permite determinar el  $k_i$  en membranas con espaciadores de diferentes razones de  $L/D$  (lado de la celda  $L$  sobre el diámetro del filamento  $D$ ). En el caso de las membranas NF270 y NF90:

$$Sh = 0.16 \cdot Re^{0.605} \cdot Sc^{0.42} = \frac{k_i \cdot d_h}{D_i} \quad (\text{III-10})$$

Los números de Reynolds ( $Re$ ) y Schmidt ( $Sc$ ) se definen como:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_h}{\mu} \quad Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_i} \quad (\text{III-11})$$

donde  $v$  es la velocidad tangencial en el módulo de espiral,  $D_i$  es el coeficiente de difusión y  $d_h$  el diámetro hidráulico. Los valores de  $v$ ,  $D_i$ , y  $d_h$  fueron calculados usando el método descrito por Van Gauwbergen [36] y Andrade et al. [20].

#### 3.2.6 Evaluación de la concentración de alimentación

El efecto de la concentración de la alimentación sobre la densidad de flujo de permeado, el rechazo, las resistencias y la polarización se realizaron en modo de concentración. El permeado

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

fue recolectado por separado y el rechazo se recirculó al depósito de alimentación hasta alcanzar un factor de reducción de volumen (VRF) deseado. VRF puede ser definido como:

$$VRF = \frac{V_F}{V_R} \quad \text{(III-12)}$$

donde  $V_F$  y  $V_R$  son el volumen inicial de alimentación y el volumen rechazo, respectivamente.

#### 3.2.7 Evaluación del ensuciamiento

El experimento para evaluar el ensuciamiento se realizó con una operación continua de larga duración. Las pruebas se realizan a una presión de 15 bar a un caudal de alimentación de 700 l/h a 25°C.

Adicionalmente, se determinó la resistencia generada por las incrustaciones realizando un lavado físico a baja velocidad con agua destilada con posterioridad al tratamiento del AMD. Una vez finalizado el lavado, se determinó su permeabilidad hidráulica. La resistencia de la incrustación  $R_I$  es:

$$R_I = R_{TF} - R_m = \frac{1}{k_{TF} \cdot \mu} - \frac{1}{k_w \cdot \mu} \quad \text{(III-13)}$$

donde  $R_{TF}$  y  $k_{TF}$  son la resistencia total y la permeabilidad de la membrana, respectivamente.

#### 3.2.8 Análisis

Las medidas de conductividad y pH fueron realizadas mediante un conductivímetro YSI (model 3200) y un pHmetro Hanna Instrument (model HI 2221), respectivamente. La concentración de iones de sulfatos y iones metálicos fueron medidos usando un espectrofotómetro (SulfaVer® 4 kit) y un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, AAnalyst 400), respectivamente.

### 3.3 Resultados y discusión

La evaluación de las condiciones operativas es una herramienta útil para investigar el rendimiento de separación y seleccionar las condiciones óptimas de tratamiento.

#### 3.3.1 Permeabilidad de las membranas

Las capacidades hidráulicas de ambas membranas fueron determinadas utilizando la permeabilidad del agua pura, y de la Fig. III-2 se puede inferir que la membrana NF270 muestra una mayor capacidad que la NF90. Usando la Ec. (III-2), las constantes de permeabilidad ( $k_w$ ) de la NF270 y NF90 fueron de  $9.05 \pm 0.09$  y  $5.22 \pm 0.07$  L/m<sup>2</sup> h bar, respectivamente a  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . Los

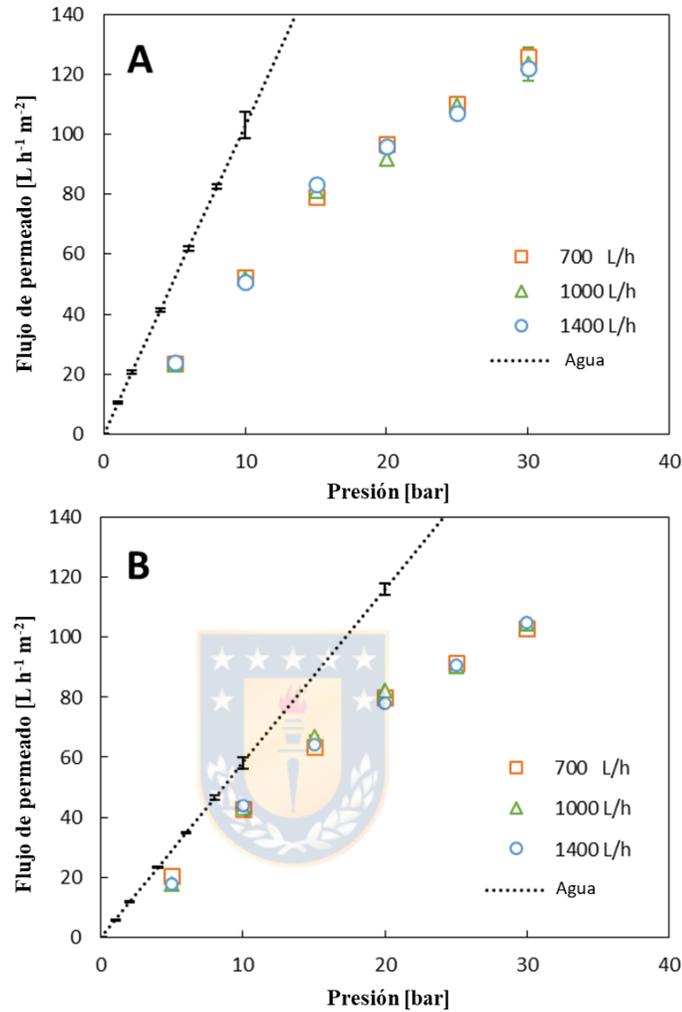
### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

valores de  $k_w$  fueron menores que los reportados por otros autores [4, 15, 17, 22, 34] para membranas planas. Los resultados de  $J_w$  confirman las características de las membranas NF270 y NF90 como membranas de tipo loose y tight, respectivamente [14]. Los tamaños de poro de la NF270 y NF90 (Tabla III-1) fueron consistentes con el flujo de permeado; sin embargo, Simon et al. [37] y Artuñ [14] demostraron que ambas membranas poseen radios de poro efectivo similares. Por lo tanto, la diferencia de permeabilidad sugeriría que la hidrofiliidad es un factor más importante en el tratamiento del AMD. Una membrana hidrófila se humedece mejor, facilitando el flujo a través de los poros. Así, NF270 podría ser una membrana útil en el tratamiento del AMD.

#### 3.3.2 Influencia de la presión aplicada

Las pruebas de densidad de flujo de permeado del AMD ( $J$ ) (Fig. III-2) permitieron determinar la presión crítica y cuantificar la cantidad de agua permeada de ambas membranas NF270 y NF90. El comportamiento del aumento de  $J$  con el incremento de la presión coincide con otras investigaciones realizadas en tratamiento de efluentes con NF con previa microfiltración o ultrafiltración [4, 7, 8, 15, 19]. Con el incremento de la presión,  $J$  se incrementa linealmente; sin embargo, se observó que la relación de densidad de flujo de permeado comenzó a disminuir después de 15-20 bar. La diferencia observada entre  $J_w$  y  $J$  bajo condiciones de baja presión (zona lineal) debido a la diferencia de presión osmótica entre el concentrado y el permeado [38]. Bajo una alta presión de operación, Mulder [31] demostró que  $\partial J / \partial \Delta P$  disminuyó significativamente cuando  $\Delta \pi$  era muy alto, alcanzando así un valor máximo de flujo de permeado ( $J_\infty$ ), que depende de la concentración de alimentación ( $C_b$ ), concentración en la superficie ( $C_m$ ), y el coeficiente de transferencia de masa ( $k_i$ ). Además, los efectos de polarización por concentración [9], flujo contradifusivo [31] y el ensuciamiento [33] también fueron importantes bajo una alta presión. Por lo tanto, los resultados de ambas membranas revelan una desviación en el flujo de permeado, sin embargo, el flujo de permeado máximo no fue alcanzado. Schäfer et al. [39] denominaron el punto de transición como el flujo crítico después del cual el ensuciamiento de la membrana se vuelve significativo durante largos intervalos de tiempo de trabajo. A 15-20 bar, el flujo crítico para la NF270 fue 81.13 L/h m<sup>2</sup>, mientras que para NF90 fue de 67.10 L/h m<sup>2</sup>. Ambiado et al. [5] también presentó resultados similares para una membrana NF enrollada en espiral (NF99).

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración



**Fig. III-2. Efecto de la presión y el caudal de alimentación en la permeabilidad de la membrana con el AMD en la membrana NF270 (A) y NF90 (B) a  $25 \pm 1$  °C.**

El rechazo global observado (conductividad) y el rechazo de especies en función de la presión para ambas membranas se muestran en la Fig. III-3. Los resultados mostraron un incremento del rechazo cuando se aumenta la presión. Entre 5 y 15 bar, el rechazo se incrementó 11.38% y 5.3% para las membranas NF270 y NF90, respectivamente, mientras que por encima de 15 bar, eran 6.67% y 0.5%, respectivamente. Por lo tanto, NF270 exhibió cambios significativos en el rechazo al aumentar la presión en comparación con NF90. Los resultados con respecto al rechazo dependen de la conductividad del permeado, que a su vez depende del flujo relativo de agua e iones que pasan a través de la membrana. La presión aumentó el flujo de agua a través de la membrana, pero el transporte de metales y sulfato fue obstruido por el efecto estérico y los efectos de carga

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

superficial (repulsión electrostática) [32, 40], resultando una mayor dilución de especies en el permeado y un aumento en el rechazo debido al alto flujo de solvente (Ec. (8)). Además, cuando la presión se incrementaba aún más, el transporte de iones hacia la membrana aumentaba y, por lo tanto, la polarización por concentración era más evidente ya que generaba una mayor fuerza impulsora para la difusión de iones a través de la membrana. Esto permitió una disminución en el rechazo debido a la disminución de la repulsión electrostática [32]. Ambiado et al. [5] observó este efecto en la membrana NF99 a presiones superiores a 20 bar.

El coeficiente de reflexión ( $\sigma$ ) determina el grado de contribución del transporte convectivo o difusivo en la separación. Presiones desde 5 a 15 bar, el valor de  $\sigma$  varió entre 0.74 y 0.86 para NF270, mientras que estuvo entre 0.94 y 0.97 para NF90. Para presiones superiores a 15 bar,  $\sigma$  alcanzó valores promedio de 0.95 y 0.98 para NF270 y NF90, respectivamente. Esto significa que a bajas presiones, el efecto de convección superó a la difusión, mientras que la separación fue dominada principalmente por el rechazo estérico o difusivo a presiones elevadas. El NF270 exhibió cambios significativos entre estos dos tipos de transporte, mientras que el rechazo en NF90 fue controlado por separación estérica.

Como se mencionó en la introducción, el pH de la alimentación modifica la carga superficial de la membrana de NF. Bajo el punto isoeléctrico (IEP) de la membrana, los grupos funcionales ácido-base son protonados y la carga de la membrana se vuelve positiva, y viceversa [6]. La carga de la membrana se hace mayor cuando su distancia del IEP, así como la densidad de los grupos funcionales, aumenta considerablemente [5, 10, 18]. Fuera del IEP, los co-iones (iones con el mismo signo de carga que la membrana) se rechazan con mayor fuerza, mientras que la electroneutralidad obliga a los contra-iones a serlo también (exclusión de Donnan) [3]. Los IEPs de cada membrana (encontradas en varias investigaciones) son presentadas en la Tabla III-1, y tienen un promedio de  $\sim 2.8$  y  $\sim 4.5$  para la NF270 y NF90, respectivamente. Como el pH de la AMD era 3.5, los signos de carga superficial de NF270 y NF90 fueron negativos y positivos, respectivamente, y también dependían de la cantidad de grupos carboxilo y amina de la capa activa o TFC. La carga superficial de NF90 generó mayor repulsión electrostática para el catión o el metal que NF270 (Fig. III-3); sin embargo, a presiones superiores a 25 bar, la diferencia en el rechazo entre las dos membranas fue mínima. Un alto rechazo de metales en NF90 también causó un alto rechazo de sulfato para mantener la electroneutralidad (había 50.88 mEq / l del anión sulfato en la AMD). Sin embargo, el rechazo de sulfato por NF270 no fue alto a pesar de su carga

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

negativa. Por lo tanto, puede postularse que el bajo rechazo electrostático por NF270 se produjo debido a la carga superficial negativa (potencial zeta) resultante de su proximidad al IEP [6] y la permeación de cationes a través de la membrana [17]. Finalmente, la diferencia de carga entre las dos membranas fue trivial a presiones más altas ( $> 25$  bar) debido al efecto estérico, un fenómeno predominante en la separación usando membranas con poros pequeños [41].

El rechazo de metales fue más alto para Al y más bajo para Cu ( $Al > Zn > Cu$ ) en ambas membranas. Este comportamiento fue consistente con el aumento de la energía molar estándar de Gibbs de solvatación o hidratación de iones [11, 32] (Tabla III-3). Los cationes y aniones en las soluciones están rodeados de moléculas de agua; los iones con el radio más pequeño y carga más alta generan la energía de hidratación más alta [42], lo que conlleva un aumento en el radio hidratado. Por lo tanto, se obtuvo un mayor rechazo de iones Al en comparación con el de los iones Cu y Zn por separación estérica. Por otro lado, el análisis químico de especiación de Al, Zn, Cu y sulfato a un pH de 3.5 indica la formación parcial de otras especies cargadas y no cargadas [43]. Para aluminio, fracciones de especies de  $AlSO_4^+$ ,  $Al(SO_4)_2^-$ , y  $Al^{3+}$  fueron 79.9%, 17.57%, y 3.6%, respectivamente; para zinc, las fracciones de especies de  $ZnSO_4$ ,  $Zn^{2+}$ , y  $Zn(SO_4)_2^{2-}$  fueron 70.1%, 23.9% y 6%, respectivamente; y finalmente, para el cobre, las fracciones de especies de  $CuSO_4$  y  $Cu^{2+}$  fueron 71.8%, y 28.2%, respectivamente. Este orden de distribución es el inverso del orden de rechazo de especies obtenido (solo ocurre si se considera la fracción de iones divalentes). La fracción de especies asociada con el sulfato podría producir compuestos más grandes y causar un aumento en el rechazo de especies.

El rechazo (conductividad) exhibió una diferencia significativa en comparación con el rechazo de especies individuales en ambas membranas (Fig. III-3). Childress y Elimelech [18] explicaron que la alta conductividad asociada con los protones  $H^+$  ( $3.5 \cdot 10^{-2} S m^2/mol$ ) en el permeado controló significativamente el rechazo general, a diferencia de los casos de cobre ( $1.07 \cdot 10^{-2} S m^2/mol$ ), aluminio ( $1.83 \cdot 10^{-2} S m^2/mol$ ), zinc ( $1.05 \cdot 10^{-2} S m^2/mol$ ), o iones sulfatos ( $1.6 \cdot 10^{-2} S m^2/mol$ ) [44]. El aumento de la concentración de  $H^+$  en el flujo de permeado con NF se ha demostrado en trabajos anteriores [5, 10]. Por lo tanto, se puede inferir que el rechazo general de las especies fue menor que el rechazo de las especies individuales debido al aumento de iones monovalentes, como  $H^+$ , hacia el permeado. En promedio, la diferencia entre el rechazo global y los rechazos por iones fueron 14.26% y 6.41% para NF270 y NF90, respectivamente.

Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

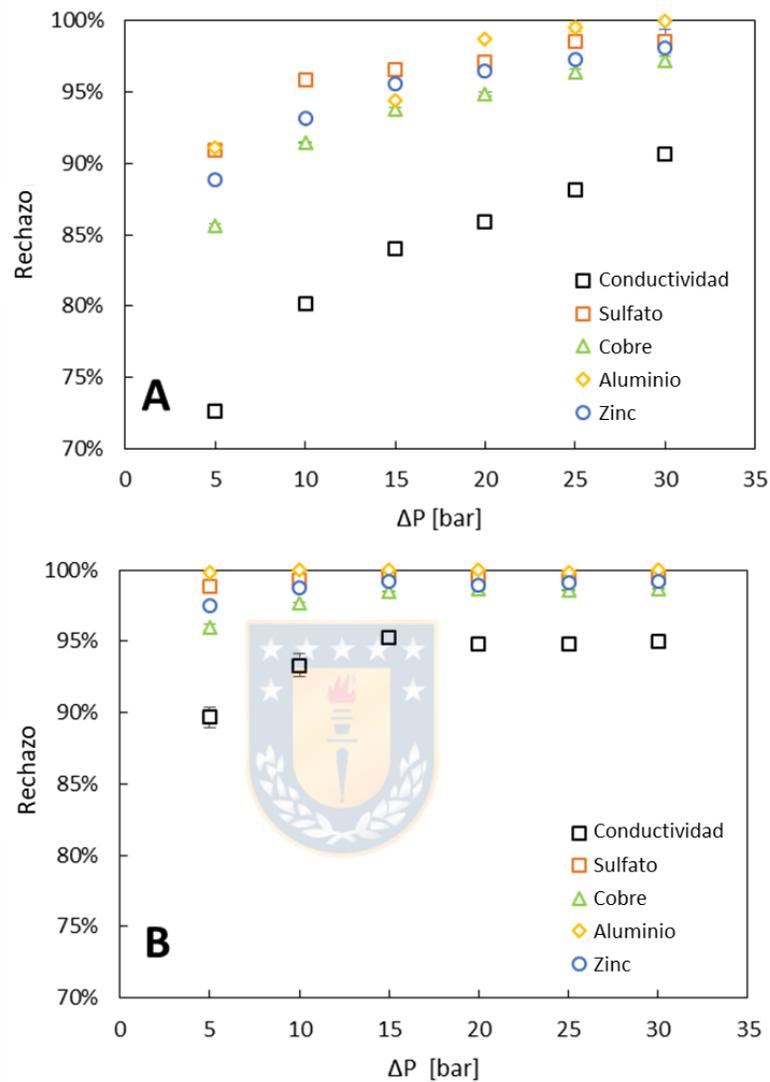


Fig. III-3. Efectos de la presión sobre el rechazo observado de la conductividad, sulfato, cobre, aluminio y zinc a un flujo de alimentación de 1000 L/h y  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  para las membranas NF270 (A) y NF90 (B).

**Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración**

**Tabla III-3. Radio (r), ancho del radio de capa hidratada ( $\Delta r$ ), número de moléculas de agua en la capa hidratada (n) y energía estándar de hidratación de iones de Gibbs ( $\Delta_{hyd}G^\circ$ ) a 298.15 K [45].**

Ion	$r$ [nm]	$\Delta r$ [nm]	$n$	$\Delta_{hyd}G^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Aluminio	0.053	0.324	20.4	-4,525
Zinc	0.075	0.220	9.6	-1,955
Cobre	0.096	0.224	9.9	-2,010
Sulfato	0.230	0.043	3.1	-1,080

El efecto del cambio en la presión de operación sobre la resistencia debido a la polarización-ensuciamiento de la membrana se muestra en Fig. III-4.  $R_{F+P}$  permaneció prácticamente constante a presiones inferiores a 15 bar y luego aumentó casi linealmente. La membrana NF270 era más propensa a las incrustaciones y la polarización durante el tratamiento, pero tenía un mayor flujo de permeado; la resistencia total de filtración del AMD fue menor para NF270.  $R_{F+P}$  también era consistente con las propiedades superficiales de la membrana (Tabla III-1) como NF270 generó menos resistencia a la permeabilidad al agua debido a la menor rugosidad de la superficie y a un menor ángulo de contacto [12].

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

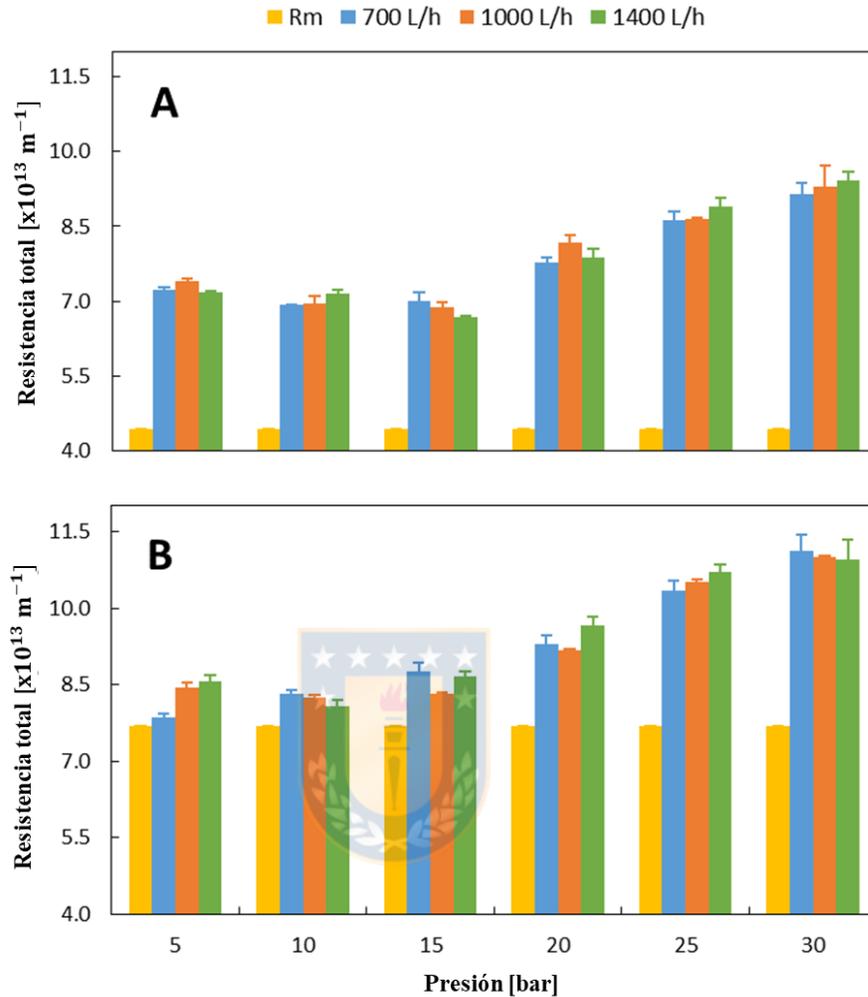


Fig. III-4. Variación de la resistencia total con presión para NF270 (A) y NF90 (B). A modo de comparación, resistencia de membrana  $R_m$  también es mostrada.

#### 3.3.3 Influencia de la velocidad de alimentación o flujo de alimentación

Como la velocidad de alimentación tiene un impacto en la polarización por concentración, se estudiaron los cambios en la velocidad tangencial en el módulo enrollado en espiral. Además, también se estudiaron los efectos de la velocidad de alimentación en la densidad del flujo de permeado, el rechazo y las resistencias.

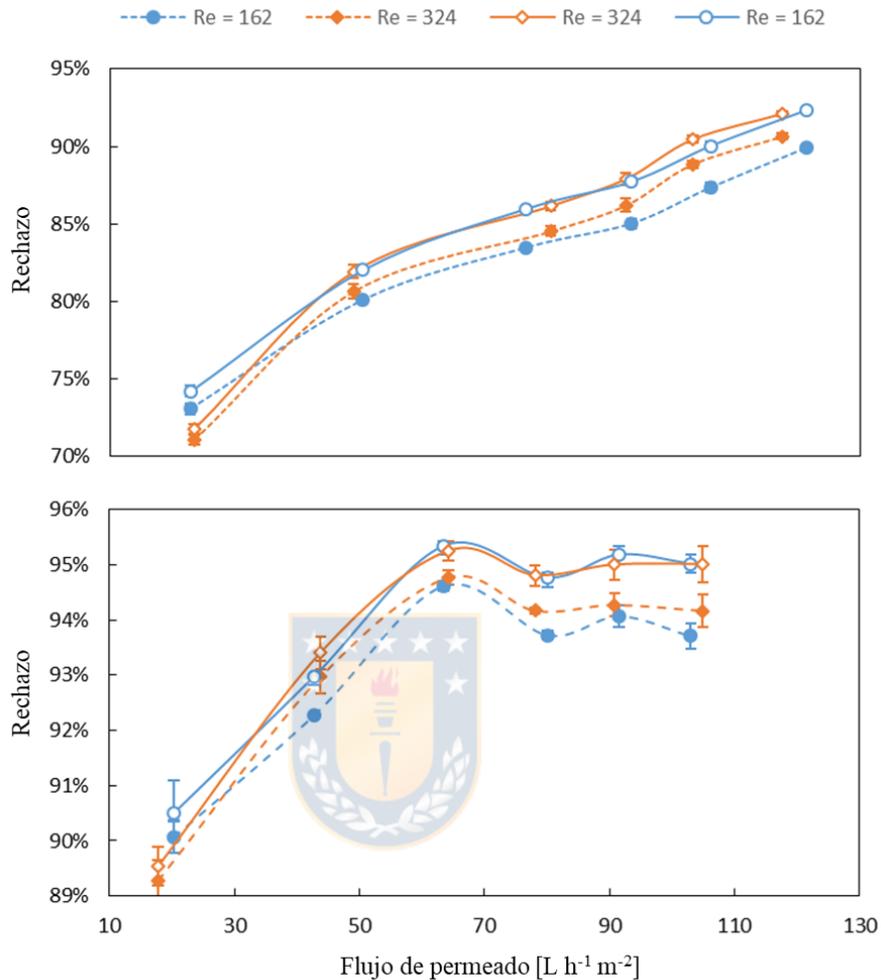
Los flujos de alimentación se eligieron del rango operativo normal de una planta NF con módulos enrollados en espiral. El número de Reynolds no excedió el régimen de transición y osciló entre 100 y 1000 [34]. Los flujos de alimentación evaluados fueron 700, 1000, y 1400 L/h, con

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

velocidades tangenciales de 0.209, 0.298 0.417 m/s y números de Reynolds de 162, 231, y 324, respectively.

Para el rango de Re estudiado en ambas membranas, no hubo un efecto perceptible en la densidad de flujo de permeado como resultado del cambio en la velocidad de alimentación de un valor bajo a alto (Fig. III-2). Ambiado et al. [5] demostró hallazgos similares; sin embargo, según Rieger et al. [8] y Al-Zoubi et al. [19], el aumento en el flujo de alimentación en membranas de lámina plana causó un aumento en la densidad de flujo de permeado. Como estos estudios no informaron velocidades o Re, es imposible establecer una comparación. Andrade et al. [20] explicó el efecto del cambio en Re (de 8 a 15) en rangos de baja velocidad. Fig. III-5 muestra un ligero aumento en el rechazo (conductividad) con un aumento en la velocidad de alimentación para ambas membranas. Es evidente que los rechazos reales ( $R$ ) fueron mayores que los rechazos observados ( $R_o$ ) y la diferencia disminuyó a medida que Re aumentó. Este comportamiento se puede explicar por la disminución de la polarización de la membrana debido al aumento de la velocidad de alimentación y el esfuerzo de corte [40]. Además, el cambio en la velocidad también aumenta el coeficiente de transferencia de masa ( $k$ ) de la capa polarizada debido al aumento en el número de Sh (Ec. (III-10)). La disminución en la polarización fue más importante en la NF270 que en la NF90 porque NF270 generó una mayor polarización debido al mayor flujo de permeado. También se observó que el aumento en la velocidad no produjo ningún aumento significativo en el rechazo (real u observado) en ninguna de las membranas.

**Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración**



**Fig. III-5. Efecto del número Re en el rechazo general por NF270 (A) y NF90 (B) (rechazo observado - símbolos sólidos, rechazos reales - símbolos vacíos).**

El efecto del cambio de velocidad de alimentación en el módulo  $\beta$  se presenta en Fig. III-6. Es evidente que los valores de  $\beta$  fueron consistentes con la polarización de concentración típica de efluentes inorgánicos ( $<2$ ) [46]. El aumento en el valor de Re de 162 a 324 causó una disminución en la polarización de la concentración ( $\beta$ ) en aproximadamente 34.7% y 30.9% en NF270 y NF90, respectivamente, y, en consecuencia, un ligero aumento en el rechazo de especies (Fig. III-5). Además, el aumento de la presión osmótica de la solución generó una disminución de  $\partial J / \partial \Delta P$ . Sin embargo, el aumento en la velocidad o Re no afectó el flujo de permeado (Fig. III-2).

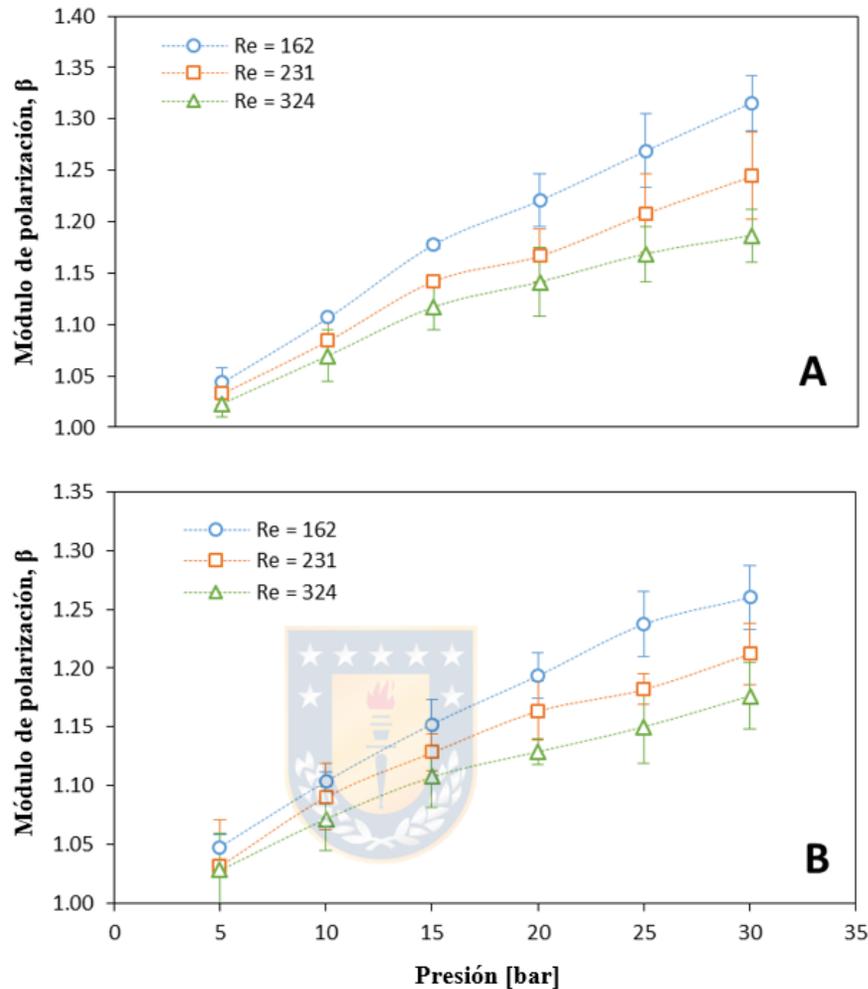


Fig. III-6. Efecto del número Re sobre el módulo de polarización ( $\beta$ ) para NF270 (A) y NF90 (B).

Fig. III-4 representa el efecto del cambio en Re sobre la resistencia total a diferentes presiones. La hidrodinámica de los sistemas de filtración tangencial, especialmente el aumento en la velocidad de alimentación, tiene una fuerte influencia en la resistencia total o la resistencia debido al ensuciamiento y la polarización [33]. El aumento en la velocidad causó un aumento en esfuerzo de corte en la superficie, limitando así la acumulación de partículas e iones en ella; sin embargo, el efecto depende de varios factores, como la naturaleza de las partículas e iones y la presión aplicada al sistema [33]. Los resultados obtenidos no tienen una relación clara con el aumento de la velocidad, lo que se podría explicar debido a que la capa de polarización en la velocidad empleada no se vio afectada significativamente por el cambio en Re. Es importante mencionar que

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

los efluentes fueron previamente tratados mediante ultrafiltración; por lo tanto, el aumento de la resistencia no puede explicarse por la acumulación de partículas. Además, no se detectaron la sobresaturación de sólidos que causan incrustaciones en el AMD, como  $CaSO_4$  [46], y el aumento de la turbidez total en el modo de recirculación total no fue observado.

#### 3.3.4 Influencia en la concentración de alimentación

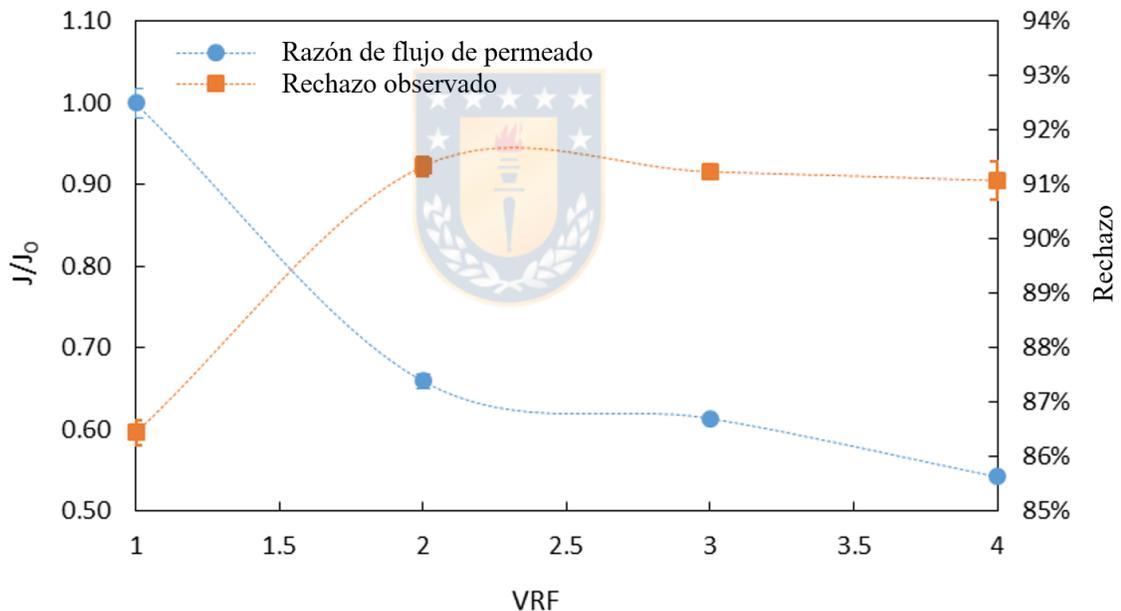
Se llevaron a cabo pruebas de reducción de volumen para concentrar la AMD. Se seleccionó una presión de 20 bar y un flujo de alimentación de 700 L / h para tener una baja resistencia y un alto flujo de permeado al eliminar la polarización de la concentración y minimizar el consumo de energía. El estudio se realizó con la membrana NF270 debido a su alta capacidad de tratamiento, rechazo aceptable, baja resistencia a la filtración y baja polarización a presiones moderadas. En cada VRF, se tomaron varias muestras para determinar el contenido de sulfato y metal. Los rechazos (reales y observados) y el coeficiente de reflexión se calcularon sobre la base de la conductividad utilizando las ecuaciones Eqs. (6), (7) y (8). La presión osmótica se calculó con la suma de las concentraciones iniciales de las especies analizadas a diferentes VRF suponiendo un error asociado de ~ 10%.

Fig. III-7 muestra el efecto del aumento de VRF en la densidad de flujo de permeado y el rechazo observado, mientras que los resultados de los análisis de especies, presión osmótica, coeficiente de reflexión y resistencia total se muestran en la Tabla III-4. Es importante notar que la disminución en la densidad de flujo coincidió con el aumento en la resistencia total debido al aumento en la concentración de la alimentación. La resistencia ensuciamiento-polarización total de la membrana aumentó de 43.93% (VRF = 1) a 65.50% (VRF = 4). Además, la disminución de la presión efectiva ( $\Delta P - \sigma \Delta \pi$ ) debido al aumento de la presión osmótica también contribuyó a la disminución de la densidad del flujo de permeado (Fig. III-8). Por lo tanto, se puede inferir que el aumento en la concentración causó un aumento en la deposición de especies o incrustaciones en la superficie. Al-Rashdi et al. [4] mostró que el cobre genera bloqueos e incrustaciones en la superficie y su adsorción aumentó cuando la solución tenía un pH bajo. Además, la densidad de flujo de permeado (Fig. III-7) exhibió un rápido período inicial de disminución del flujo seguido de un pequeño cambio hasta alcanzar un estado estacionario.

Se observó que hubo un aumento y una ligera disminución en el rechazo observado debido al aumento en VRF (Fig. III-7). La razón de este comportamiento aún no está clara; sin embargo, Fang y Deng [47] obtuvieron resultados similares en el tratamiento de As (V) con membranas NF.

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

El comportamiento se podría explicar por la atracción o unión de especies en la membrana, lo que provoca una disminución en el tamaño de poro efectivo [42, 48]. Tansel et al. [42] informaron que las especies más grandes pueden perder fácilmente su capa hidratada cuando se encuentran cerca de la membrana, generando así un vínculo más fuerte con la superficie. Los resultados del coeficiente de reflexión ( $\sigma$ ) indican que hubo una disminución en el transporte convectivo debido a la disminución en el tamaño de poro efectivo [33]. Además del efecto de exclusión de tamaño, el rechazo en NF también puede verse afectado por una inversión de la carga superficial de la membrana [48] causada por el aumento de la concentración. Este fenómeno ocurre cuando las membranas tienen una carga superficial negativa y atraen predominantemente cationes en la vecindad de la capa de membrana activa, produciendo así un cambio en la carga volumétrica efectiva [40].



**Fig. III-7. Flujo de permeado normalizado y rechazo real de la membrana NF270 a 20 bar, 700 L/h y 25 ° C en función de VRF**

Los resultados con respecto a la concentración de especies en el concentrado (Tabla III-4 and Fig. III-9) demuestran que el aumento en  $C_i/C_{i0}$  fue proporcional al aumento de VRF y los metales mostraron un aumento más significativo. La falta de correlación se debió a la pérdida de iones, el flujo de permeado y la acumulación de iones en la membrana. Es importante notar que Cu demostró la menor pérdida, generando así su recuperación en el concentrado. De acuerdo con Al-

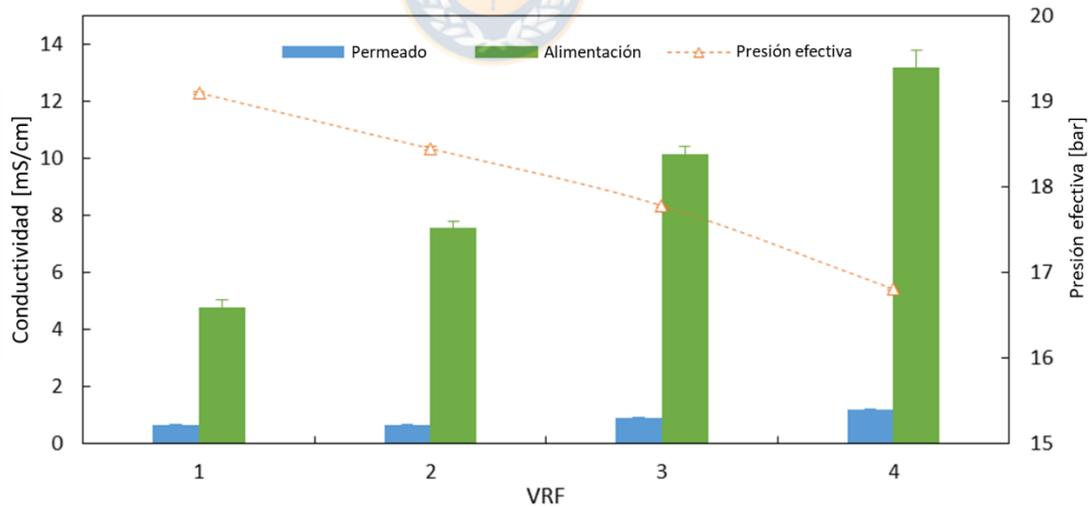
**Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración**

Zoubi et al. [21], la disminución de sulfato se debió a la formación de incrustaciones como  $CaSO_4$  [46] en el concentrado.

**Tabla III-4. Composiciones de las diferentes soluciones VRF**

VRF	Alimentación [mg/L]				$\pi$ [bar]	$\sigma$	$R_T$ [ $\times 10^{13} m^{-1}$ ]
	Sulfato	Cobre	Aluminio	Zinc			
1	2613.0 $\pm$ 10.0	673.1 $\pm$ 22.1	302.9 $\pm$ 8.2	69.15 $\pm$ 1.2	1.26 $\pm$ 0.02	0.712	7.91 $\pm$ 0.01
2	3411.0 $\pm$ 20.5	1292.8 $\pm$ 25.1	547.4 $\pm$ 16.1	113.17 $\pm$ 1.0	1.96 $\pm$ 0.03	0.789	11.6 $\pm$ 0.01
3	4913.0 $\pm$ 15.0	1838.5 $\pm$ 31.1	788.8 $\pm$ 5.0	164.50 $\pm$ 1.3	2.82 $\pm$ 0.02	0.786	12.0 $\pm$ 0.01
4	7637.0 $\pm$ 22.5	2512.2 $\pm$ 43.9	1066.5 $\pm$ 3.7	232.83 $\pm$ 1.4	4.09 $\pm$ 0.02	0.781	12.9 $\pm$ 0.01

Finalmente, los análisis de densidad de flujo de permeado y rechazo de membrana basados en las mediciones de VRF proporcionan información importante para escalar a un tratamiento continuo del AMD con concentraciones variables. Si bien, el flujo de permeado disminuyó en aproximadamente un 50%, el rechazo se mantuvo alto sin afectar la calidad del permeado a pesar de que la conductividad de la alimentación aumentó (Fig. III-8).



**Fig. III-8. Variación de la presión efectiva y la conductividad del permeado y la alimentación de la membrana NF270 a 20 bar, 700 L/h y 25 ° C en función de VRF.**

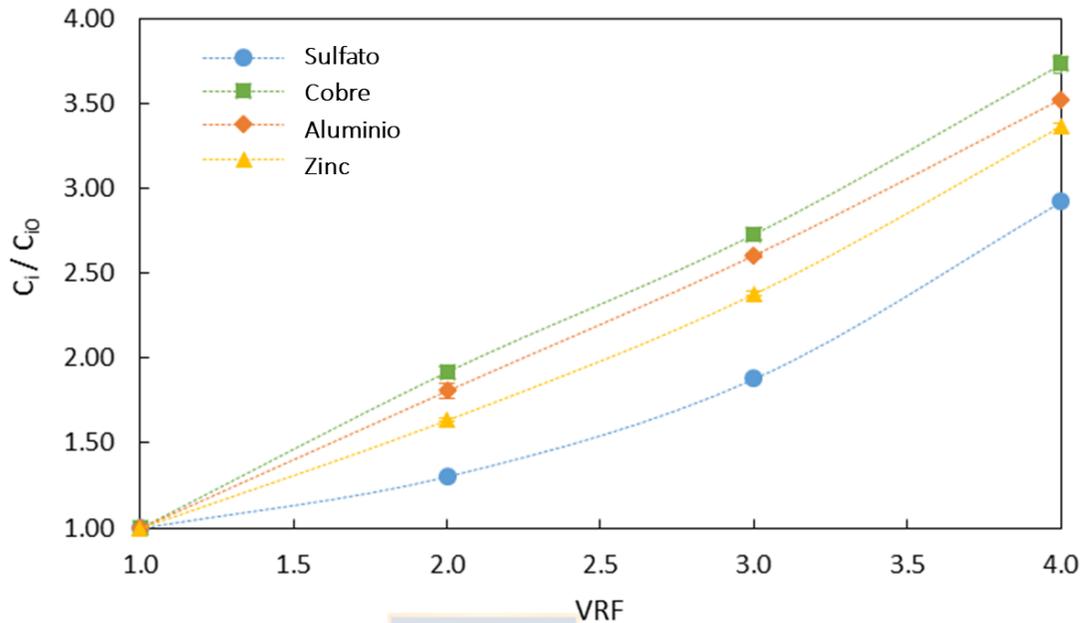


Fig. III-9. Variación de la relación de concentración de especies en el concentrado para la membrana NF270 a 20 bar, 700 L/h y 25 ° C en función de VRF.

### 3.3.5 Tratamiento continuo

El rendimiento de NF270 en respuesta al tiempo de exposición se evaluó evaluando el flujo de permeado y el rechazo en función de la conductividad. En Fig. III-10A, se observó que la densidad del flujo de permeado disminuyó durante al menos siete días y luego permaneció constante. Este fenómeno se puede explicar por la evolución temporal de  $R_{F+P}$ , en la cual después de un aumento inicial,  $R_{F+P}$  alcanzó un estado estacionario en respuesta a la filtración (Fig. III-10B). El incremento de  $R_{F+P}$  de 39.8% a 46.7%, explica la disminución del flujo de permeado ~10%. Además, la disminución debido al ensuciamiento siguió un patrón particular que fue similar al experimento llevado a cabo por Lin et al. [49]. En su investigación, se propuso un modelo de disminución de flujo de permeado de cuatro etapas (polarización, nucleación, disminución de cristalización y deposición, y estado estacionario) para el ensuciamiento para  $CaSO_4$  en una membrana NF.

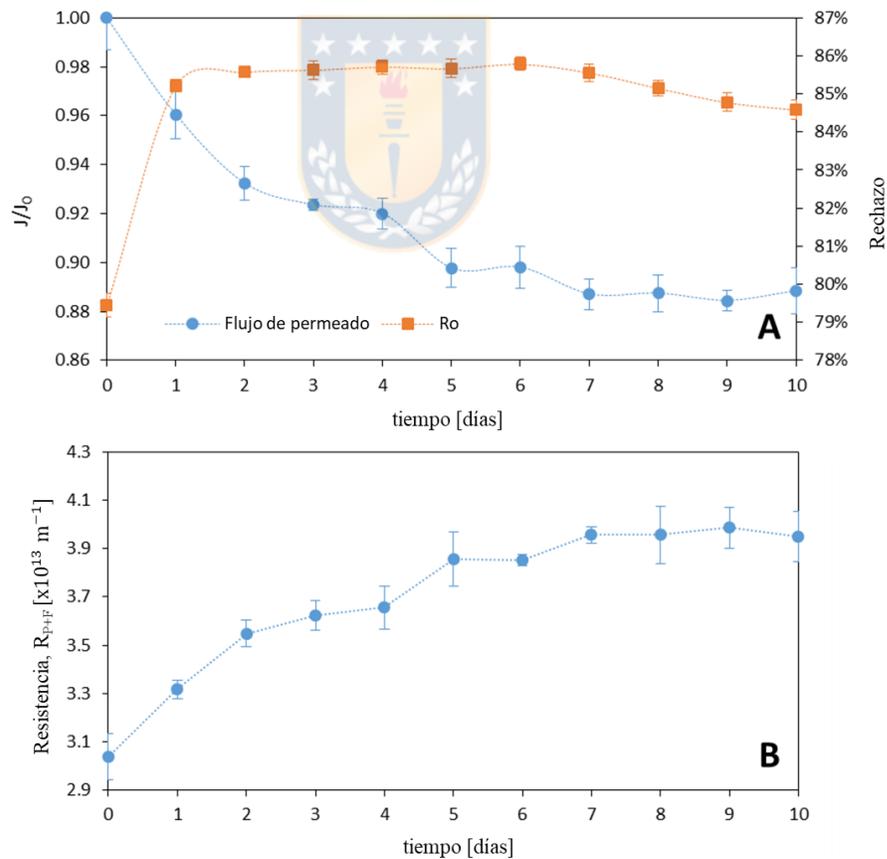
Para determinar el ensuciamiento por incrustaciones o precipitación de especies, se realizó una limpieza física a baja velocidad seguida de una caracterización mediante la permeabilidad hidráulica. Se descubrió que la resistencia debido a las incrustaciones y a la polarización fueron

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

de  $1.74 \times 10^{13} \text{ [m}^{-1}\text{]}$  y  $2.05 \times 10^{13} \text{ [m}^{-1}\text{]}$ , respectivamente. Por lo tanto, la contribución de la polarización y la incrustación al ensuciamiento fue del 22,81% y del 24,30%, respectivamente, cuando se alcanzó el estado estacionario.

Además, los rechazos observados produjeron una alta eliminación de metales y sulfato. El aumento en el rechazo ( $\sim 7\%$ ) al comienzo del tratamiento no fue completamente discernible. La disminución del radio de los poros (bloqueo), la inversión de carga o simplemente una dinámica de ajuste en la capa de membrana activa podrían ser las razones de este comportamiento.

Los resultados del proceso de limpieza con respecto a la permeabilidad y la resistencia total se presentan en la Tabla III-5. La disminución de la permeabilidad en la NF270 fue cercana al 28% después del tratamiento con AMD. Además, se observó una buena recuperación de la membrana (99%) después del tratamiento alcalino y ácido. Por lo tanto, los resultados de recuperación de la membrana indican que la membrana es aplicable en el proceso de operación continua a largo plazo.



**Fig. III-10. Variación de (A) flujo de permeado y rechazo, (B) resistencia a la polarización por incrustación en el tiempo de NF270 a 700 L/h y 10 bar a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ \text{C}$ .**

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

**Tabla III-5. Permeabilidad hidráulica y resistencia total de NF270 antes y después del proceso de limpieza.**

Condición	Permeabilidad hidráulica [L/m <sup>2</sup> h bar]	Resistencia total [× 10 <sup>13</sup> m <sup>-1</sup> ]
Antes del tratamiento del AMD	9.01 ±0.115	4.45 ±0.057
Después del tratamiento del AMD	5.67 ±0.038	7.08 ±0.047
Después de la limpieza	8.98 ±0.161	4.47 ±0.080

#### 3.4 Conclusiones

El tratamiento de los efluentes industriales es generalmente difícil debido a su variabilidad química. No obstante, las membranas comerciales enrolladas en espiral demostraron una alta capacidad de remoción de metales y sulfato durante ambas operaciones de concentración y continua en el AMD. El aumento en la presión de operación tuvo una fuerte influencia en el flujo de permeado en ambas membranas, se observó que la diferencia en el flujo de permeado entre las membranas NF270 y NF90 aumentó importantemente a presiones superiores de 15 bar. Además, en comparación con la NF90, la NF270 demostró una mayor tasa de aumento del rechazo inicial con la presión; sin embargo, no se notó diferencia en la remoción de especies entre estas dos membranas cuando la presión superó los 25 bar. El aumento del número de Reynolds no tuvo un efecto perceptible en el flujo de permeado o el rechazo de especies, pero a medida que la presión aumentó, el cambio en Re (bajo a alto) causó una disminución en el módulo de polarización ( $\beta$ ) en ambas membranas.

La baja resistencia a la filtración, la alta capacidad de eliminación, baja polarización por concentración y el alto flujo de permeado a bajas presiones de operación fueron los factores principales para seleccionar el NF270 en las pruebas de concentración y operación continua. El aumento en la concentración de alimentación causó una disminución en el flujo de permeado y un aumento en el rechazo debido al aumento en la resistencia y la disminución en la presión efectiva. La operación continua mostró que la resistencia producida por el ensuciamiento y la polarización representaron el 46.7% de la resistencia total y también disminuyó el flujo de permeado en ~10%. Además, se observó una excelente recuperación de la membrana (99%) después de la limpieza alcalina y ácida.

**Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración**

**Nomenclatura**

Símbolo	Unidades	Descripción
$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$	$\text{kJ mol}^{-1}$	Energía molar estándar de Gibbs de solvatación o hidratación de iones
$A_m$	$\text{m}^2$	Área de filtración efectiva
$C_{Ri}$	$\text{mg L}^{-1}$	Concentración del soluto $i$ en el rechazo
$C_{bi}$	$\text{mg L}^{-1}$	Concentración del soluto $i$ en la alimentación
$C_{mi}$	$\text{mg L}^{-1}$	Concentración del soluto $i$ en la superficie de la membrana
$C_{pi}$	$\text{mg L}^{-1}$	Concentración del soluto $i$ en el permeado
$D_i$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Coefficiente de diffusion
$J_w$	$\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$	Flujo de permeado de agua
$R_{0i}$	%	Rechazo observado
$R_F$	$\text{m}^{-1}$	Resistencia a la transferencia de masa debido al ensuciamiento
$R_{F+P}$	$\text{m}^{-1}$	Resistencia a la transferencia de masa debido al ensuciamiento y polarización
$R_I$	$\text{m}^{-1}$	Resistencia a la transferencia de masa debido a incrustaciones
$R_M$	$\text{m}^{-1}$	Resistencia a la transferencia de masa debido a la membrana
$R_P$	$\text{m}^{-1}$	Resistencia a la transferencia de masa debido a la polarización
$R_T$	$\text{m}^{-1}$	Resistencia total
$R_i$	%	Rechazo real (intrínseco) del soluto $i$
$k_i$	$\text{cm}^2/\text{s}$	Coefficiente de transferencia de materia
$k_w$	$\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$	Constante de permeabilidad hidráulica
$r_i$	nm	Radio iónico
$\Delta r$	nm	Ancho de la capa de ion hidratado
$n$	-	Número de moléculas de agua en la capa hidratada
AMD	-	Drenaje ácido de mina
$P$	bar	Presión
$T$	$^\circ\text{C}$	Temperatura
$V$	L	Volumen
VRF	-	Factor de reducción de volumen
$v$	$\text{m s}^{-1}$	Velocidad tangencial en el módulo

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

#### *Letras griegas*

Símbolo	Unidades	Descripción
$\pi$	bar	Presión osmótica
$\sigma$	.	Coefficiente de reflexión
$\beta$	-	Módulo de polarización
$\mu$	Pa·s	Viscosidad

#### 3.5 Agradecimientos

Nos gustaría agradecer el apoyo financiero a este estudio por parte del Proyecto FONDAP / CRHIAM 15130015 y el Proyecto CONICYT 21160607.

#### 3.6 References

- [1] G.S. Simate, S. Ndlovu, Acid mine drainage: Challenges and opportunities, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1785-1803.
- [2] B. Vital, J. Bartacek, J.C. Ortega-Bravo, D. Jeison, Treatment of acid mine drainage by forward osmosis: Heavy metal rejection and reverse flux of draw solution constituents, *Chemical Engineering Journal* 332 (2018) 85-91.
- [3] S. Zhao, C. Ba, Y. Yao, W. Zheng, J. Economy, P. Wang, Removal of antibiotics using polyethylenimine cross-linked nanofiltration membranes: Relating membrane performance to surface charge characteristics, *Chemical Engineering Journal* 335 (2018) 101-109.
- [4] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination* 315 (2013) 2-17.
- [5] K. Ambiado, C. Bustos, A. Schwarz, R. Borquez, Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining, *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 75 (2016) 705-715.
- [6] M. Mullett, R. Fornarelli, D. Ralph, Nanofiltration of Mine Water: Impact of Feed pH and Membrane Charge on Resource Recovery and Water Discharge, *Membranes* 4 (2014) 163-180.
- [7] B.C. Ricci, C.D. Ferreira, A.O. Aguiar, M.C.S. Amaral, Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent, *Separation and Purification Technology* 154 (2015) 11-21.

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

- [8] A. Rieger, P. Steinberger, W. Pelz, R. Haseneder, G. Härtel, Mine water treatment by membrane filtration processes - Experimental investigations on applicability, *Desalination and Water Treatment* 6 (2009) 54-60.
- [9] S.S. Bucs, N. Farhat, J.C. Kruithof, C. Picioreanu, M.C.M. van Loosdrecht, J.S. Vrouwenvelder, Review on strategies for biofouling mitigation in spiral wound membrane systems, *Desalination* (2018).
- [10] J. Luo, Y. Wan, Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review, *Journal of Membrane Science* 438 (2013) 18-28.
- [11] C.-V. Gherasim, P. Mikulášek, Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination* 343 (2014) 67-74.
- [12] D. Rana, T. Matsuura, Surface modifications for antifouling membranes, *Chemical reviews* 110 (2010) 2448-2471.
- [13] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohammad, Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy, *Desalination* (2005) 187-199.
- [14] G. Artuğ, Modelling and Simulation of nanofiltration membranes, Cuvillier2007.
- [15] A.O. Aguiar, L.H. Andrade, B.C. Ricci, W.L. Pires, G.A. Miranda, M.C.S. Amaral, Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions, *Separation and Purification Technology* 170 (2016) 360-369.
- [16] A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects, *Desalination* 356 (2015) 226-254.
- [17] C. Bellona, J.E. Drewes, The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, *Journal of Membrane Science* 249 (2005) 227-234.
- [18] A.E. Childress, M. Elimelech, Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics, *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 3710-3716.
- [19] H. Al-Zoubi, A. Rieger, P. Steinberger, W. Pelz, R. Haseneder, G. Härtel, Optimization Study for Treatment of Acid Mine Drainage Using Membrane Technology, *Separation Science and Technology* 45 (2010) 2004-2016.

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

- [20] L.H. Andrade, A.O. Aguiar, W.L. Pires, L.B. Grossi, M.C.S. Amaral, Comprehensive bench- and pilot-scale investigation of NF for gold mining effluent treatment: Membrane performance and fouling control strategies, *Separation and Purification Technology* 174 (2017) 44-56.
- [21] H. Al-Zoubi, A. Rieger, P. Steinberger, W. Pelz, R. Haseneder, G. Härtel, Nanofiltration of Acid Mine Drainage, *Desalination and Water Treatment* 21 (2010) 148-161.
- [22] L.H. Andrade, B.C. Ricci, L.B. Grossi, W.L. Pires, A.O. Aguiar, M.C.S. Amaral, Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability, *Chemical Engineering Journal* 323 (2017) 545-556.
- [23] L.D. Nghiem, S. Hawkes, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology* 57 (2007) 176-184.
- [24] M.J. López-Muñoz, A. Sotto, J.M. Arsuaga, B. Van der Bruggen, Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 194-201.
- [25] Y.L.G. De Schwarz, D.A. Cornwell, Y.A.L. Gouellec, A.R. Foundation, L.B.W. Department, R.C. Cheng, A Novel Approach to Seawater Desalination Using Dual-staged Nanofiltration, *Awwa Research Foundation* 2006.
- [26] A. Subramani, X. Huang, E.M. Hoek, Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic-fouled polyamide membranes, *Journal of colloid and interface science* 336 (2009) 13-20.
- [27] K.L. Tu, A.R. Chivas, L.D. Nghiem, Effects of membrane fouling and scaling on boron rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination* 279 (2011) 269-277.
- [28] K.L. Tu, L.D. Nghiem, A.R. Chivas, Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 700-706.
- [29] L.D. Nghiem, D. Vogel, S. Khan, Characterising humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator, *Water research* 42 (2008) 4049-4058.
- [30] V.T. Do, C.Y. Tang, M. Reinhard, J.O. Leckie, Degradation of polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes by hypochlorite, *Environ Sci Technol* 46 (2012) 852-859.
- [31] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer 1996.

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

- [32] C.-V. Gherasim, J. Cuhorka, P. Mikulášek, Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling, *Journal of Membrane Science* 436 (2013) 132-144.
- [33] S. Shirazi, C.-J. Lin, D. Chen, Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review, *Desalination* 250 (2010) 236-248.
- [34] A.J.C. Semião, A.I. Schäfer, Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 381 (2011) 132-141.
- [35] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schmidt number, *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 234-251.
- [36] D. Van Gauwbergen, & Baeyens, J., Macroscopic fluid flow conditions in spiral-wound membrane elements, *Desalination* 110 (1997) 287-299.
- [37] A. Simon, J.A. McDonald, S.J. Khan, W.E. Price, L.D. Nghiem, Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals, *Journal of Membrane Science* 447 (2013) 153-162.
- [38] M.D. Afonso, M.N. de Pinho, Transport of MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> across an amphoteric nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* 179 (2000) 137-154.
- [39] A. Schäfer, N. Andritsos, A.J. Karabelas, E. Hoek, R. Schneider, M. Nyström, *Fouling in nanofiltration*, Elsevier 2004.
- [40] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane, *Separation and Purification Technology* 30 (2003) 47-55.
- [41] J. Schaep, C. Vandecasteele, A.W. Mohamma, R. Bowen, Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 169-179.
- [42] B. Tansel, J. Sager, T. Rector, J. Garland, R.F. Strayer, L. Levine, M. Roberts, M. Hummerick, J. Bauer, Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes, *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 40-47.
- [43] I. Puigdomenech, Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software, KTH Royal Institute of Technology (2004).

### Capítulo III – Influencia de las condiciones de operación en la eliminación de metales y sulfato del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración

- [44] D. Electrolyte, Conductance Measurements Part 1: Theory, Current Separations 18 (1999) 92.
- [45] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 2995-2999.
- [46] W. Guo, H.H. Ngo, J. Li, A mini-review on membrane fouling, Bioresource technology 122 (2012) 27-34.
- [47] J. Fang, B. Deng, Rejection and modeling of arsenate by nanofiltration: Contributions of convection, diffusion and electromigration to arsenic transport, Journal of Membrane Science 453 (2014) 42-51.
- [48] C.V. Chung, N.Q. Buu, N.H. Chau, Influence of surface charge and solution pH on the performance characteristics of a nanofiltration membrane, Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005) 246-250.
- [49] C.-J. Lin, S. Shirazi, P.S. Shakya, Closure to “Mechanistic Model for Ca SO<sub>4</sub> Fouling on Nanofiltration Membrane” by Che-Jen Lin, Saqib Shirazi, and Pritesh Rao, Journal of environmental engineering 133 (2007) 942-943.



## Capítulo IV

# Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

---

Pino L.<sup>a</sup>, Beltran E.<sup>a</sup>, Schwarz A.<sup>b</sup>, Ruiz M. C.<sup>c</sup>, Borquez R.<sup>\*\*</sup>

<sup>a</sup>Chemical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile,

<sup>\*</sup>Corresponding author, rborquez@udec.cl.

<sup>b</sup>Civil Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

<sup>c</sup>Metallurgical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105361>

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

### Resumen

Los altos niveles de metales e iones sulfato en el drenaje ácido de minas (AMD) constituyen un grave riesgo para el medio ambiente. Nuestro estudio evaluó a escala piloto las condiciones operativas del tratamiento del AMD con nanofiltración (NF) para recuperar agua y posterior recuperación de cobre de una solución concentrada del retenido mediante un proceso de extracción con solvente (SX). NF mostró una alta capacidad de concentración de cobre (0.6 a 2.4 g/L) y un buen rechazo total de especies (~82%). Si bien el tratamiento con NF permitió una alta recuperación de agua (80%), la resistencia a la polarización podría limitar su rendimiento. Se seleccionó una solución de retenido de cobre de 1.1 g/L para su uso en el estudio SX para evitar el ensuciamiento de la membrana en un posible proceso en serie (NF-SX). Las isothermas de equilibrio y los diagramas de McCabe-Thiele obtenidos usando LIX 84-IC como extractante indicaron que usando dos etapas de extracción a contracorriente y una etapa de reextracción, se podría recuperar el 97% del cobre. El uso de antiincrustantes y precipitados de  $\text{CaSO}_4$  formados durante NF tuvieron un efecto insignificante en el rendimiento de la extracción de cobre por SX. Los resultados combinados de NF-SX mostraron que es posible una alta recuperación de agua y cobre de AMD. Esta tecnología puede tener un impacto en la reducción del consumo de agua dulce y los costos de tratamiento de aguas residuales de la minería, y su desarrollo es objeto de futuros trabajos de investigación..

### Aspectos destacados

- ✓ Hasta el 80% del contenido de agua del AMD puede ser recuperado por NF
- ✓ El modelo de resistencia mostró una fuerte dependencia de la presión de operación de la NF.
- ✓ Los diagramas de McCabe-Thiele muestran que el 97% recuperación de cobre del retenido de NF es posible
- ✓ La NF mostró una alta capacidad para concentrar cobre de hasta cuatro veces el valor inicial
- ✓ El uso de antiincrustante y precipitados de la NF tuvieron un pequeño efecto en los experimentos de cobre SX

### Palabras claves

Nanofiltration, solvent extraction, copper recovery, membrane filtration, acid mine drainage

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

### 4.1 Introducción

El drenaje ácido de la mina (AMD) se forma por oxidación natural de minerales de sulfuro como la piritita cuando se coloca en contacto directo y simultáneo con agua y oxígeno (Ambiado et al., 2016; Chen et al., 2014). El AMD lixivia las rocas ricas en minerales y libera metales tóxicos al medio ambiente. Todo esto ocurre naturalmente, ya sea iniciado por el agua de lluvia, la nieve derretida o el agua subterránea (Ambiado et al., 2016). La AMD se caracteriza por una alta acidez (pH de 2-4), concentraciones elevadas de iones sulfato (1-20 g/L) y la presencia de cationes de varios metales como cobre, hierro, calcio, aluminio y zinc, entre otros (Al-Zoubi et al., 2010a; Hurtado et al., 2018; Wadekar y Vidic, 2018).

Los métodos típicos de tratamiento de AMD incluyen adsorción-bioadsorción, precipitación química (neutralización), sedimentación de floculación, tratamientos biológicos e intercambio iónico (Chen et al., 2014; Hurtado et al., 2018; Kyriakopoulos y Doulia, 2006). Sin embargo, todas estas tecnologías tienen desventajas en su aplicación; la mayoría de ellos tienen muchas limitaciones serias económicas, técnicas, ambientales y de eficiencia (Barrera et al., 2017). La neutralización química genera un gran volumen de lodo de hidróxido mientras que el sulfato del efluente permanece elevado (Kesieme y Aral, 2015; Šubrt et al., 2011). El tratamiento biológico es difícil de adaptar al cambio estacional del flujo y composición del AMD, y la efectividad no es alta para el sulfato (Al-Zoubi et al., 2010b; Ambiado et al., 2016). El intercambio iónico es complejo, requiere la regeneración de las resinas cargadas después de la adsorción y se ve afectado por la presencia de iones competidores y sólidos en suspensión, lo que hace que su uso sea ineficiente (Al-Zoubi et al., 2010b). Los tratamientos de adsorción tienen una alta capacidad y alta remoción, pero requieren mantenimiento frecuente, altos costos de activación y regeneración del medio, y alta generación de desechos (Kyriakopoulos y Doulia, 2007; Namasivayam y Sureshkumar, 2007; Vidal et al., 2009).

Los procesos de extracción por solvente (SX) se utilizan ampliamente para recuperar y eliminar metales de soluciones de lixiviación acuosas en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales y materiales secundarios (Hedrich et al., 2018); sin embargo, la recuperación de cobre por SX de la solución con concentraciones inferiores a 1 g/L no se considera económicamente atractivo (Sole et al., 2016). El proceso SX utiliza una fase orgánica que contiene un reactivo, generalmente un extractor de hidroxioxima, para transferir cobre de una solución de lixiviación diluida e impura a una solución electrolítica pura de la cual cobre puede recuperarse como cátodos de cobre de alta

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

calidad (Davis-Belmar et al., 2012; Li et al., 2019; Ruiz et al., 2019). Las hidroxioxima extraen cobre mediante una reacción de intercambio donde el catión de cobre reemplaza los átomos de hidrógeno ionizables en el extractante. La reacción de extracción se puede escribir como:



donde  $\overline{HR}$  es el extractante y  $\overline{CuR_2}$  es el complejo quelato del cobre.

Esta reacción es reversible; por lo tanto, la carga y separación del cobre de la fase orgánica se controla mediante la acidez de las fases acuosas en las etapas de extracción y reextracción del proceso.

En los últimos años, la minería verde implica la implementación de tecnologías y procesos para reducir los impactos ambientales. El procesamiento de minerales a menudo se ve desafiado por la incapacidad de separar metales valiosos de soluciones de baja concentración como AMD (Matinde et al., 2018; Nordstrom et al., 2017). La combinación de tecnologías para recuperar y eliminar metales y sulfatos con alta adaptabilidad a los cambios en el flujo de alimentación, bajo tiempo de operación y facilidad de operación son características importantes en el tratamiento de AMD. Una de estas tecnologías, que permite resolver estas demandas, es el proceso de separación de membrana (Andalaft et al., 2018; Castillo et al., 2014). En particular, la nanofiltración puede ser una alternativa atractiva para concentrar especies metálicas presentes en AMD, como el cobre, para ser recuperadas por los procesos tradicionales de hidrometalurgia. Además, NF puede recuperar agua de AMD para su uso en otros procesos de la operación minera. En algunos casos, la solución concentrada obtenida por NF podría alimentarse a un proceso SX existente ubicado cerca de la fuente de AMD. La combinación NF/SX podría ser adecuado para la recuperación de cobre de soluciones AMD reales, ya que podría operar con flujos muy variables y concentraciones de cobre producidas por cambios estacionales que permitan la producción de cobre a partir de soluciones de baja concentración. Cuando hay capacidad SX disponible cerca, el costo de inversión sería solo para el NF.

Específicamente, en comparación con la ósmosis inversa (RO), NF ofrece la ventaja de operar a una presión más baja y obtener un alto flujo de permeado, lo que implica una menor inversión de capital y disminuye el costo de operación y mantenimiento (Zhao et al., 2018). Estudios previos en el tratamiento de la AMD de cobre (Al-Zoubi et al., 2010a; Ambiado et al., 2016; Andalaft et al., 2018; Pino et al., 2018), AMD de oro (Aguilar et al., 2016; Andrade et al., 2017) y soluciones

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

con otros metales pesados, incluido el cobalto (Bouranene et al., 2008), uranio (Ghasemi Torkabad et al., 2018), plomo (Bouranene et al., 2008; Gherasim et al., 2013) y zinc (Belkhouche et al., 2009), han demostrado que la NF es una buena alternativa. Los tratamientos para un AMD real mostraron rechazos para sulfato y metales de  $> 95\%$  y  $> 90\%$ , respectivamente, y que su eficiencia depende de las propiedades superficiales de la membrana utilizada, las características de alimentación y las condiciones operativas (Al-Zoubi et al., 2010a; Andalaft et al., 2018; Pino et al., 2018; Wadekar y Vidic, 2018). A pesar de investigaciones anteriores que utilizan NF para el tratamiento de AMD, los estudios que utilizan soluciones de minería reales para recuperar gran parte del agua y los metales de interés en ensayos de tratamiento continuo, en condiciones operativas reales, siguen siendo escasos.

En la Fig. IV-1 se muestra un esquema conceptual para la integración de ambas técnicas (NF-SX). En este trabajo, se aplica NF para recuperar agua y concentrar cobre de una solución de AMD previamente microfiltrada. La microfiltración se empleó para eliminar la materia orgánica, los coloides y las partículas de la AMD. La solución concentrada (retenido) de NF se trata usando SX para extraer el cobre. Este esquema integrado podría usarse en la minería para aumentar la producción de cobre, recuperar agua y disminuir el impacto del AMD en el medio ambiente. No obstante, se han realizado pocos estudios sobre la aplicación de nanofiltración a soluciones AMD reales. Además, la aplicación de SX a soluciones resultantes del proceso de separación de membranas, como el NF, no ha sido explorada en su mayoría.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue determinar y evaluar las condiciones de operación de una membrana comercial de NF (NF270) para concentrar cobre y recuperar agua de una solución de AMD y también identificar cómo NF se puede acoplar con SX para la recuperación selectiva de cobre. Se evaluó la capacidad de NF para concentrar la AMD y recuperar agua y cobre, y el ensuciamiento/incrustación producida en la superficie de la membrana. Se realizaron experimentos SX para determinar el efecto de la presencia de antiincrustantes de NF y precipitados de  $\text{CaSO}_4$ , y la concentración del extractante para recuperar el cobre del retenido de NF.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

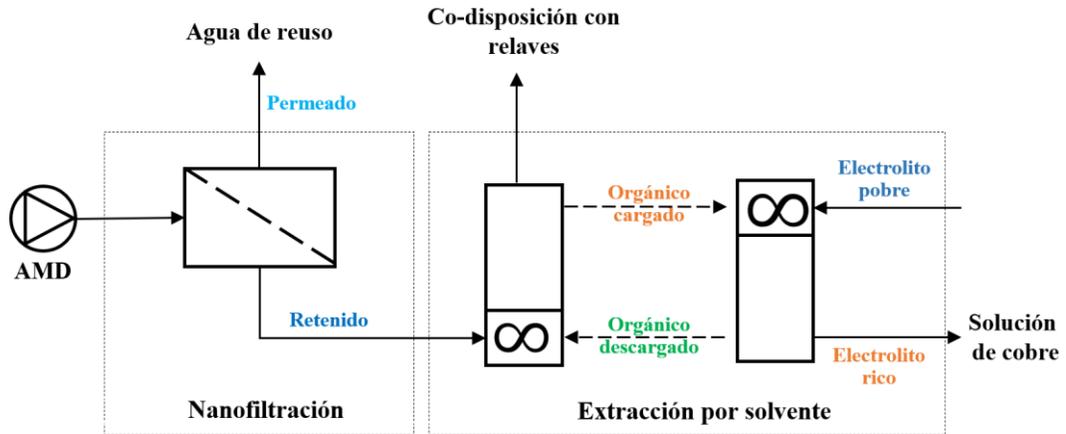


Fig. IV-1. Esquema del proceso de nanofiltración-extracción por solvente para recuperar agua y cobre.

### 4.2 Materiales and métodos

#### 4.2.1 Composición del agua de mina

Las muestras de AMD pertenecen a la División Andina de CODELCO, Chile, ubicada a 3,000 metros sobre el nivel del mar. El AMD se sometió a un tratamiento previo utilizando un equipo de microfiltración (Kerasep, 0,45  $\mu\text{m}$ ) para evitar el ensuciamiento y la obstrucción de las membranas de nanofiltración. Las concentraciones de metales se determinaron por espectrometría de adsorción atómica (AAAnalyst 400, Perkin Elmer, MA, USA). La concentración de sulfato se midió por espectrofotometría (DR2800, Hach, CO, USA). Las concentraciones de especies iónicas después de la microfiltración se muestran en Tabla V-1.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

Tabla IV-1. Composición iónica de la muestra del drenaje ácido de minas

Parámetro	Unidades	Concentración
SO <sub>4</sub>	mg/L	4,671
Cu	mg/L	531.2
Al	mg/L	382.6
Ca	mg/L	185.9
Zn	mg/L	44.7
Mn	mg/L	72.0
Fe	mg/L	1.1
Cl	mg/L	117.3
Conductividad	μS/cm	5,510
pH	-	3.5

### 4.2.2 Configuración experimental de la nanofiltración

La nanofiltración se llevó a cabo en una unidad de membrana de lámina plana NF/RO (SEPA-CF, Sterlitech). La celda se equipó con un espaciador de alimentación de 31 mil (780 μm) de grosor para simular la hidrodinámica de un elemento de membrana enrollado en espiral. El estanque de alimentación posee intercambiador de tubo en espiral de acero inoxidable conectado a un enfriador de recirculación para mantener la temperatura experimental mediante un criostato (PolyScience, modelo 9505). Se utilizó una balanza digital, conectada al sistema, para medir los flujos de permeado. La presión y la circulación en la unidad NF se ajustaron mediante una válvula de control manual y una bomba de frecuencia variable. Un diagrama esquemático de la unidad de nanofiltración se ilustra en la Fig. IV-2. La membrana NF270 (Dow-Filmtec) se usó en este experimento debido a su porosidad, capacidad de tratamiento, rechazo y buen rendimiento en el tratamiento de AMD demostrado en estudios anteriores (Andalaft et al. al., 2018; Pino et al., 2018). NF270, es una membrana compuesta de película delgada (TFC) que consiste en una capa de poliamida activa soportada en polisulfona y polímero de poliéster. El área de filtración de membrana de esta unidad fue de 0.014 m<sup>2</sup>.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

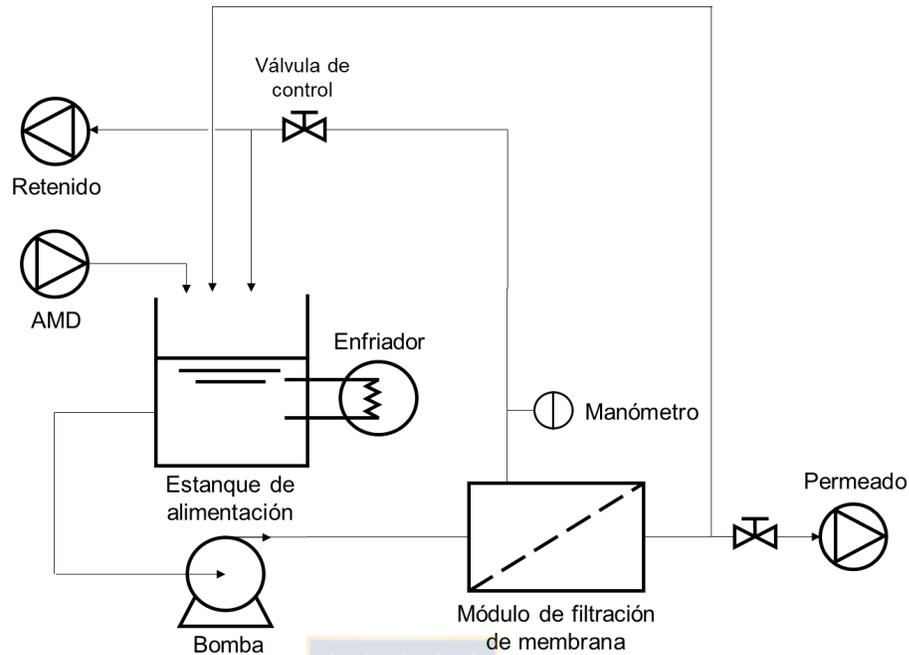


Fig. IV-2. Esquema de la unidad de nanofiltración.

### 4.2.2.1 Evaluación de la presión óptima de trabajo

Antes de comenzar los experimentos de permeación, la membrana se acondicionó haciendo circular agua destilada a 30 bar y 25 ° C hasta lograr la estabilización del flujo de permeado. Estas mediciones se realizaron a diferentes presiones de alimentación en el rango de 5 a 30 bar.

Los experimentos de filtración de AMD se realizaron con 5 L en modo de recirculación total para mantener constante la concentración de alimentación devolviendo los flujos de permeado y retenido al tanque de alimentación. El objetivo principal de estos experimentos fue analizar el comportamiento de la densidad de flujo de permeado con el tiempo que opera a presiones transmembrana ( $\Delta P$ ) de 10, 15 y 20 bar. La temperatura se mantuvo constante a  $20.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$  y la velocidad de flujo cruzado a 0.37 m/s, dando un número de Reynolds de 265, para simular un tratamiento de membrana en espiral NF de estudios previos (Aguiar et al., 2016; Andalaft et al., 2018; Andrade et al., 2017; Pino et al., 2018). Las membranas de NF enrolladas en espiral, generalmente utilizadas en las plantas de tratamiento de efluentes, son sistemas que operan en rangos de presión de 3 a 20 bar y números Re entre 100 y 1000 (Semião y Schäfer, 2011). El flujo de permeado se calculó de acuerdo con:

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (\text{IV-2})$$

donde  $J$  es el flujo de permeado,  $A$  es el área efectiva de la membrana,  $V$  es el volumen total de permeado y  $t$  es el tiempo de filtración. El rechazo observado se calculó utilizando mediciones de conductividad:

$$R_o = 1 - \frac{\kappa_p}{\kappa_f} \quad (\text{IV-3})$$

donde  $\kappa_f$  y  $\kappa_p$  son la conductividad de la solución de alimentación y permeado, respectivamente. Se forma un gradiente de concentración en la superficie de la membrana debido a la acumulación de solutos retenidos. Esta acumulación da como resultado la polarización por concentración en la superficie, representada por (Andalaft et al., 2018):

$$\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} = \exp\left(\frac{J}{k_i}\right) \quad (\text{IV-4})$$

donde,  $C_m$ ,  $C_p$  y  $C_f$  son concentraciones de iones en la superficie de la membrana, permeado y alimentación, respectivamente,  $J$  es el flujo de permeado y  $k_i$  es el coeficiente de transferencia de masa de un determinado componente  $i$ . Durante el modo de recirculación, la concentración en el permeado es prácticamente cero, lo que simplifica la Ec. (IV-4), para dar el módulo de polarización,  $\beta$  como:

$$\beta = \frac{C_m}{C_f} = \exp\left(\frac{J}{k_i}\right) \quad (\text{IV-5})$$

Para calcular el módulo de polarización en la Ec.(IV-5), se utilizaron conductividades de solución en lugar de concentraciones de iones. El coeficiente de transferencia de masa,  $k_i$  requerido en la Ec. (IV-5) se obtuvo por correlación para las condiciones hidrodinámicas similares de un canal de estrecho (Andalaft et al., 2018):

$$Sh = 0.14 \cdot Re^{0.64} Sc^{0.42} = \frac{k_i \cdot d_h}{D} \quad (\text{IV-6})$$

donde  $d_h$  es el diámetro hidráulico del canal y  $D$  la difusividad de la solución obtenida de un promedio ponderado de las difusividades de cada ion (Gherasim y Mikulášek, 2014).

### 4.2.2.2 Evaluación de la resistencia a la filtración en el rendimiento de NF

Se usó un modelo simple de serie de resistencia para cuantificar la disminución del flujo (sin considerar el ensuciamiento):

**Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente**

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi_b}{\eta(R_m + R_{cp})} \quad (\text{IV-7})$$

donde  $J$  es el flujo de permeado obtenido del tratamiento del AMD,  $\Delta P$  es la presión transmembrana,  $\Delta \pi_b$  es la diferencia de presión osmótica entre la alimentación y el permeado,  $\eta$  es la viscosidad del disolvente,  $R_m$  es la resistencia intrínseca de la membrana y  $R_{cp}$  es la resistencia resultante de la capa de polarización de concentración (CP). La diferencia de presión osmótica se calculó utilizando el rechazo observado y la composición de alimentación de cada ion en el AMD. La resistencia de polarización ( $R_{cp}$ ) se puede calcular como:

$$R_{cp} = R_T - R_m = \left( \frac{\Delta P - \Delta \pi_b}{\eta \cdot J} \right) - \left( \frac{1}{\eta \cdot k_w} \right) \quad (\text{IV-8})$$

donde  $k_w$  es la constante de permeabilidad hidráulica obtenida de la filtración de agua destilada. Dada que la resistencia de la capa de polarización alcanza un valor de estacionario durante la filtración en modo continuo, se debe considerar un modelo cinético de primer orden para describir el crecimiento de la resistencia a lo largo del tiempo (Mukherjee et al., 2016)

$$\frac{d(R_{cp})}{dt} \propto (R_{cp}^{ss} - R_{cp}) \quad (\text{IV-9})$$

donde  $R_{cp}^{ss}$  es la resistencia de la capa polarizada en estado estacionario. Usando una constante de proporcionalidad  $k_{cp}$  y la condición inicial,  $R_{cp} = 0$  en  $t = 0$ , la Ec. (IV-9) se puede escribir como:

$$R_{cp} = R_{cp}^{ss} [1 - \exp(-k_{cp} \cdot t)] \quad (\text{IV-10})$$

El parámetro  $k_{cp}$  se estimó por la calidad del ajuste entre los datos experimentales y los calculados. En este trabajo, el modelo utilizado fue evaluado por un chi-cuadrado no lineal. La prueba estadística se realiza al juzgar las diferencias al cuadrado sumadas entre los datos experimentales y calculados, mientras que cada diferencia al cuadrado se divide por su valor correspondiente:

$$\chi^2 = \sum (R_{exp} - R_{cal})^2 / R_{cal} \quad (\text{IV-11})$$

donde  $R_{exp}$  y  $R_{cal}$  son la resistencia experimental de polarización y la resistencia calculada por la Ec. (IV-7) y (IV-10), respectivamente. Un valor pequeño de  $\chi^2$  indica un mejor ajuste del modelo, mientras que un valor alto representa un error más significativo.

### **4.2.2.3 Evaluación de la concentración de alimentación**

Las pruebas con AMD a concentraciones variables se realizaron con la recirculación parcial del flujo de alimentación. Primero, la membrana se acondicionó con 5 L de AMD a 20 bar en modo de recirculación total para estabilización. Se logró un valor estable de permeabilidad al agua después de aproximadamente 180 min. Posteriormente, la solución AMD de 5 L se descartó del sistema. A continuación, la solución se reemplazó con 15 L (volumen inicial) de AMD fresco y el sistema funcionó en modo de recirculación parcial a 20 bar, en el cual el permeado se recogió por separado hasta alcanzar un factor de reducción de volumen ( $VRF$ ) de 4. El  $VRF$  es la relación entre el volumen de alimentación inicial ( $V_F$ ) y el volumen retenido ( $V_R$ ) en modo discontinuo (Ghasemi Torkabad et al., 2018):

$$VRF = \frac{V_F}{V_R} \quad (IV-12)$$

Dado que la recuperación de cobre es importante en este estudio, se utilizó una concentración normalizada para observar el rendimiento de la membrana en cada  $VRF$ . La concentración se normalizó a la concentración inicial de cobre (Pino et al., 2018):

$$\text{Concentración normalizada} = \frac{\text{concentración, } C_{Cu}}{\text{concentración inicial, } C_{Cu_0}} \quad (IV-13)$$

## **4.2.3 Experimentos de extracción por solvente**

### **4.2.3.1 Soluciones orgánicas y acuosas**

El rendimiento de un proceso continuo de extracción por solvente utilizando contactores mezcladores-sedimentadores puede determinarse a partir de las isothermas experimentales de extracción y reextracción mediante la construcción de diagramas de McCabe Thiele, asumiendo valores apropiados para las eficiencias de la etapa de extracción y reextracción (Hein, 2010). La solución acuosa retenida obtenida en la nanofiltración del AMD se utilizó para la determinación de las isothermas de extracción.

Hay tres extractantes de hidroxioxima que se utilizan actualmente para la recuperación de cobre en las plantas mineras chilenas de cobre. Una cetoxima: 2-hidroxi-5-nonilacetofenona-oxima y dos salicilaldoxima: 5-dodecylsalicylaldoxime y 5-noonylsalicylaldoxime. Las salicilaldoxima son

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

extractores demasiado fuertes para usarse solos, por lo tanto, generalmente se mezclan con la cetoxima o un modificador de equilibrio para facilitar la extracción de cobre. La cetoxima es un extractor relativamente débil que puede extraer cobre de manera muy eficiente a partir de soluciones diluidas con un pH superior a 2, y el orgánico cargado se elimina fácilmente a bajas concentraciones de cobre (Ruiz et al., 2019).

Considerando las características de las soluciones del retenido obtenidas por nanofiltración del AMD, particularmente el alto valor de pH, la cetoxima se seleccionó como el extractante orgánico. Por lo tanto, las soluciones orgánicas utilizadas en las pruebas se prepararon diluyendo el extractor LIX 84-IC a concentraciones de 7 o 10% v/v en el diluyente Escaid 110. LIX 84-IC contiene 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima como el componente activo

Para la isoterma de re-extracción, la solución acuosa utilizada fue un electrolito sintético pobre que contenía 30 g/L de cobre y 190 g/L de ácido sulfúrico, que está dentro del rango de composición habitual de electrolitos pobres de plantas de extracción de solventes industriales en Chile (Robinson et al., 2013).

En los experimentos de extracción, la fase orgánica no contenía cobre, mientras que en los experimentos de reextracción, el orgánico fue precargado con cobre.

### 4.2.3.2 Isotermas de extracción y reextracción

Las isotermas de extracción se determinaron poniendo en contacto (mezclando) diferentes volúmenes de fases orgánicas y acuosas en relaciones O/A de 3/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 y 1/6 con un total volumen en el rango de 270-320 ml. La mezcla se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 1-L con cuatro deflectores de acero inoxidable, que se sumergió en un baño de agua a temperatura constante. Después de que las dos fases alcanzaron la temperatura deseada, se agitaron con un impulsor de vidrio de 4 palas durante 8 min a 600 rpm, para asegurar que se alcanzara el equilibrio. La separación de fases se llevó a cabo en el mismo reactor y, posteriormente, se extrajeron muestras de fase acuosa, se filtraron y se analizó el cobre por espectroscopía de absorción atómica (AA). El cobre cargado en la fase orgánica se determinó por la diferencia entre la concentración de cobre en la fase acuosa antes y después del contacto entre las fases.

La isoterma de reextracción se determinó mediante un procedimiento similar, mezclando una fase orgánica cargada de cobre con el electrolito pobre para relaciones de fase O/A de 3/1, 2/1, 1/1 y 1/2. Sin embargo, en este caso, el cobre transferido a la solución electrolítica se determinó por la diferencia entre el contenido de cobre de la fase orgánica antes y después del contacto. Además,

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

una muestra de orgánico filtrado se descargó completamente de cobre por contactos repetidos con una solución de ácido sulfúrico (180 g/L), para determinar la concentración de cobre en la fase orgánica.

### 4.2.3.3 Eficiencias de etapa para procesos de extracción y extracción

Se usa una eficiencia de etapa para medir qué tan cerca del equilibrio están las composiciones de las fases orgánica y acuosa que salen de la etapa. La eficiencia de la etapa de extracción ( $E_E$ ) se puede definir de la siguiente manera (Ruiz et al., 2020):

$$E_E(\%) = \frac{[Cu]_i - [Cu]_o}{[Cu]_i - [Cu]_{o,eq}} \cdot 100 \quad (\text{IV-14})$$

donde  $[Cu]_i$  y  $[Cu]_o$  son las concentraciones de cobre en la solución acuosa que entra y sale de la etapa, respectivamente, y  $[Cu]_{o,eq}$  sería la concentración de cobre en la solución saliendo de la etapa si se alcanzara el equilibrio. Para la reextracción, se puede definir una eficiencia de etapa análoga ( $E_S$ ) considerando el cobre real eliminado de la fase orgánica en la etapa sobre el cobre teórico eliminado si se alcanza el equilibrio.

### 4.3 Análisis de muestras

Durante los experimentos, se analizaron la conductividad y el pH utilizando un medidor de conductividad (YSI 3200) y un medidor de pH (HI 2221). Los metales de cobre y calcio se midieron con un espectrofotómetro de adsorción atómica (AAAnalyst 400, Perkin Elmer, MA, EE. UU.). El ensuciamiento de la membrana se observó con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (JEOL, modelo JSH 6380LV, SEM) a 1-20,000 kV. La muestra SEM se le pulverizó primero una película de oro (400 Åm).

Los precipitados se identificaron con un difractor de rayos X (D4 Endeavor, Bruker AXS, MA, Estados Unidos). La radiación fue emitida por un tubo de cobre con una longitud de onda media  $K\alpha$  de 40 kV y 30 mA.

### 4.4 Resultados y discusión

Para determinar las mejores condiciones de operación en el tratamiento del drenaje ácido, se llevaron a cabo experimentos de nanofiltración a largo plazo para estudiar el efecto de la presión aplicada y la concentración de la alimentación.

#### **4.4.1 Experimentos de nanofiltración**

##### **4.4.1.1 Influencia de la presión aplicada en la operación a largo plazo**

Los efectos de la presión transmembrana en la densidad de flujo de permeado y el rechazo observado de AMD en función del tiempo de filtración se muestran en la Fig. IV-3. La densidad de flujo mostró un aumento más significativo (~53%) cuando la presión cambió de 10 a 15 bar que cuando cambió de 15 a 20 bar (~28%). El aumento en la presión transmembrana causó un aumento en el flujo de permeado, que está de acuerdo con el modelo de resistencia a la filtración (Ec. (IV-7)) (Luo y Wan, 2013). Por otro lado, la disminución de  $J$  puede explicarse porque, en el rango de 15 a 20 bar, la fuerza impulsora generó un mayor flujo convectivo de iones a la superficie (mayor polarización) que dificultó el paso libre del solvente, a diferencia de lo sucedido a presiones de 10 a 15 bar. Este fenómeno se puede demostrar con la evolución de los valores de la resistencia a la polarización a lo largo del tiempo. La variación de la resistencia a la polarización para diferentes presiones transmembrana se muestra en la Fig. IV-4. La resistencia a la polarización mostró un aumento con la presión, y su valor más alto se alcanzó a 20 bar. Se puede observar que, a una presión media-baja, el ajuste de los datos medidos fue bastante bueno. A pesar de la falta de ajuste para 20 bar, el modelo simplificado puede describir las tendencias al estado estacionario de la resistencia de la polarización. El valor de la resistencia de la polarización en estado estacionario aumenta con la presión, como el flujo de permeado debido al aumento de la fuerza motriz. Por lo tanto, aumentar la presión da como resultado más iones cerca de la superficie de la membrana, lo que genera un aumento en la capa polarizada en la membrana. Notamos un resultado similar reportado previamente por Mukherjee et al. (2016) y Roy y De (2015) usando el mismo modelo cinético simple de primer orden. Los valores de  $k_{cp}$  obtenidos fueron  $7.3 \times 10^{-4}$ ,  $1.05 \times 10^{-3}$  y  $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para 10, 15 y 20 bar, respectivamente. El valor de  $k_{cp}$  mostró que la tasa de crecimiento de la capa polarizada aumentó con el aumento de la presión transmembrana. Finalmente, la resistencia de la membrana fue  $2.44 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ , y fue 77%, 75% y 69% de la resistencia total en estado estacionario a 10, 15 y 20 bar, respectivamente.

Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

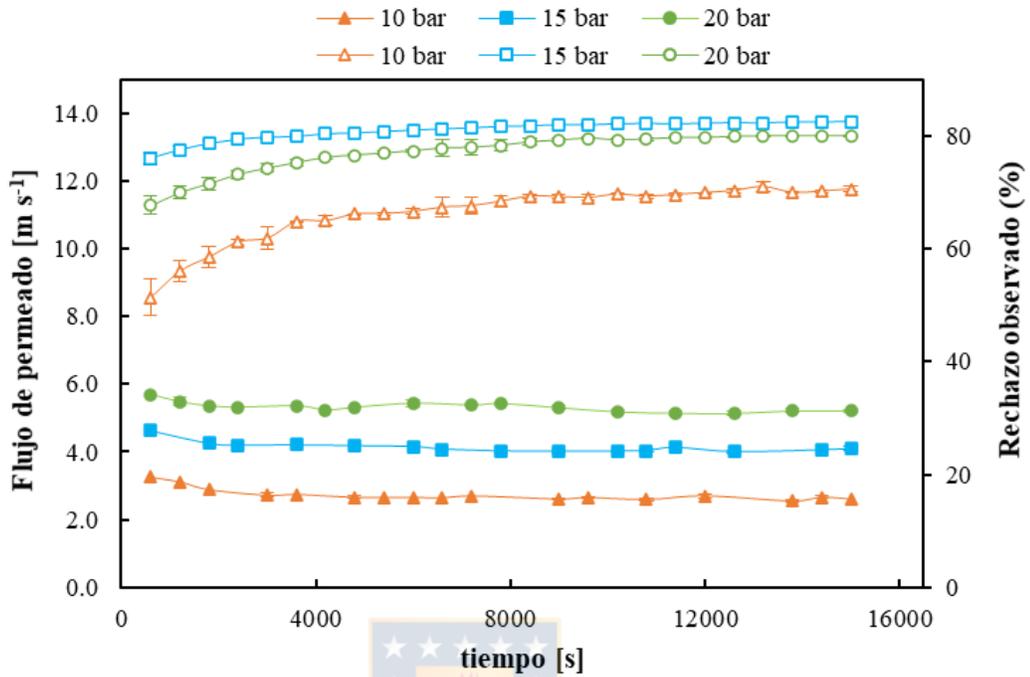


Fig. IV-3. Efecto de la presión transmembrana en el flujo de permeado y el rechazo observado con el tiempo de NF270 a  $20.3 \pm 0.4$  °C y 0.37 m/s (flujo de permeado - símbolos sólidos, rechazo observado - símbolos vacíos)

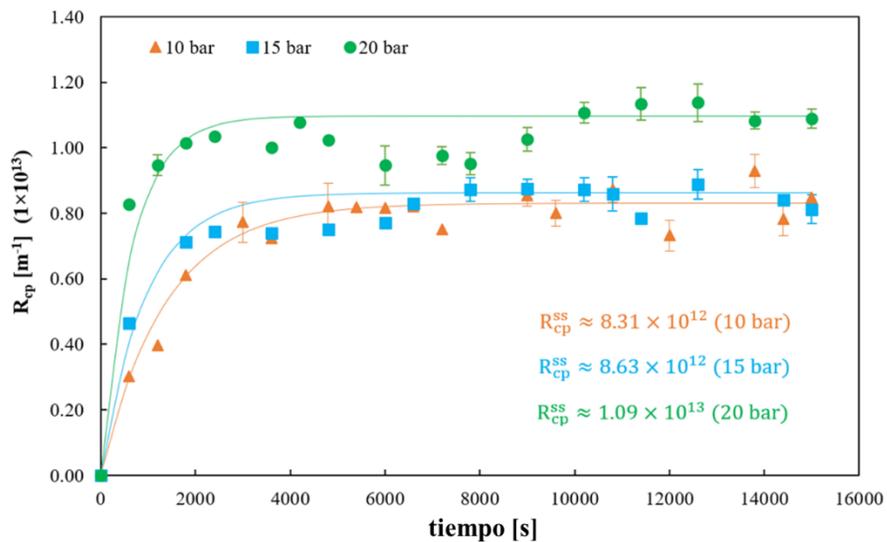


Fig. IV-4. Variación de la resistencia a la polarización en el tiempo de NF270 a  $20.3 \pm 0.4$  °C y 0.37 m/s.

#### Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

Los módulos de polarización  $\beta$  (Ec. (IV-5)) obtenidos para condiciones de estado estacionario ( $> 180$  min) fueron 1.15, 1.24 y 1.32 para presiones de 10, 15 y 20 bar, respectivamente. Los resultados  $\beta$  son valores de polarización de concentración típicos de efluentes inorgánicos ( $< 2$ ) (Pino et al., 2018). El módulo de polarización mostró un aumento en la concentración de solutos en la superficie de la membrana. El problema con este aumento de concentración es el posible paso del soluto a la corriente de permeado. Sin embargo, el rechazo observado permaneció aproximadamente constante para el aumento de presión de 15 a 20 bar. La alta concentración de iones cerca de la superficie de la membrana aumentará no solo el ensuciamiento por incrustaciones sino también disminuirá la fuerza impulsora de la filtración debido al aumento de la presión osmótica de la alimentación. Por lo tanto, el módulo de polarización también es un parámetro importante a considerar para el tratamiento de nanofiltración de AMD.

Por otro lado, la densidad de flujo no disminuyó significativamente con el tiempo, como se reporta en otras investigaciones (Andalaft et al., 2018; Andrade et al., 2017). Probablemente, el rango de presión utilizado, baja rugosidad de la membrana, un tiempo de filtración insuficiente y una formación lenta de incrustaciones en la superficie, permitieron a la membrana evitar el rápido decaimiento del flujo con el tiempo. Cséfalvay et al. (2009) mostraron tendencias similares de los efectos de presión en el flujo de permeado para soluciones de cobre de 500 mg/L con la membrana MPF44 NF. Sin embargo, sus experimentos de membrana NF obtuvieron un 75% menos de flujo de permeado que el presente estudio.

El rechazo observado demostró la alta capacidad de eliminación iónica ( $> 70\%$ ) de la NF270 a bajas presiones de operación. La disminución en el rechazo observado a 20 bar en comparación con 15 bar ocurre debido a que la polarización por concentración genera una fuerza impulsora más significativa para los flujos de iones a través de la membrana, a pesar del mayor flujo de solvente, causando un efecto de dilución en el permeado. Adicionalmente, Gherasim et al. (2013) establecieron que la polarización por concentración también podría disminuir el impacto de la repulsión electrostática en la superficie, reduciendo su capacidad de rechazar metales.

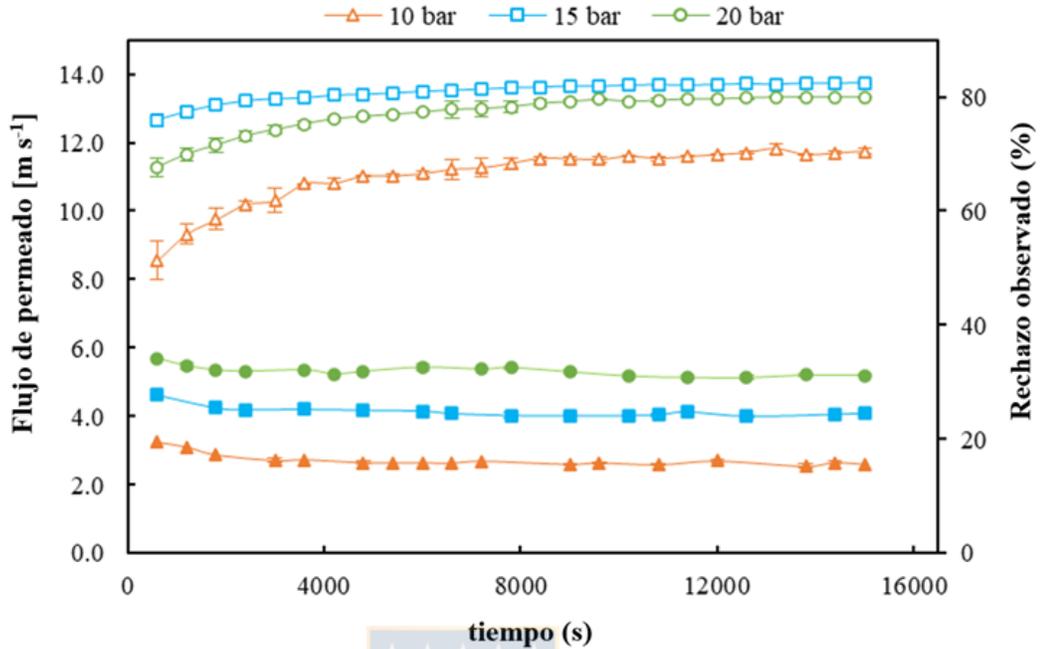
Finalmente, el aumento en la remoción de metal alcanzado desde 15 a 20 bar no fue significativo ( $\sim 2.5\%$ ), a diferencia del aumento de la densidad de flujo de permeado ( $\sim 5.33 \text{ m s}^{-1}$ ). Debido al mayor flujo de permeado producido, se decidió continuar las pruebas de concentración a 20 bar.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

### 4.4.1.2 Influencia de concentración de alimentación

Para determinar el efecto causado por la variabilidad de la concentración del AMD, se realizaron pruebas de reducción de volumen. Las conductividades en permeado, retenido y alimentación fueron monitoreadas a lo largo del tiempo para calcular los rechazos observados y reales. La Fig. IV-5 representa la densidad de flujo de permeado y la conductividad en permeado y retenido cuando se realizó la reducción de volumen. Se observó una reducción cercana al ~65% en la densidad del flujo de permeado y un aumento en la conductividad del permeado de 1 a 3.21 mS/cm para todo el rango estudiado. El comportamiento de la conductividad del permeado muestra la alta capacidad de rechazo de la NF270 hasta un VRF de 2.5; luego, fenómenos como el ensuciamiento (incrustación) y la polarización por concentración fueron más evidentes. Lin et al. (2005), propusieron un mecanismo de cuatro etapas que describe la disminución del flujo de permeado durante la formación de  $\text{CaSO}_4$  como incrustación: reducción del flujo de permeado debido a la polarización por concentración, nucleación de  $\text{CaSO}_4$ , formación de incrustaciones (yeso) y un estado estacionario del flujo de permeado, donde el flujo no disminuye significativamente. Sin embargo, el experimento de reducción de volumen, que se muestra en la Fig. IV-5, no identifica el mecanismo de formación de incrustaciones. A partir de la Fig. IV-5 se observó que a partir de un VRF de 2.0-2.5 (aproximadamente 65% de recuperación) el rendimiento de filtración se disminuyó, la conductividad del permeado aumentó mientras que el flujo de permeado disminuyó significativamente.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente



**Fig. IV-5. Variación del flujo de permeado y la conductividad del permeado y el retenido durante la concentración de la solución de alimentación durante 20 bar a  $20 \pm 0.46$  °C y 0.37 m/s.**

El rechazo observado y las tendencias crecientes en las concentraciones normalizadas del retenido para cobre y calcio ( $C_i/C_{i0}$ ) respaldan los resultados mencionados anteriormente sobre la precipitación de  $CaSO_4$  y la recuperación de  $Cu$  (Fig. IV-6). La concentración normalizada de  $Cu$  aumentó linealmente con VRF en todo el rango estudiado, mientras que el normalizado de  $Ca$  aumentó linealmente y luego permaneció constante para valores de VRF mayores que 2. Este resultado sugiere que hay una baja interacción entre el cobre y la membrana. Al mismo tiempo, el calcio podría depositarse en la superficie como incrustación (formación de yeso) o algunos iones de calcio pasaron a través de la membrana. Mediante SEM-EDS (Fig. IV-7), se observó que la composición del ensuciamiento indicaba una alta presencia de calcio (9.9% p/p) y azufre (11.9% p/p) en comparación con la membrana limpia. Por lo tanto, la disminución de la concentración de calcio se justifica por la formación de incrustaciones como yeso en la superficie. Finalmente, el XRD del precipitado depositado sobre la superficie de la membrana (Fig.S. IV-1) confirmó que los cristales desarrollados eran yeso ( $CaSO_4 \times 2 H_2O$ ).

Con respecto a la Fig. IV-6, el rechazo observado inicialmente aumentó a medida que la concentración de alimentación incrementó con el VRF, siendo el mayor en VRF 2 y luego

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

disminuyó. Otros autores también informaron sobre estas tendencias del rechazo (Al-Rashdi et al., 2013; Ghasemi Torkabad et al., 2018; Gherasim y Mikulášek, 2014; Pino et al., 2018) y fueron explicados a través de tres mecanismos. Primero, un aumento en el ensuciamiento con VRF puede producir un estrechamiento de los poros y, por lo tanto, aumentar el rechazo estérico, lo que explica la tendencia creciente inicial en el rechazo observado. En segundo lugar, aumentar la concentración de alimentación genera un blindaje de la carga de la membrana, debilitando así el efecto Donnan o exclusión electrostática, particularmente relevante para iones más pequeños como  $Ca^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$ , lo que podría causar una tendencia decreciente en el rechazo observado a un VRF valores más altos. En tercer lugar, la polarización por concentración también aumenta la fuerza impulsora para la difusión de iones a través de la membrana, lo que puede conducir nuevamente a una disminución del rechazo de iones más pequeños con difusividades más altas a valores altos de VRF (Andalaft et al., 2018).

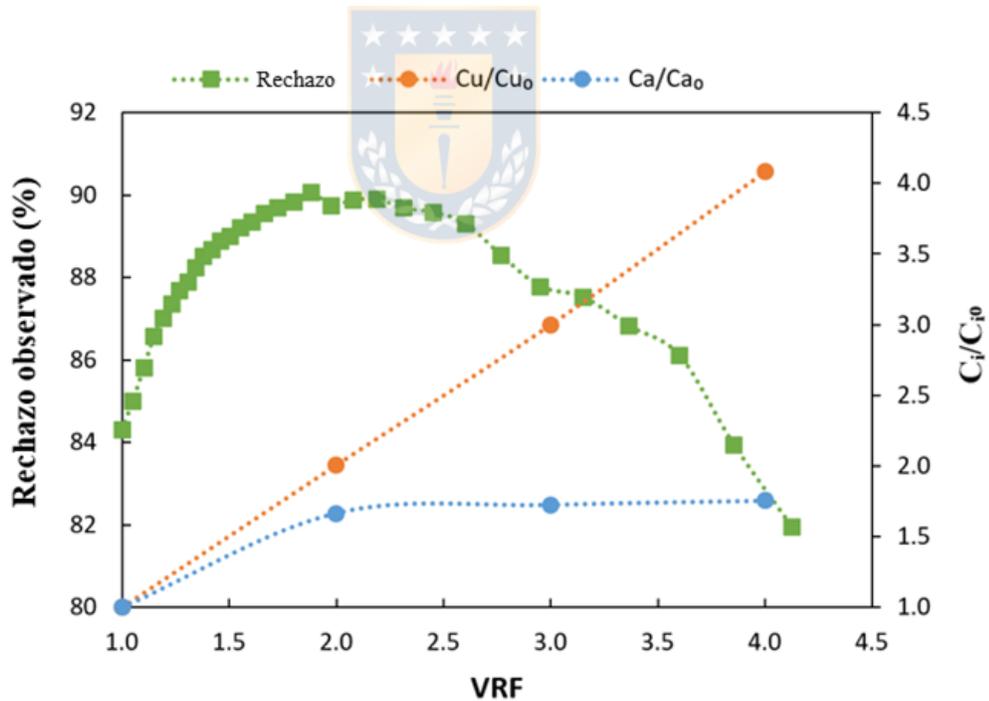
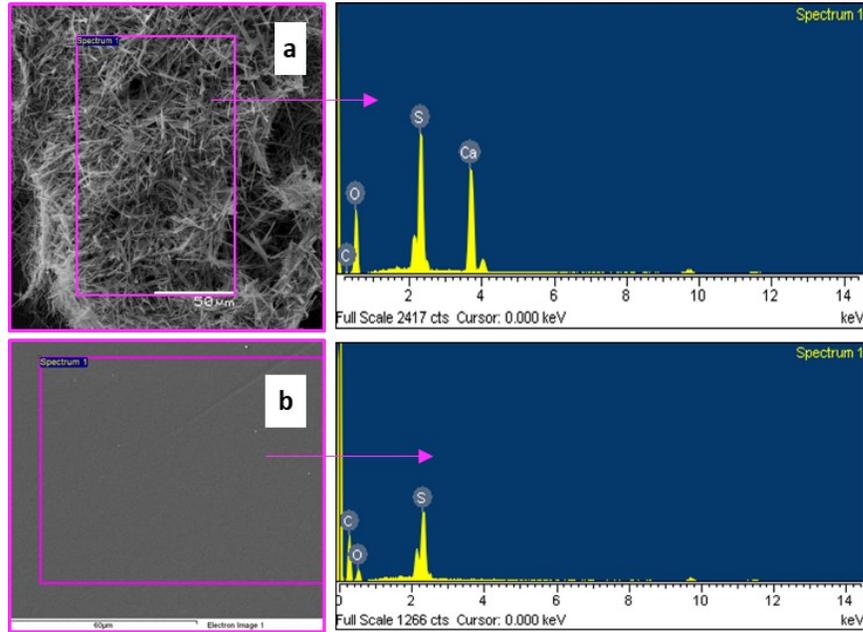


Fig. IV-6. Rechazo observado y concentraciones normalizadas de cobre y calcio ( $C_i/C_{i0}$ ) en función del factor de reducción de volumen (VRF).

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente



**Fig. IV-7. Imágenes SEM-EDS de (a) membrana sucia y (b) membrana virgen. Membrana sucia para la operación de VRF a 20 bar,  $20 \pm 0.46$  ° C y 0.37 m/s.**

La escala observada en la Fig. IV-8 corresponde a las formas típicas de agujas y barras de yeso, que disminuyeron la tasa de permeación (Antony et al., 2011; Shih et al., 2005). Los cristales que cubrían la superficie de la membrana estaban en el rango de tamaño de 4.5-32  $\mu\text{m}$ , mientras que el crecimiento de las estructuras en forma de rosetas no se observó como en otras investigaciones con membranas (Benecke et al., 2018). Shih y col. (2005) observaron que la generación de cristales de yeso en forma de rosetas se debe a una reacción en la superficie de la membrana y, por lo tanto, en la presente investigación pueden haberse formado precipitados por sobresaturación del AMD en el seno de la alimentación. Posiblemente, la presencia del ion  $\text{Al}^{3+}$  previene y/o disminuye la formación de cristales en forma de roseta en la superficie de la membrana (Shih et al., 2006). Los resultados de la concentración normalizada de calcio sugieren operar la nanofiltración en un rango de VRF menor a 2 para evitar la formación de incrustaciones en la membrana. Considerando la concentración de cobre AMD de 510 mg/L, el alto rechazo de cobre y el límite de VRF de 2, aproximadamente 1 g/L sería una concentración de alimentación representativa para la etapa de extracción con solvente.

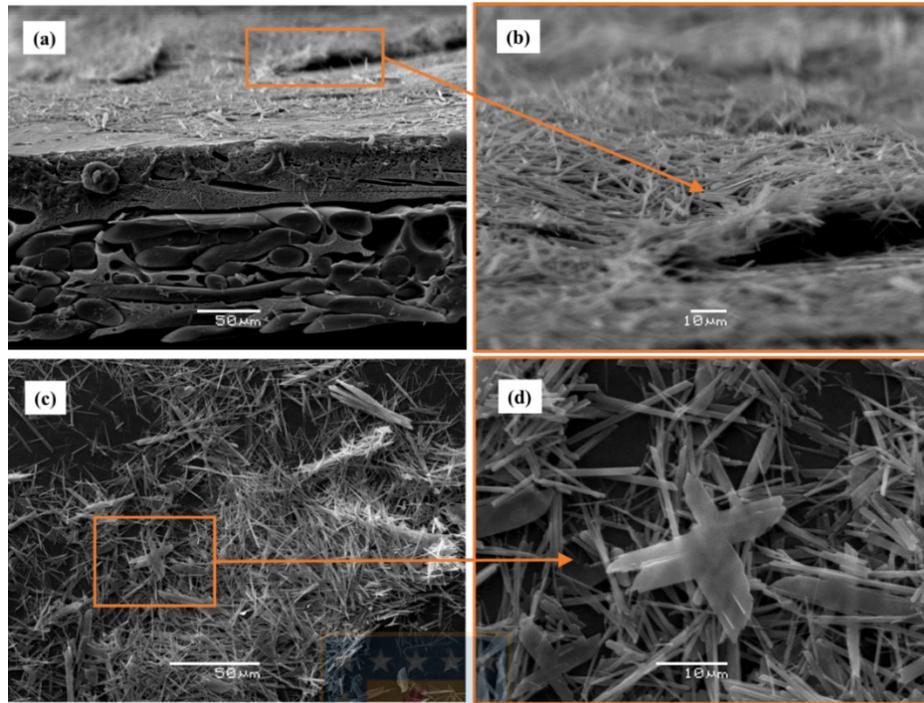


Fig. IV-8. Imágenes SEM de escalado de membrana: (a, b) sección transversal y (c, d) sección de superficie.

#### 4.4.2 Experimentos de extracción por solvente

##### 4.4.2.1 Isotherma de extracción

Los experimentos de extracción con solvente incluyeron la determinación de las isotermas de extracción y reextracción a una temperatura de 25°C. Los diagramas de McCabe-Thiele para las operaciones de extracción y reextracción se construyeron utilizando las isotermas experimentales, para estimar la recuperación de cobre en una operación continua de extracción con solvente a contracorriente, utilizando valores de eficiencia de etapa del 96% para extracción y reextracción. Estos valores de eficiencia están dentro del rango de eficiencias típicas para plantas industriales SX (du Preez y Taute, 2015).

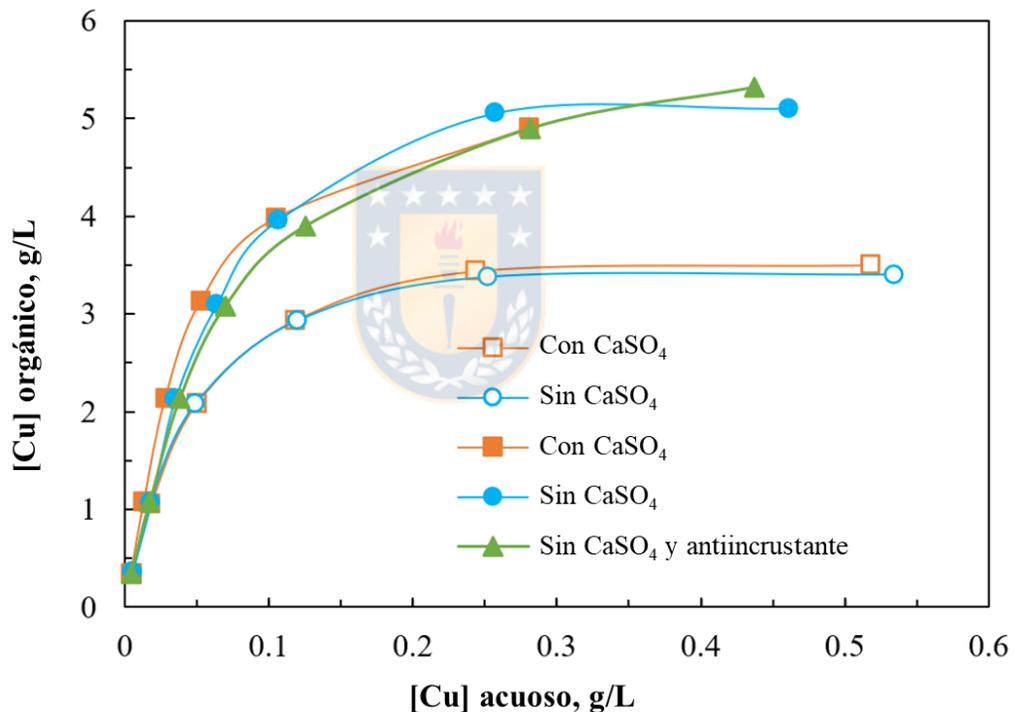
##### 4.4.2.2 Efecto de la concentración de LIX 84-IC, sulfato de calcio y antiincrustante

Sobre la base de los resultados de la filtración de NF, las isotermas de extracción de cobre se determinaron utilizando una solución retenida que contenía 1.1 g/L de  $Cu$ , que está dentro del rango de concentraciones de cobre para las plantas SX (Sole, 2008) y el pH fue igual a 3.5. Además

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

del cobre, el único catión que también podía extraerse en cierta medida por LIX 84-I a pH 3.5 era el ion férrico. Sin embargo, la concentración total de Fe en el retenido fue insignificante (3.27 mg/L); por lo tanto, la co-extracción de hierro no se estudió en esta investigación.

Los experimentos incluyeron la determinación de isotermas de extracción usando una fase orgánica con 7 y 10% v/v del extractante LIX 84-IC. Se estudió el efecto de eliminar el sulfato de calcio precipitado durante el proceso de nanofiltración sobre la isoterma de extracción para ambas concentraciones de extractante. Además, el impacto de agregar 10 ppm de un antiincrustante (Vitec 4000, Avista Technologies) también se examinó para la fase orgánica, con un 10% del extractante. Las isotermas resultantes se resumen en la Fig. IV-9.



**Fig. IV-9. Isotermas de extracción para varias condiciones experimentales (7% LIX 84-IC - símbolo vacío, 10% LIX 84-IC - símbolos sólidos).**

De la Fig. IV-9, está claro que la concentración del extractante en la fase orgánica tiene un efecto sustancial sobre la isoterma de extracción.

Las isotermas de extracción para la fase orgánica con 7% v/v LIX 84-IC muestran que la concentración de cobre en el orgánico cargado puede alcanzar hasta aproximadamente 3.5 g/L de cobre. Al 10% v/v de LIX 84-IC, la concentración de cobre en la fase orgánica cargada puede

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

alcanzar alrededor de 5 g/L. Este resultado es el esperado, ya que se ha demostrado que la carga máxima de cobre de LIX 84-IC es proporcional a la concentración de extractante en la fase orgánica (Ruiz et al., 2017).

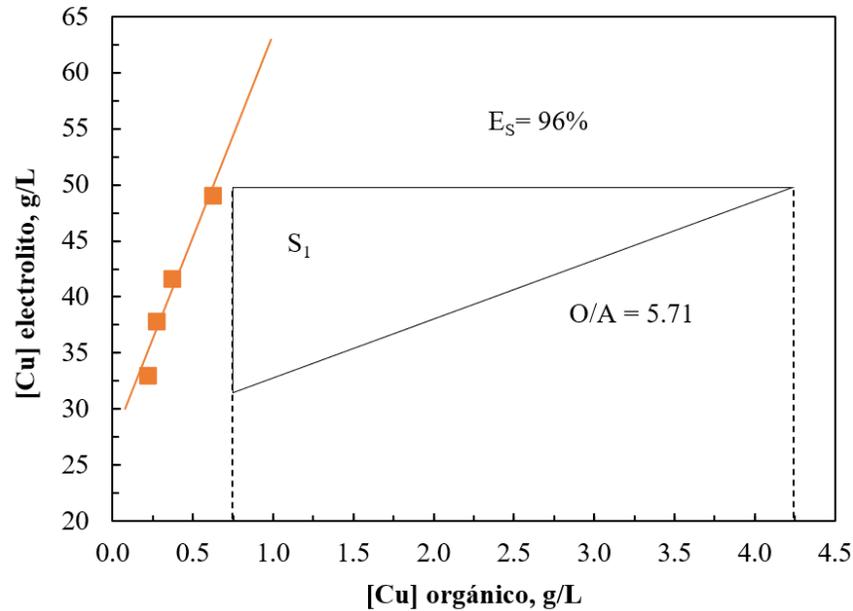
La presencia de precipitados de  $\text{CaSO}_4$  o la presencia de un antiincrustante en la solución acuosa tiene un pequeño efecto sobre el equilibrio de extracción de cobre. Cabe señalar que la presencia de precipitados o antiincrustante podría afectar la velocidad de separación de fases de la dispersión en el sedimentador, pero esa posibilidad no se exploró en este estudio preliminar.

### 4.4.2.3 Isoterma de reextracción

La isoterma de reextracción se determinó usando una fase orgánica con LIX 84-IC al 10% cargado con 4.25 g/L de cobre, que corresponde al 85% de la carga máxima de cobre de esta solución orgánica. La carga se llevó a cabo poniendo en contacto la fase orgánica fresca con la solución retenida usando la relación O/A apropiada para obtener la concentración de cobre deseada en el orgánico. La relación O/A apropiada se obtuvo de la pendiente de la línea que une la composición inicial de las fases y el punto de la isoterma experimental donde la fase orgánica tiene 4.25 g/L de cobre. Esta línea de operación, con una pendiente igual a  $-A/O$ , representa el balance de masa del contacto (Ruiz et al., 2020).

La solución electrolítica utilizada para descargar el cobre tenía 30 g/L de Cu y 190 g/L de ácido sulfúrico. La isoterma experimental obtenida se muestra en el diagrama de McCabe-Thiele para la extracción presentada en la Fig. IV-10. Como se ve en este diagrama, la concentración de cobre en la solución electrolítica puede incrementarse de 30 a 50 g/L de Cu, y la carga orgánica se puede descargar de 4.25 a 0.75 g/L de Cu utilizando solo una etapa de extracción con una eficiencia del 96% para una relación de caudal O/A de 5.71. Por lo tanto, se obtuvo una buena transferencia neta de cobre (diferencia entre la solución orgánica cargada y descargada) de 3.5 g/L de orgánico.

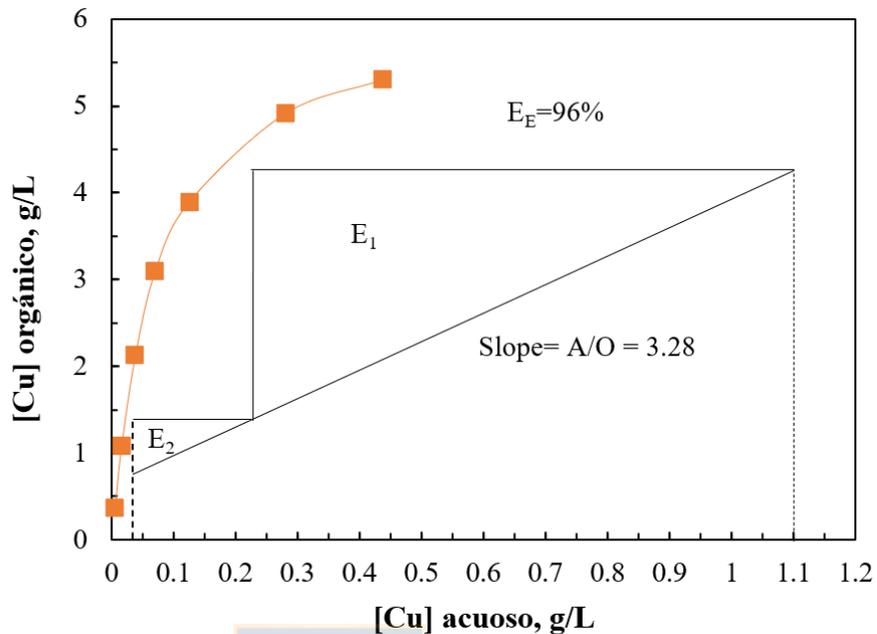
Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente



**Fig. IV-10. Isotherma de reextracción para LIX 84-IC al 10% v/v cargado con 4.25 g/L de cobre.**

También se dibujó un diagrama de McCabe-Thiele para la extracción usando la isoterma obtenida para una solución que contiene antiincrustante y precipitado de  $\text{CaSO}_4$ . La Fig. IV-11 muestra el diagrama resultante, donde se puede ver que se puede obtener un refinado con 0.033 g/L de Cu y una fase orgánica cargada con 4.25 g/L de Cu utilizando dos etapas de extracción con eficiencia,  $E_E = 96\%$  para un flujo de A/O de 3.28.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente



**Fig. IV-11. Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de cobre de una solución retenida que contiene 1.1 g/L de cobre con una solución orgánica con 10% en volumen de LIX 84-IC.**

Por lo tanto, al usar dos etapas de extracción en contracorriente y una etapa de reextracción (circuito 2Ex1S), es posible recuperar el 97% del cobre contenido en una solución retenida desde la nanofiltración con 1.1 g/L de Cu, usando una fase orgánica con 10% v/v de LIX 84-IC. La configuración del circuito 2Ex1S considerada aquí se usa comúnmente en la industria para el tratamiento de soluciones obtenidas en la lixiviación de minerales de cobre, particularmente plantas pequeñas y medianas (Hein y Joly, 2011; Sole, 2008).

Cabe señalar que si la concentración de cobre de la solución retenida fuera de 2.5 g/L (lo cual es factible de acuerdo con la Fig. IV-6, correspondiente a un VRF de 4), la recuperación de cobre sería más efectiva porque requeriría un SX más pequeño para la misma planta de producción de cobre. Sin embargo, la aparición de incrustaciones de yeso en la superficie de la membrana de NF sugiere limitar la concentración de cobre en el material retenido a solo 1.1 g/L de Cu para alimentar el proceso SX.

NF puede ayudar a reducir varios problemas ambientales en la minería, disminuyendo el costo del tratamiento de AMD al aumentar la reutilización del agua para cumplir con los requisitos operativos de la industria minera y aumentar la producción de cobre. Se realizó un estudio

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

económico preliminar para estimar la producción de cobre utilizando una unidad de membrana de nanofiltración. Utilizando un pretratamiento de UF y tres etapas de NF para un flujo volumétrico de AMD de 70 a 3,400 m<sup>3</sup>/h y de 676 a 171.4 mg/L de  $Cu^{2+}$ , la recuperación anual de cobre está cerca de 1.25 M US\$. Los cálculos se basan en el precio del cobre de US\$ 2.7 por libra (Ministerio de minería, 2018) y la generación y tratamiento de AMD por NF reportados por Andalaft y Schwarz (2016), para una compañía minera de cobre en Chile.

Por otro lado, una estimación de costos del sistema de membranas NF para tratar la AMD debe considerar costos tales como inversión inicial, reemplazo de membranas, consumo de energía, costos de personal, depreciación de la unidad, mantenimiento y productos de limpieza. Una estimación del costo de inversión de una unidad UF-NF para tratar un flujo de AMD de 3,400 m<sup>3</sup>/h es de US\$ 37.45 millones (CapEx de US\$ 9,252 /m<sup>3</sup>/h) (Tabla S. IV-1). Basado en un consumo de energía de 0.85 kW-h/m<sup>3</sup>, el OpEx es 0.35 US\$/m<sup>3</sup>, en el rango típico para el tratamiento de aguas residuales (Ghaffour et al., 2013), y la recuperación de cobre compensaría el 13% de ese costo. Los cálculos se basaron en el hecho de que el costo de la energía representa el 60% del costo operativo, un precio de la energía en Chile de US\$ 0.129/kW-h, un flujo promedio de permeado de 21.7 L/h-m<sup>2</sup> y un total de 2,785 membranas (NF270-400i (Dupont, 2020)). El costo total de la recuperación de cobre sería menor si la operación de extracción con solvente pudiera integrarse con una operación existente de lixiviación de cobre-SX-EW. Por lo tanto, el electrolito avance podría enviarse directamente a la planta EW existente.

Además, el permeado producido por NF puede usarse para reutilización industrial; en el estudio de caso, el tratamiento podría producir 19.7 Mm<sup>3</sup>/año. La reutilización del agua es importante si las características geográficas influyen directamente en el costo del agua desalinizada, como la distancia de la costa en Chile, donde el costo del tratamiento del agua de mar promedia 1.9 US\$/m<sup>3</sup> y el costo promedio de bombeo al sitio minero es 2.6 US\$/m<sup>3</sup> (Campero y Harris, 2019). De manera similar, García Bernal (2017) estima que la recuperación de agua industrial puede reducir los costos de consumo de agua dulce en 1.6 US\$/m<sup>3</sup> y de agua desalinizada en 5.1 US\$/m<sup>3</sup>.

Una limitada información se dispone de los costos de otras alternativas para la recuperación de cobre de AMD en literatura. Sole y col. (2016) estimaron que el costo de capital para recuperar cobre (0.01 - 0.13 g/L), usando columnas de intercambio iónico (IX), es de US\$ 13.0 millones, recuperando 95% con un flujo de alimentación de 2,000 m<sup>3</sup>/h (US \$ 1,444/m<sup>3</sup>/h). Aunque el costo de capital de la IX es menor que para UF-NF, el pretratamiento de efluentes para eliminar el total de sólidos suspendidos requeridos por las columnas IX (<10 mg/L) no se consideró en la

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

estimación, y además IX es generalmente rentable en bajas concentraciones de metales. Por otro lado, el costo de capital para una de las plantas de precipitación de sulfuro de BioteQ (ChemSulphide), 454.2 m<sup>3</sup>/h de capacidad (0.35 g/L Cu y 0.55 g/L Fe), es de US\$ 2.5 millones (US \$ 5,504/m<sup>3</sup>/h; (Nordstrom et al., 2017)), también se compara favorable con UF-NF. ELSAmetal y EMEW (Cleanmetals - Elsametal technology, 2015; Emew Technologies, 2020; Nordstrom et al., 2017; Sole et al., 2016) son otros procesos comerciales, basados en la cementación Cu y EW, respectivamente, sin embargo, ambas opciones requieren pasos de tratamiento adicionales para eliminar aún más el sulfato y los metales antes de la descarga. NF, por otro lado, tiene la capacidad de recuperar agua y concentrar aún más la AMD para alimentar directamente a los esquemas de descarga “zero liquid” (Muhammad y Lee, 2019) que están ganando popularidad a medida que las regulaciones ambientales mineras se vuelven más estrictas y las compañías mineras se esfuerzan por implementar estrategias de producción de economía circular.

### 4.5 Conclusions

La combinación de las tecnologías NF y SX mostró que es técnicamente factible recuperar el 80% del agua y el 97% del cobre de AMD. Utilizando el modelo cinético de primer orden, fue posible identificar el comportamiento dinámico de la resistencia a la polarización en el tratamiento de la AMD. Además, se demostró el efecto de la polarización de la membrana con el aumento de la presión de operación.

El permeado de NF tenía bajos niveles de sulfato, mientras que la concentración de cobre en el retenido podía alcanzar hasta 2.4 g/L. Sin embargo, la formación de yeso limitó la capacidad de la membrana para recuperar agua y concentrar metales hasta un VRF de 2. SEM y EDS mostraron que los cristales que cubren la superficie de la membrana tienen una estructura de aguja y barra típica de las incrustaciones de yeso ( $CaSO_4 \times 2 H_2O$ ), formada por sobresaturación en el seno de la alimentación del AMD.

Con respecto a la extracción con solvente de cobre, los datos experimentales sobre las isoterms de extracción usando un retenido que contiene 1.1 g/L de cobre, mostraron que la presencia de antiincrustante o precipitados de  $CaSO_4$  tiene un efecto insignificante en los equilibrios de extracción de cobre. Los diagramas de McCabe-Thiele indican que el 97% del cobre se puede recuperar de un retenido que contiene 1.1 g/L de cobre usando el extractante LIX 84-IC al 10% v/v, en una configuración de circuito de dos etapas de extracción y una etapa de reextracción.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

El costo de inversión de un sistema UF-NF (CapEx) se estimó en US \$ 3.45 millones y el costo operativo (OpEx) fue de 0.3 a 0.4 US\$/m<sup>3</sup> de AMD. La recuperación de cobre compensaría aproximadamente el 10% del costo de operación del NF, mientras que la recuperación de agua del AMD puede reducir el consumo de agua dulce o desalinizada.

### Agradecimientos

Este estudio recibió apoyo financiero de ANID/FONDAP/15130015 y el Proyecto CONICYT 21160607.

### Nomenclatura

Símbolo	Unidades	Description
AMD	-	drenaje ácido de minas
$C_f$	mg L <sup>-1</sup>	concentración en la alimentación
$C_m$	mg L <sup>-1</sup>	concentración en la superfine de la membrana
$C_p$	mg L <sup>-1</sup>	concentración en el permeado
$d_H$	m	diámetro hidráulico del canal
$E_E$	%	eficiencia de la etapa de extracción
$k_{cp}$	s <sup>-1</sup>	constante de crecimiento de polarización
$k_i$	m s <sup>-1</sup>	coeficiente de transferencia de masa
$R_0$	%	rechazo observado
$R_{cal}$	m <sup>-1</sup>	resistencia de polarización calculada
$R_{cp}$	m <sup>-1</sup>	resistencia de la polarización por concentración
$R_{cp}^{ss}$	m <sup>-1</sup>	resistencia de la capa polarizada en estado estacionario
$R_{exp}$	m <sup>-1</sup>	resistencia experimental de la polarización
$R_m$	m <sup>-1</sup>	resistencia intrínseca de la membrana
$R_T$	m <sup>-1</sup>	resistencia total
$V_F$	L	volumen inicial de alimentación
$V_R$	L	volumen retenido
$k_w$	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup>	constante de permeabilidad hidráulica
A/O	-	razón de la fase acuosas/orgánica

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	coeficiente de difusión
EW	-	electroobtención
J	$\text{m s}^{-1}$	flujo de permeado
O/A	-	razón de fase orgánico/acuoso
Re	-	número de Reynolds
Sc	-	número de Schmidt
Sh	-	número de Sherwood
t	s	tiempo
VRF	-	factor de reducción de volumen
$[\text{Cu}]_{\text{o,eq}}$	$\text{g L}^{-1}$	concentración de equilibrio del cobre en la etapa de salida
$[\text{Cu}]_{\text{o}}$	$\text{g L}^{-1}$	concentración de cobre en la etapa de salida
$[\text{Cu}]_{\text{i}}$	$\text{g L}^{-1}$	concentración de cobre en la solución de alimentación de la etapa
<i>Greek Symbols</i>		
$\beta$	-	modulo de polarización
$\kappa_{\text{p}}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	conductividad en el permeado
$\kappa_{\text{f}}$	$\mu\text{S cm}^{-1}$	Conductividad en la alimentación
$\Delta P$	Pa	presión transmembrana
$\Delta\pi_{\text{b}}$	Pa	diferencia de presión osmótica entre la alimentación y el permeado
$\eta$	$\text{Pa} \cdot \text{s}$	viscosidad del solvente
$\chi$	-	parámetro no lineal

### 4.6 References

Aguilar, A.O. et al., 2016. Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions. *Separation and Purification Technology*, 170: 360-369. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.003>

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

- Al-Rashdi, B.A.M., Johnson, D.J. and Hilal, N., 2013. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*, 315: 2-17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.022>
- Al-Zoubi, H. et al., 2010a. Nanofiltration of Acid Mine Drainage. *Desalination and Water Treatment*, 21(1-3): 148-161. 10.5004/dwt.2010.1316
- Al-Zoubi, H. et al., 2010b. Optimization Study for Treatment of Acid Mine Drainage Using Membrane Technology. *Separation Science and Technology*, 45(14): 2004-2016. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.480963>
- Ambiado, K., Bustos, C., Schwarz, A. and Bórquez, R., 2016. Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining. *Water Science and Technology*, 75(3): 705-715. 10.2166/wst.2016.556
- Andalaft, J. and Schwarz, A., 2016. Diseño conceptual de una planta de nanofiltración para minería de tratamiento de drenaje ácido [Conceptual design of a nanofiltration plant for mining acid drainage treatment]. (Undergraduate dissertation), Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- Andalaft, J. et al., 2018. Assessment and Modeling of Nanofiltration of Acid Mine Drainage. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(43): 14727-14739. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03576>
- Andrade, L.H., Aguiar, A.O., Pires, W.L., Grossi, L.B. and Amaral, M.C.S., 2017. Comprehensive bench-and pilot-scale investigation of NF for gold mining effluent treatment: Membrane performance and fouling control strategies. *Separation and Purification Technology*, 174: 44-56. 10.1016/j.seppur.2016.09.048
- Antony, A. et al., 2011. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science*, 383(1-2): 1-16. 10.1016/j.memsci.2011.08.054
- Barrera, K. et al., 2017. Treatment of acidic mine drainage in an adsorption process using calcium silicate modified with Fe(III). *Hydrometallurgy*, 172: 19-29. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.016>
- Belkhouche, N.-E., Didi, M.A., Taha, S. and Farès, N.B., 2009. Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste — effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance. *Desalination*, 239(1-3): 58-65. 10.1016/j.desal.2008.03.006

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

- Benecke, J., Haas, M., Baur, F. and Ernst, M., 2018. Investigating the development and reproducibility of heterogeneous gypsum scaling on reverse osmosis membranes using real-time membrane surface imaging. *Desalination*, 428: 161-171. 10.1016/j.desal.2017.11.025
- Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., El-Hadi Samar, M. and Vidonne, A., 2008. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. *Journal of Membrane Science*, 325(1): 150-157. 10.1016/j.memsci.2008.07.018
- Campero, C. and Harris, L.M., 2019. The Legal Geographies of Water Claims: Seawater Desalination in Mining Regions in Chile. *Water*, 11(5): 886. <https://doi.org/10.3390/w11050886>
- Castillo, J. et al., 2014. Cu(II) extraction using quaternary ammonium and quaternary phosphonium based ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 141: 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.001>
- Chen, T., Yan, B., Lei, C. and Xiao, X., 2014. Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, 147: 112-119. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.024>
- Cleanmetals - Elsametal technology, 2015. Water Treatment Concept. <http://www.elsametal.com/services-products/library/> (accessed 16 April 2020)
- Cséfalvay, E., Pauer, V. and Mizsey, P., 2009. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240(1-3): 132-142. 10.1016/j.desal.2007.11.070
- Davis-Belmar, C.S., Gallardo, I., Demergasso, C. and Rautenbach, G., 2012. Effect of organic extractant LIX 84IC, pH and temperature changes on bioleaching microorganisms during SX treatment. *Hydrometallurgy*, 129-130: 135-139. 10.1016/j.hydromet.2012.09.004
- du Preez, N. and Taute, J., 2015. Evaluation of Copper Solvent-Extraction Circuit Data and Performance, Proc. the 8th Southern African Base Metals, Livingstone, Zambia, pp. 6-8.
- Dupont, 2020. FilmTec™ NF270-400/34i. <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/45-D01699-en.pdf> (accessed 15 April 2020)
- Emew Technologies, 2020. Recovery copper from Mine Waters. <https://info.emew.com/recovering-copper-mine-waters-electrometals> (accessed 16 April 2020)

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

- Ghaffour, N., Missimer, T.M. and Amy, G.L., 2013. Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination*, 309: 197-207. 10.1016/j.desal.2012.10.015
- Ghasemi Torkabad, M., Keshkar, A.R. and Safdari, S.J., 2018. Selective concentration of uranium from bioleach liquor of low-grade uranium ore by nanofiltration process. *Hydrometallurgy*, 178: 106-115. 10.1016/j.hydromet.2018.04.012
- Gherasim, C.-V. and Mikulášek, P., 2014. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination*, 343: 67-74. 10.1016/j.desal.2013.11.012
- Gherasim, C.V., Cuhorka, J. and Mikulasek, P., 2013. Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling. *Journal of Membrane Science*, 436: 132-144. 10.1016/j.memsci.2013.02.033
- Hedrich, S. et al., 2018. Implementation of biological and chemical techniques to recover metals from copper-rich leach solutions. *Hydrometallurgy*, 179: 274-281. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.012>
- Hein, H., 2010. Selecting between weak and strong extractants on acid solutions in copper SX, *Proceedings of Copper 2010*, pp. 1925-1939.
- Hein, H. and Joly, P., (2011). Metallurgical performance and characteristics of small and medium size copper SX plants in Chile. In *19th International Solvent Extraction Conference, Santiago Chile pp*), October 3-7, pp.
- Hurtado, C., Viedma, P. and Cotoras, D., 2018. Design of a bioprocess for metal and sulfate removal from acid mine drainage. *Hydrometallurgy*, 180: 72-77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.006>
- Kesieme, U.K. and Aral, H., 2015. Application of membrane distillation and solvent extraction for water and acid recovery from acidic mining waste and process solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3): 2050-2056. 10.1016/j.jece.2015.07.008
- Kyriakopoulos, G. and Doulia, D., 2006. Adsorption of Pesticides on Carbonaceous and Polymeric Materials from Aqueous Solutions: A Review. *Separation & Purification Reviews*, 35(3): 97-191. 10.1080/15422110600822733
- Kyriakopoulos, G. and Doulia, D., 2007. Morphology of polymeric resins in adsorption of organic pesticides. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16(7): 731-734.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

- Lastra, A. et al., 2004. Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economic feasibility. *Journal of Membrane Science*, 242(1-2): 97-105. 10.1016/j.memsci.2004.05.012
- Li, G., Wang, C., Zhong, S., Xie, H. and Chen, H., 2019. Identification and regeneration of degradation products from phenolic hydroxyoxime-based extractant in long-term copper solvent extraction plant. *Hydrometallurgy*, 183: 112-117. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.11.008>
- Lin, C.-J., Shirazi, S. and Rao, P., 2005. Mechanistic Model for CaSO<sub>4</sub> Fouling on Nanofiltration Membrane. *Journal of Environmental Engineering*, 131(10): 1387-1392. 10.1061/(asce)0733-9372(2005)131:10(1387)
- Luo, J. and Wan, Y., 2013. Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review. *Journal of Membrane Science*, 438: 18-28. 10.1016/j.memsci.2013.03.029
- Matinde, E., Simate, G. and Ndlovu, S., 2018. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 118(8): 825-844. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5>
- Ministerio de minería, 2018. Comisión Chilena del Cobre [Chilean Copper Commission]. <https://www.cochilco.cl/Paginas/English/Home.aspx> (accessed 1 July 2018)
- Muhammad, Y. and Lee, W., 2019. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review. *Science of The Total Environment*, 681: 551-563. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.062>
- Mukherjee, R., Mondal, M., Sinha, A., Sarkar, S. and De, S., 2016. Application of nanofiltration membrane for treatment of chloride rich steel plant effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1): 1-9. 10.1016/j.jece.2015.10.038
- Namasivayam, C. and Sureshkumar, M., 2007. Removal of Sulfate from Water and Wastewater by Surfactant-modified Coir Pith, An Agricultural SolidWaste by Adsorption Methodology. *Journal of environmental engineering management*, 17(2): 129.
- Nordstrom, D.K., Bowell, R.J., Campbell, K.M. and Alpers, C.N., (2017). Challenges in recovering resources from acid mine drainage. In *Mine Water and Circular Economy. Proceedings of the 2017 International Mine Water Association Conference held, Lappeenranta, Finland (25, 30 pp)*, June 25-30, pp. 30.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

- Pearce, G.K., 2008. UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs. *Desalination*, 222(1): 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.029>
- Pino, L., Vargas, C., Schwarz, A. and Borquez, R., 2018. Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, 345: 114-125. [10.1016/j.cej.2018.03.070](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.070)
- Robinson, T. et al., (2013). Proceedings of Copper 2013: copper electrowinning - world operating tankhouse data [Paper presentation]. In *Copper-Cobre 2013*, Santiago, Chile (1, 3-14 pp), December 1–4, pp. 3-14.
- Roy, A. and De, S., 2015. Resistance-in-series model for flux decline and optimal conditions of Stevia extract during ultrafiltration using novel CAP-PAN blend membranes. *Food and Bioproducts Processing*, 94: 489-499. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.07.006>
- Ruiz, M., Gonzalez, I., Salgado, J. and Padilla, R., 2017. Extraction of copper from sulfate-chloride solutions by using hydroxyoxime extractants, *Applications of Process Engineering Principles in Materials Processing, Energy and Environmental Technologies*. Springer, pp. 161-168.
- Ruiz, M.C., González, I., Rodríguez, V. and Padilla, R., 2019. Solvent Extraction of Copper from Sulfate-Chloride Solutions Using LIX 84-IC and LIX 860-IC. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*: 1-8. [10.1080/08827508.2019.1647839](https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1647839)
- Ruiz, M.C., Risso, J., Seguel, J. and Padilla, R., 2020. Solvent extraction of copper from sulfate-chloride solutions using mixed and modified hydroxyoxime extractants. *Minerals Engineering*, 146: 106109. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106109>
- Semião, A.J.C. and Schäfer, A.I., 2011. Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 381(1-2): 132-141. [10.1016/j.memsci.2011.07.031](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.031)
- Shih, W.-Y. et al., 2006. Ranking of antiscalant performance for gypsum scale suppression in the presence of residual aluminum. *Desalination*, 196(1-3): 280-292. [10.1016/j.desal.2006.04.001](https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.001)
- Shih, W.-Y., Rahardianto, A., Lee, R.-W. and Cohen, Y., 2005. Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 252(1-2): 253-263. [10.1016/j.memsci.2004.12.023](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.023)

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

Sole, K., Prinsloo, A. and Hardwick, E., 2016. Recovery of copper from Chilean mine waste waters, IMWA 2016 – Mining Meets Water – Conflicts and Solutions, Freiberg, Germany (TU Bergakademie Freiberg). pp. 1295 – 1302.

Sole, K.C., 2008. Solvent. Extraction. in. the. Hydrometallurgical. Processing. and. Purification. of. Metals:. Process. Design. and. Selected. Applications, Solvent Extraction and Liquid Membranes. CRC Press, pp. 159-218.

Šubrt, J. et al., 2011. Uniform particles formed by hydrolysis of acid mine drainage with urea. Hydrometallurgy, 106(1): 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.012>

Vidal, C., Broschek, U., Zuñiga, G. and Bravo, L., (2009). Zeotreat: multifunctional adsorbents for metal and sulphate removal in mining wastewaters from copper industry, Chilean case. In International Mine Water Conference, Pretoria, South Africa pp), October 19-23, pp.

Wadekar, S.S. and Vidic, R.D., 2018. Comparison of ceramic and polymeric nanofiltration membranes for treatment of abandoned coal mine drainage. Desalination, 440: 135-145. [10.1016/j.desal.2018.01.008](https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.008)

Zhao, S. et al., 2018. Removal of antibiotics using polyethylenimine cross-linked nanofiltration membranes: Relating membrane performance to surface charge characteristics. Chemical Engineering Journal, 335: 101-109. [10.1016/j.cej.2017.10.140](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.140).

## Optimization of nanofiltration for treatment of acid mine drainage and copper recovery by solvent extraction

Pino L.<sup>a</sup>, Beltran E.<sup>a</sup>, Schwarz A.<sup>b</sup>, Ruiz M. C.<sup>c</sup>, Borquez R.<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Chemical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile,

\*Corresponding author, rborquez@udec.cl.

<sup>b</sup>Civil Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

<sup>c</sup>Metalurgical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

### Material suplementario

#### S.1 Espectro XRD para el precipitado formado en la superficie de la membrana

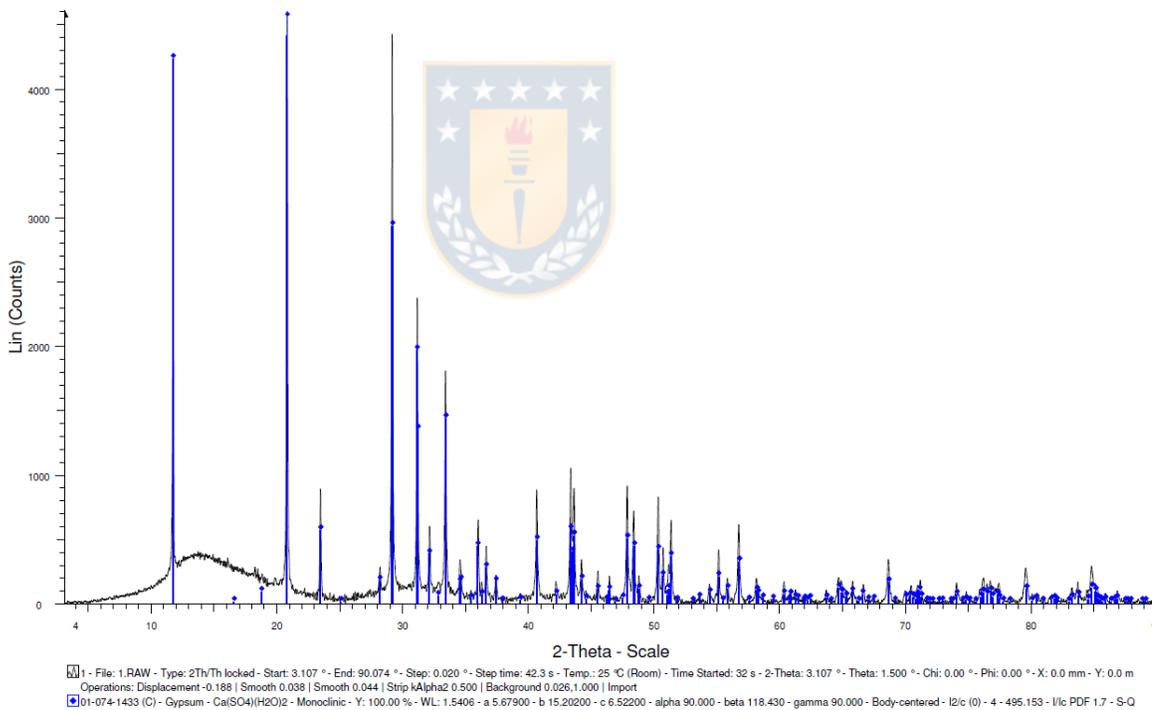


Fig.S. IV-1. Difractograma XRD del precipitado formado sobre la membrana.

#### S.2 Evaluación económica preliminar

La Tabla S. IV-1 muestra un resumen de los principales gastos de capital y operativos del sistema de tratamiento NF. Otros costos, como la mano de obra, no se evaluaron en este trabajo. El cálculo de la energía, la amortización del costo de capital, el mantenimiento y los costos de bombeo se

**Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente**

calcularon utilizando el método propuesto por Pearce (2008), Aguiar et al. (2016) y Lastra et al. (2004).

**Tabla S. IV-1. Estimación de costos del sistema UF-NF**

Descripción	Valor	Unidad
<b>Costos e información financiera</b>		
Capacidad anual del sistema	29,784,000	m <sup>3</sup> /año
Costos de las membranas	900	US\$/membrana
Tiempo de vida de la planta	10	Años
Tasa de interés	10	%
Costo de electricidad	0.129	US\$/kW-h
Reemplazo de las membranas	5	Años
Membranas requeridas para NF	2,785	-
Membranas requeridas para UF	2,700	-
Flujo de permeado promedio	0.021	m <sup>3</sup> /h m <sup>2</sup>
<b>CapEX</b>		
<b>Sistema UF-NF</b>	<b>37,456,800</b>	<b>US\$</b>
<b>OpEx</b>		
Costo del reemplazo de membranas (UF-NF)	0.032	US\$/m <sup>3</sup>
Costo de bombeo (UF: 0.30 kWh/m <sup>3</sup> and NF: 0.55 kW h/m <sup>3</sup> )	0.109	US\$/m <sup>3</sup>
Costo de limpieza	0.037	US\$/m <sup>3</sup>
Costo de amortización	0.163	US\$/m <sup>3</sup>
Mantenimiento y otros costos fijos	0.008	US\$/m <sup>3</sup>
<b>Costo total</b>	<b>0.349</b>	<b>US\$/m<sup>3</sup></b>



El resumen de los principales parámetros de diseño y datos de rendimiento de la membrana para el tratamiento de 3,400 m<sup>3</sup>/h por NF se muestra en la Tabla S. IV-2.

## Capítulo IV - Optimización del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración y recuperación de cobre mediante extracción con solvente

**Tabla S. IV-2 Resumen de los principales parámetros de diseño de la planta de NF**

Parámetro	Valor	Unidad
Recuperación	66.2	%
Flujo de permeado promedio	0.021	m <sup>3</sup> /h m <sup>2</sup>
Presión de operación (Etapa 1)	15	bar
Presión de operación (Etapa 2)	24	bar
Rechazo global	95	%
Caudal del retenido	1,151	m <sup>3</sup> /h
Caudal del permeado	2,249	m <sup>3</sup> /h



## Capítulo V

# Influencia de las soluciones polielectrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

---

Luis Pino<sup>a</sup>, Catalina Vargas<sup>a</sup>, Florencia Saravia<sup>b</sup>, Alex Schwarz<sup>c</sup>, Harold Horn<sup>d</sup>,  
Rodrigo Bórquez<sup>a\*</sup>

*\*Corresponding author, rborquez@udec.cl*

<sup>a</sup> Chemical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

<sup>b</sup> DVGW Research Center at Engler-Bunte-Institut, Water Chemistry and Water Technology, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany.

<sup>c</sup> Civil Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile

<sup>d</sup> Engler-Bunte-Institut, Water Chemistry and Water Technology, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

### Resumen

La contaminación por metales pesados en el agua es un problema grave para el medio ambiente, y sistemas de filtración como la nanofiltración (NF), se han convertido en una alternativa viable. Sin embargo, es necesario comprender el rendimiento de la NF en función de la composición del efluente y la de la carga superficial de la membrana. Este trabajo tuvo como objetivo determinar el impacto de la concentración de alimentación, las cargas de iones y el pH en el potencial zeta de la membrana utilizando mediciones de potencial de transmisión para una membrana NF comercial (NF270). El rechazo del NF de  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Al^{3+}$  en soluciones de sulfato y cloruro fue analizado en base a los resultados del potencial zeta. Los valores potenciales de zeta revelaron cambios significativos de reducción, neutralización e inversión de carga, y desplazamiento del punto isoeléctrico de la membrana. En comparación con KCl, la carga de membrana fue influenciada más significativamente por las soluciones de  $Cu^{2+}$  que por  $Ca^{2+}$ , mientras que  $Al^{3+}$  mostró una inversión de carga. Los resultados del rechazo coincidieron con las mediciones del potencial zeta en que los cambios con el pH fueron más importantes para el cloruro que las soluciones de sulfato. La adsorción de iones en la estructura de la membrana también causó cambios en las propiedades de la membrana que también fueron analizadas mediante ATR-FTIR, AFM y ángulo de contacto.

### 5.1 Introducción

La presencia de iones metálicos en el medio ambiente ha recibido una atención considerable debido al aumento de la descarga, la toxicidad en el medio ambiente y otros efectos adversos que los iones metálicos provocan en las aguas receptoras [1]. En Chile, la minería del cobre es la principal actividad industrial y se ha convertido en uno de los principales emisores de aguas residuales de iones metálicos, principalmente asociado con la generación de drenaje ácido de minas (AMD). El AMD se forma por oxidación de minerales de sulfuro como la pirita cuando se coloca en contacto directo y simultáneo con agua y oxígeno [2]. Las características principales de este contaminante peligroso son el alto grado de acidez (pH de 2-4), las elevadas concentraciones de sulfato (1-20 g/L) y la presencia de iones metálicos como hierro, cobre, calcio, y aluminio, entre otros [3].

Muchos métodos para el tratamiento de los drenajes de minas ácidas se informan en la literatura, como la neutralización, el intercambio iónico, la bioadsorción, los tratamientos biológicos y la extracción con solventes [2, 4, 5]. Sin embargo, todas estas tecnologías poseen desventajas en la aplicación; limitaciones económicas, técnicas, ambientales y de eficiencia. En este contexto, las

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

tecnologías basadas en membranas pueden considerarse una interesante alternativa. Los procesos de membrana impulsados por presión (por ejemplo, ósmosis inversa y nanofiltración) ofrecen altos rendimientos en la eliminación de iones y contaminantes. La nanofiltración (NF) es una atractiva tecnología de separación para aguas residuales y tratamiento industrial. NF ofrece la ventaja de operar a una presión más baja (en comparación con la ósmosis inversa) y obtener un alto flujo de permeado, lo que lleva a una menor inversión de capital, disminuye el costo de operación y mantenimiento.

El uso de membranas de NF para tratar la AMD se ha estudiado previamente [3, 6-10]. El rendimiento depende de las propiedades de la membrana. Típicamente, las membranas de NF se componen de una película delgada (TFC) de poliamida o poli (piperazina-amida) y una capa de soporte hecha de polisulfona, polisulfona sulfonada [11]. El mecanismo de separación de las membranas de NF implica el transporte difusivo y convectivo además de la electromigración, causada por la carga de los grupos funcionales de la superficie de la membrana. La adquisición de carga en la superficie de la membrana puede ser por mecanismos de adsorción de iones, adsorción de polielectrolitos, tensioactivos iónicos y macromoléculas cargadas [12].

La atracción en la interfase y las fuerzas de adhesión se expresan como las fuerzas electrostáticas, ácido-base, van der Waals e hidrofóbicas entre la superficie de la membrana y los compuestos iónicos de la corriente de alimentación [12-15]. Por lo tanto, las propiedades de la superficie electrocinética son de vital importancia para comprender los fenómenos del rechazo electrostático de la NF.

En la actualidad, el potencial zeta se puede medir mediante electroforesis o potencial de transmisión. La electroforesis puede usarse para describir la migración y separación de partículas cargadas (iones) bajo la influencia del campo eléctrico. Por el contrario, el potencial de transmisión es la diferencia de potencial a corriente cero producida por el flujo convectivo de una solución electrolítica a través de un capilar o medio poroso estático. Las mediciones del potencial de transmisión se han utilizado ampliamente para caracterizar materiales cargados como membranas [14, 16-20], raíces [21], textiles [22], fibras [23] y polímeros [24]. Estudios con membranas de NF han evaluado el rendimiento con soluciones de electrolitos divalentes ( $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgCl_2$  y  $CaCl_2$ ) y monovalentes ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$  y  $K_2SO_4$ ), relacionando la carga superficial con el potencial zeta. Sin embargo, el comportamiento de las membranas con soluciones electrolíticas de iones metálicos como calcio, cobre y aluminio no se ha investigado suficientemente.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

El objetivo principal de este estudio fue comprender el efecto que poseen la carga de los iones metálicos en la superficie de la membrana en pruebas de electrocinéticas de potencial zeta y filtración con una membrana comercial de NF (NF270). Específicamente, se utilizaron soluciones sintéticas representativas de un AMD cuprífero (calcio, cobre y aluminio) en medio de sulfato y otro de cloruro. Los experimentos de NF fueron realizados a un pH ácido y uno natural (sin ajuste de pH) para cuantificar el cambio del rendimiento de una membrana enrollada en espiral. También se estudió el impacto de la adsorción de las soluciones de sulfato de iones metálicos. Las técnicas utilizadas para observar cambios en la superficie de la membrana fueron ATR-FTIR, AFM y ángulo de contacto.

### 5.2 Métodos y Materiales

#### 5.2.1 Membrana y reactivos

La membrana comercial NF270, fabricada por Dupont/Filmtec, se utilizó en este experimento. La membrana se seleccionó en función de la porosidad, la capacidad de tratamiento, rechazo y el rendimiento en el tratamiento de AMD en nuestros estudios anteriores [3, 10, 18, 25, 26]. Es una membrana compuesta de película delgada (TFC) que consiste en una capa activa de poliamida apoyada en polisulfona y polímero de poliéster.

Se utilizaron las siguientes soluciones y sales: grado analítico certificado de sales de cloruro de potasio (KCl), sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ) y cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) de Merck y, sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 5 - 14.5 \text{H}_2\text{O}$ ) de Carl Roth. Las soluciones fueron preparadas con agua destilada ( $< 8 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) para los experimentos de NF y agua milliQ ( $0.056 \mu\text{S cm}^{-1}$ ,  $18.5 \text{M}\Omega \text{cm}$ ) para el potencial zeta.

#### 5.2.2 Caracterización de la membrana

##### 5.2.2.1 Potencial zeta de la superficie de la membrana

El potencial Zeta de la membrana de NF se determinó mediante un potencial de flujo electrocinético (SurPASS, Anton Paar) con una celda de separación ajustable. La Fig. V-1 muestra un dibujo esquemático de la celda y la estructura eléctrica de doble capa (causada por la densidad de carga superficial de la membrana). De acuerdo con la Fig. V-1, se usaron dos muestras de membrana ( $20 \times 10 \text{mm}^2$ ) para cada medición. La solución electrolítica acuosa fluye a través del

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

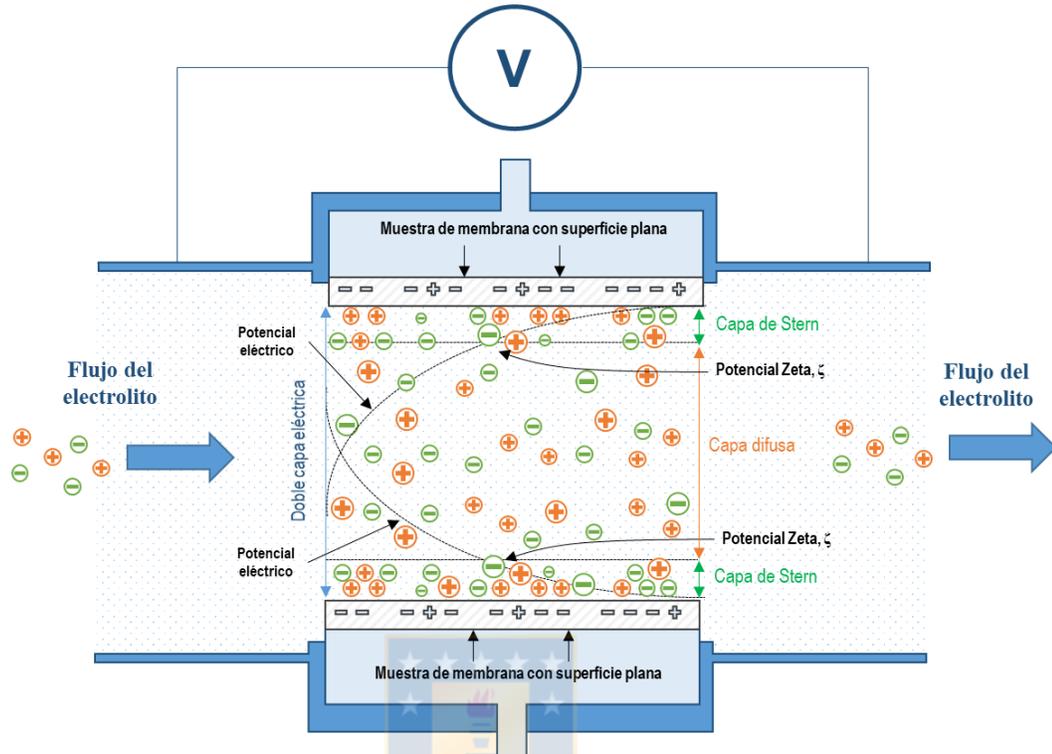
canal entre muestras de membranas. El flujo se genera por presurización del depósito de líquido con nitrógeno. El flujo de electrolitos resultante de la igualación de presión provoca la separación de la carga eléctrica en la dirección del flujo junto con la celda de medición. El potencial zeta de membrana se calculó mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski [27]:

$$\zeta = \frac{dU_{str}}{d\Delta p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{R_{cell}} \cdot k_h \cdot R_h \quad (\text{V-1})$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad al vacío,  $\varepsilon$  es la permitividad del líquido,  $\eta$  es la viscosidad,  $dU_{str}/d\Delta p$  es el potencial de transmisión,  $R_{cell}$  es la resistencia eléctrica dentro del canal de transmisión,  $k_h$  es la conductividad dentro del canal y,  $R_h$  es resistencia dentro del canal de transmisión a alta fuerza iónica. Antes del montaje de la muestra, las membranas se cebaron en la solución electrolítica durante 24 h. El electrolito de la solución se hizo circular a través del canal para lograr una altura estable de 100  $\mu m$  (1-2 h) de espacio libre a una presión del fluido de 200 mbar. Se usaron cuatro ciclos para calcular el potencial zeta para cada ajuste de pH. Se realizaron tres ciclos de enjuague antes de medir los ciclos. El pH y la conductividad fueron medidos con las sondas instaladas en el equipo.

El potencial de transmisión es usualmente medido usando soluciones como el KCl en baja concentración (0.001 – 0.01 M) así como se informa en diferentes investigaciones. Sin embargo, estas soluciones electrolíticas no representan las condiciones aplicadas en el tratamiento del AMD con membranas. Por lo tanto, en este trabajo se utilizó soluciones electrolíticas metálicas bajo los fundamentos de medición de la carga superficial de las membranas de NF. Las soluciones electrolíticas usadas para determinar la dependencia del pH con el potencial zeta, fueron en un rango de 0.5 - 20 mN para las tres sales de sulfato:  $CaSO_4$ ,  $CuSO_4$  y  $Al_2(SO_4)_3$ . Mientras, que la solución electrolítica usadas para determinar el efecto del anión fue de 1 mN para tres sales de cloruro:  $CaCl_2$ ,  $CuCl_2$  y  $AlCl_3$ . Finalmente, una solución de  $KCl$  a 1 mN se utilizó para comparar las curvas de las sales metálicas. El pH se ajustó agregando cantidades adecuadas de solución de HCl y KOH en el caso de un electrolito de  $KCl$ , mientras que  $H_2SO_4$  y  $HCl$  se usaron para los electrolitos de sulfato y cloruro, respectivamente.

**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**



**Fig. V-1. Esquema de la celda de medición del potencial de corriente tangencial utilizada para obtener el potencial zeta [28, 29].**

El método presentado por Coday et al. [14] se utilizó para determinar el efecto de la compresión de la capa difusa. El efecto de la compresión se realiza mediante un método indirecto para determinar el potencial zeta y potencial de transmisión para altos valores de fuerza iónica. Los parámetros considerados por Coday et al. [14] son la longitud de Debye  $\lambda^{-1}$  (Ec. (V-2)), la fuerza iónica (Ec. (V-3)) y la conductividad experimental de las soluciones electrolíticas utilizadas:

$$\lambda^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r R T}{2 F^2 I}} \quad (V-2)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (V-3)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $R$  es la constante universal de los gases,  $F$  es la constante de Faraday,  $z_i$  es la valencia iónica y  $c_i$  es la concentración de alimentación del electrolito.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

### 5.2.3 Experimentos de la nanofiltración

#### 5.2.3.1 Procedimiento de filtración

La configuración experimental se ha descrito previamente en [3]. Se utilizó una membrana enrollada en espiral con una superficie efectiva de 2.6 m<sup>2</sup>. La membrana filtró agua destilada a 20 bar durante ~2 h, sin recircular, para eliminar posibles impurezas del sistema. Después de la etapa de acondicionamiento, el sistema se hizo funcionar el sistema con agua destilada en modo de recirculación total a 20 bar por 12 horas. Las corrientes de concentrado y permeado se recircularon en el tanque de alimentación hasta que se logró la estabilización.

Para evaluar el efecto de la concentración sobre el flujo de permeado, se utilizó 20 L de cada solución modelo. Las soluciones fueron  $CaSO_4$ ,  $CuSO_4$  y  $Al_2(SO_4)_3$ , en modo de recirculación total, a concentraciones de 0.5–20 mN y un caudal de 700 L/h, que corresponde a un flujo cruzado velocidad de 0.21 m/s y Reynolds de 162, durante 3 h para garantizar la estabilidad de la medida. La filtración se llevó a cabo en un rango de presión de 5–20 bar a pH 3.5 y 25 ° C. A cada presión, se tomó una muestra de solución de permeado después de una operación de filtración de ~45 minutos. El pH se ajustó usando  $H_2SO_4$  (1 M). Esta condición de pH es representativa del drenaje ácido de minas (AMD) de la minería del cobre en el centro de Chile, una preocupación importante de desechos de iones de metales pesados también en los Estados Unidos y Canadá [30].

El rechazo observado ( $R_o$ ) se calcula a partir de la concentración de alimentación ( $C_{i,f}$ ) y el permeado ( $C_{i,p}$ ):

$$R_o = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,f}} \quad (V-4)$$

Después de cada experimento, el sistema se limpió con agua desmineralizada durante 3 h 30 bar y 30 ° C, hasta que se restableció la permeabilidad de la membrana. Cuando fue necesario, se realizó una limpieza química del sistema.

Para evaluar el cambio de pH, las soluciones de calcio, cobre y aluminio a una concentración de 1 mN se utilizaron en el estado natural de pH (sin ajuste de pH). Los experimentos se realizaron a 10 bar, 700 L/h y 25 ° C. El procedimiento de estabilización fue el mismo descrito anteriormente. Para determinar el efecto de los aniones  $SO_4^{2-}$  y  $Cl^-$ , experimentos para soluciones de cloruro de calcio, cobre y aluminio con una concentración de 1 mN fueron realizados. El pH de las soluciones

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

de alimentación de  $Cl^-$  se ajustó usando  $HCl$  (1 M). Se utilizaron las mismas condiciones experimentales anteriores (10 bar, 700 L/h y 25°C) en el modo de recirculación total (3 h).

La especiación química de las soluciones se presenta en Material suplementario. Los diagramas de especiación se construyeron con el programa Hydra/Medusa [31].

### 5.2.3.2 Determinación de la adsorción en la membrana

Los experimentos de adsorción de solutos se realizaron en una celda agitada (HP4750 Stirred Cell, Sterlitech Corp.) de área efectiva ( $A_{eff}$ ) de 14.6 cm<sup>2</sup>. Primero, una filtración con agua destilada se realizó a 35 bar para eliminar impurezas en el sistema. Posteriormente, el sistema operó continuamente con agua destilada a 30 bar para alcanzar la estabilización del permeado. Finalmente, se descartó el agua del sistema y se reemplazó por las soluciones de sulfato. El volumen ( $V$ ) y la concentración de las soluciones de sulfato (calcio, cobre y aluminio) fueron de 260 mL y 20 mN, respectivamente. En el experimento, la membrana se acondicionó filtrando 5 ml de la solución correspondiente para eliminar el agua del sistema. Después, el sistema se puso en modo de agitación sin presión. La concentración de los iones metálicos se midió en la solución antes y después de 24 h. La cantidad absorbida  $Q$  (mg/m<sup>2</sup>) se determinó usando:

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{A_{eff}} \quad (V-5)$$

donde  $C_i$  y  $C_f$  son la concentración inicial y final en mg/L.

### 5.2.3.3 Caracterización de la membrana después de los experimentos de adsorción

Los grupos funcionales se realizaron mediante FTIR utilizando un espectrómetro de infrarrojos Perkin-Elmer Spectrum Two (1720X) con la función de Reflexión Total Atenuada (ATR) y un cristal de ZnSe. Cada espectro se obtuvo mediante escaneos consecutivos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en el rango de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

Los ángulos de contacto estáticos se midieron con un goniómetro de ángulo de contacto (Kruss modelo DSA25S) utilizando agua desionizada. Se promediaron por lo menos cuatro mediciones de agua en diferentes lugares de la superficie de una membrana para obtener un valor confiable.

El análisis de la rugosidad se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM OmegaScope 1000 - Aist-NT inc, USA) usando el método intermitente. Las áreas de escaneo fueron 1x1, 5x5, y 15x15 μm. Las muestras de las membranas se secaron a 30 °C durante 24 h. Se utilizó el software Gwyddion para analizar el aspecto morfológico de la superficie.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

### 5.2.4 Análisis

Las mediciones de conductividad y pH se realizaron con un medidor multiparámetro (Hanna Instruments, modelo HI 2221). Las concentraciones de sulfato se midieron con un espectrofotómetro (kit SulfaVer® 4) y el calcio, el cobre y el aluminio se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, AAnalyst 400).

### 5.3 Resultados y discusión

#### 5.3.1 Propiedades de la superficie

##### 5.3.1.1 Efectos de la concentración en el potencial zeta de la membrana para soluciones de sulfato

Uno de los mecanismos de rechazo de iones en la NF es la repulsión electrostática, que se produce entre la capa superficial polimérica activa y los iones de la alimentación. La NF270 tiene grupos funcionales superficiales carboxílicos y aminas secundarias que, en contacto con diferentes soluciones acuosas, pueden ser fácilmente ionizados, cambiando la carga superficial [26].

En primer lugar, la medición del potencial zeta se llevó a cabo con una solución de KCl (1 mN) como electrolito para obtener una referencia de la carga de la superficie de la membrana [27, 28]. Las Fig. V-2a-c muestran que el punto isoeléctrico (IEP) del NF270 es consistente con los estudios anteriores (por extrapolación,  $\text{pH} \sim 2.8$ ) y que la membrana tiene una densidad de carga superficial negativa que disminuye a medida que el pH de la solución disminuye [12, 32]. Por lo tanto, los grupos funcionales ácido-base de la membrana que interactúan con las soluciones de alimentación serán  $\text{R} - \text{COO}^-$  y  $\text{R} - \text{NH}_2$  para valores de pH superiores al IEP. Este comportamiento sugiere que la interacción electrostática entre los iones y la superficie puede ser un importante mecanismo de rechazo.

Las mediciones del potencial de flujo fueron estables y reproducibles como muestra la buena relación lineal entre el potencial de flujo con la diferencia de presión para  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Fig.S. V-1).

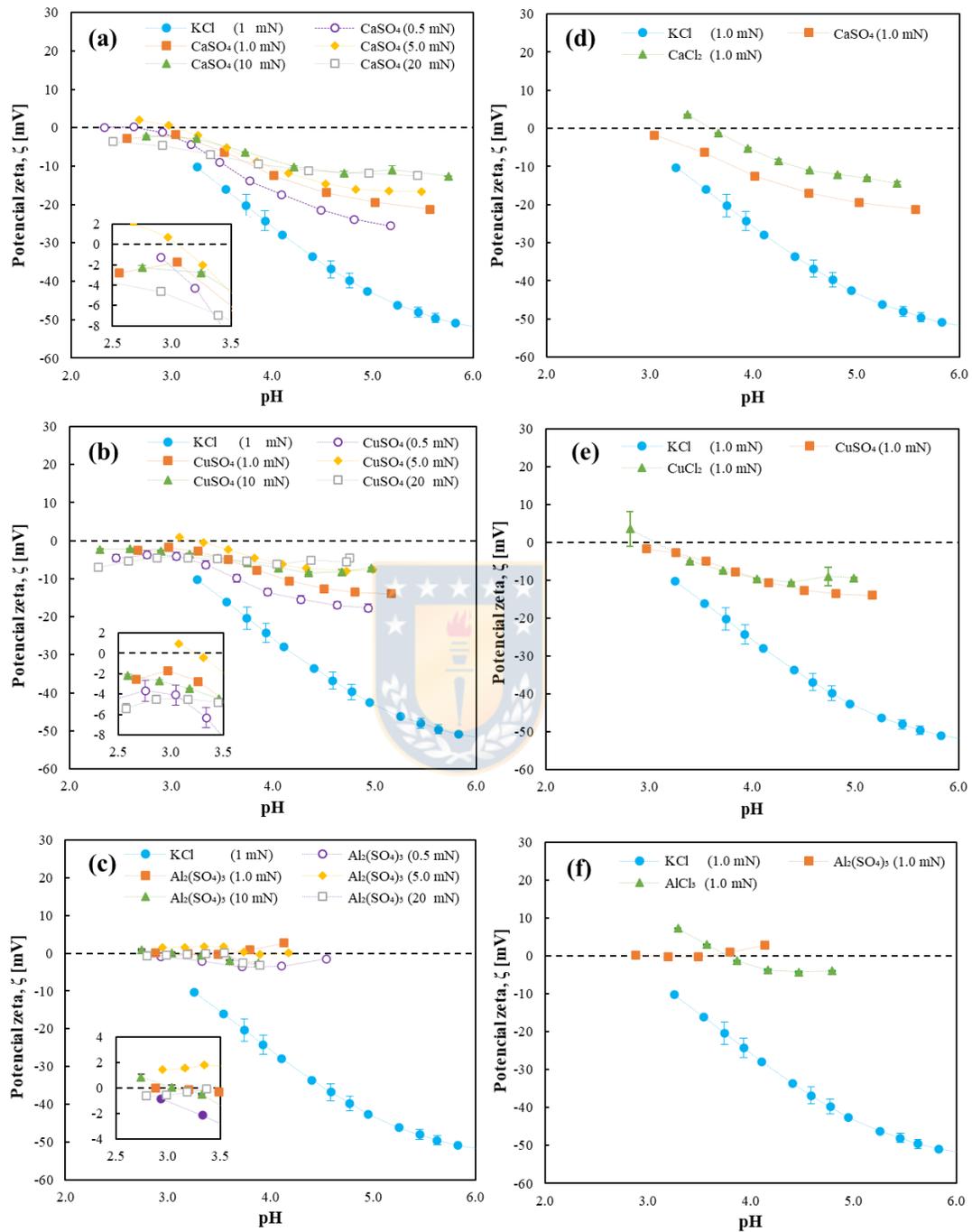
Los resultados del potencial zeta para  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  demostraron que el aumento de la concentración modificó la carga superficial de la membrana (Fig. V-2a-c). Este efecto fue especialmente evidente a valores de pH más altos, donde se esperan más grupos carboxílicos disociados. Esto puede explicarse: (1) un aumento de la fuerza iónica que causa una compresión de la doble capa electroquímica en la interfaz sólido-líquido (disminución de la longitud de

## **Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**

Debye), y (2) la adsorción física de los iones divalentes o trivalentes en la superficie de la membrana [14, 27]. En comparación con el KCl, la presencia de iones-metal disminuyó el valor del potencial zeta y, así mismo, cuando la concentración aumentó. Por lo tanto, los iones metálicos causaron una reducción de la carga superficial, reduciendo la contribución del mecanismo de separación electrostática.



**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**



**Fig. V-2. Potencial Zeta de la NF270 en función del pH para solución de sulfato de (a) calcio, (b) cobre y (c) aluminio. Comparación de soluciones de sulfato (1 mN) con soluciones de cloruro de (d) calcio, (e) cobre, y (f) aluminio.**

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

A pH alto, las soluciones de  $CaSO_4$  y  $CuSO_4$  mostraron una reducción de la carga superficial que se incrementó cuando la concentración aumentaba, mientras que  $Al_2(SO_4)_3$  causó una inversión de la carga y/o un apantallamiento electrostático para reducir la carga de la superficie. Ambos iones metálicos divalentes mostraron tendencias similares de potencial zeta en función del pH y la concentración. Sin embargo, es evidente que el aluminio no tiene una tendencia clara. Los cambios en la especiación química pueden explicar tal comportamiento; los iones divalentes tienen fracciones similares de especies neutras y de doble carga (Fig.S. V-2 y Fig.S. V-3) mientras que el  $Al_2(SO_4)_3$  muestra la presencia de múltiples especies con cargas diferentes (Fig.S. V-4). Aunque es complicado analizar o predecir la atracción electrostática de especies como  $AlOH(SO_4)_{(s)}$ ,  $Al(SO_4)_2^-$ ,  $Al(SO_4)^+$ ,  $Al(OH)_4^+$ ,  $Al(OH)_2^+$ , y  $Al^{3+}$  por la membrana, incluso en altas concentraciones, las soluciones electrolíticas de aluminio mostraron una importante capacidad para cambiar o reducir rápidamente la carga superficial, lo que no puede ser ignorado. Para los iones divalentes, las soluciones de calcio y cobre mostraron un límite de concentración para el cual el potencial zeta cambia sólo ligeramente con el pH, 20 y 10 *mN* para el  $CaSO_4$  y el  $CuSO_4$ , respectivamente. Ortiz-Albo et al. [18] observaron tendencias similares con  $NaCl$  (1 - 100 *mM*) y  $NaSO_4$  (1 - 10 *mM*) para la membrana NF270. En el caso de las sales monovalentes, Coday et al. [14] concluyeron que una alta fuerza iónica, el potencial zeta alcanza un valor constante debido a que la compresión de la doble capa electroquímica alcanza un espesor equivalente al valor del radio hidratado del contra-ión. Adicionalmente, Coday et al. [14] demostraron un buen ajuste del modelo presentado con los resultados experimentales de sales monovalentes, es decir, una buena predicción de la compresión de la capa difusa con incremento de la fuerza iónica. En el presente estudio, la metodología indirecta propuesta demostró que los resultados experimentales del calcio y el cobre poseen tendencias similares a los iones monovalentes de estudios anteriores [14, 18, 33] (Fig. V-3). Al aumentar la fuerza iónica, el potencial zeta alcanzó un valor constante cercano a 1.10 y 1.60 mol/L para ambos iones divalentes. La longitud de Debye correspondiente ( $\lambda^{-1}$ ) en el potencial zeta constante está entre 2.77 y 2.33 Åm, respectivamente. Estos valores están cerca de los radios de hidratación de los contra-iones calcio (2.71 Åm) y cobre (2.97 Åm) [34] (Fig.S. V-5).

Cuando se compara el potencial zeta entre  $CuSO_4$  y  $CaSO_4$ , es evidente que la interacción electrostática entre los iones metálicos y los grupos funcionales de la membrana es más favorable para el cobre que para calcio. Este hallazgo va en contra de otros estudios [14, 33, 35-37], que

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

demonstraron que un contra-ión con un radio hidratado más pequeño causa una disminución de la carga negativa de la membrana. Sin embargo, los iones divalentes pueden estar influenciados por otros fenómenos como la complejación con la superficie de la membrana debido a la afinidad por el metal-ión por los grupos funcionales hidrofílicos (-COOH) o la interacción no electrostática en los sitios hidrofóbicos [19,38]. La interacción hidrófila, también conocida como site-binding contra-ion, se clasifica como adsorción de iones en la superficie de la membrana y se considera una interacción electrostática [38, 39]. En las interacciones no electrostáticas, existe una competencia de site-binding entre aniones y cationes. Sin embargo, varios autores reconocen que las superficies cargadas muestran tendencias preferentes a adsorber contra-iones e iones con alta carga (por ejemplo, el aluminio) que también pueden causar una inversión de la carga. Para el  $Al_2(SO_4)_3$  no se presenta la comparación de los potenciales zeta con los valores del método de extrapolación debido a la falta de ajuste (Fig.S. V-5).



Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

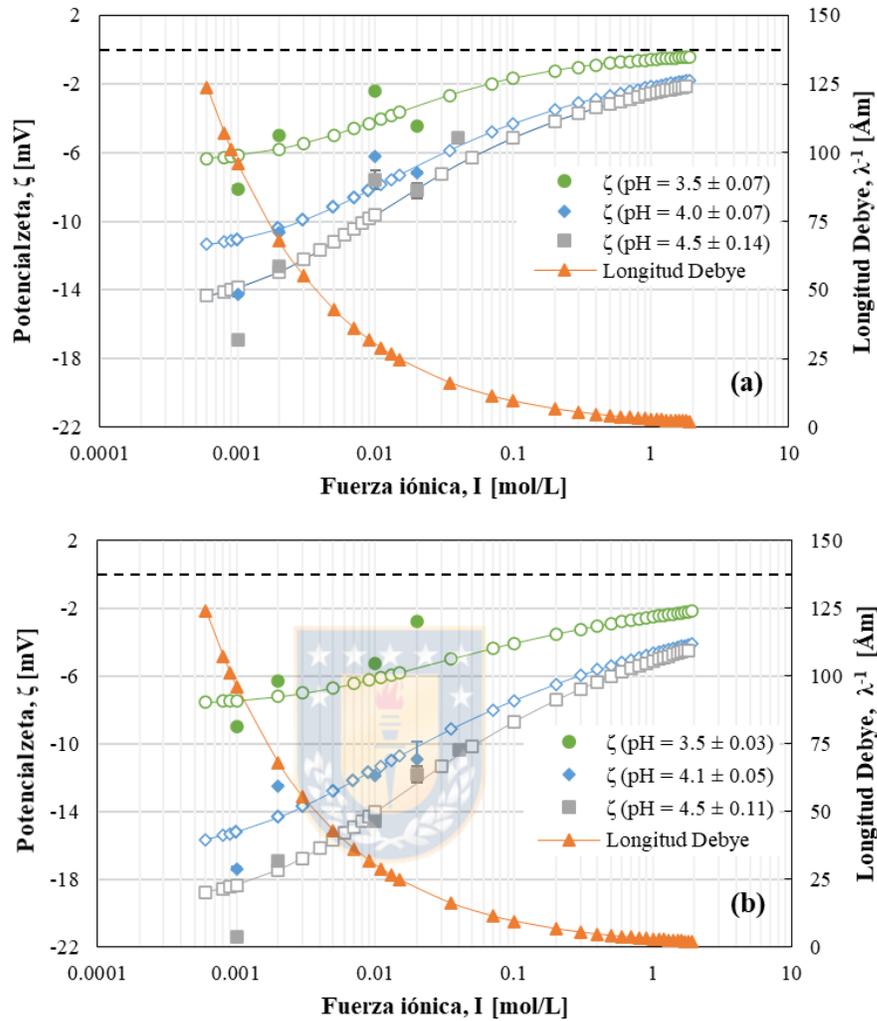


Fig. V-3. Potencial zeta calculado a partir del potencial de flujo medido y extrapolado para soluciones de sulfato de a) cobre y b) calcio, en función de la fuerza iónica del electrolito a diferentes valores de pH (Resultados experimentales - símbolos sólidos y método de extrapolación [14] - símbolos vacíos). Comparación con el decaimiento de la longitud de Debye, indicando la extensión de la doble capa eléctrica [27].

5.3.1.2 Efectos de los co-iones y contra-iones en el potencial zeta de la membrana

Fig. V-2d-f muestra el efecto que posee el anión cloruro en el potencial zeta ( $\zeta$ ) para soluciones de una concentración de 1 mN. Como se puede ver, la superficie exhibe una inversión de la señal a un pH cercano a 3.1, 3.6, y 3.8 para las soluciones de  $CuCl_2$ ,  $CaCl_2$  y  $AlCl_3$ , respectivamente. Szymczyk et al. [19], mostraron resultados similares de mediciones de potencial zeta para las soluciones de  $CuCl_2$  y  $CaCl_2$  para una membrana tubular de NF. Según el modelo "adsorción-

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

anfotérico" (modelo ADS-AMF) descrito por Bruni y Bandini [38], la carga superficial de la membrana puede atribuirse al resultado de los efectos de la competencia, derivados de las interacciones químicas y físicas entre el material de la membrana y el electrolito. Bruni y Bandini [46], demostraron con soluciones de  $CaCl_2$  que el papel de los iones de calcio en la fijación de sitios es dominante con respecto a la adsorción competitiva sobre los sitios hidrofóbicos para un amplio rango de concentración. Por lo tanto, la adsorción específica de cobre, calcio e iones metálicos de aluminio en la superficie de la membrana corresponde a un fenómeno de site binding contra-ion en sitios hidrófilos disociados y el alto número de carga trivalente ( $Al^{3+}$ ) causó un cambio en el valor de IEP. Sin embargo, los resultados de las soluciones de cloruro demostraron que la adsorción competitiva entre iones positivos y negativos en la capa de Stern por interacciones no electrostáticas en sitios hidrofobos podría ser importante (Fig. V 2a-c vs. Fig. V 2d-e). Algunos autores postularon que la adsorción preferencial de los aniones se debe probablemente a su menor radio de hidratación en lo que respecta a los cationes [38-40]. Por lo tanto, se espera que el blindaje de carga se deba principalmente a la adsorción de cloruro y sulfato en la capa de Stern en la interfase membrana-líquido en los sitios hidrofóbicos.

Para las soluciones de aluminio, la carga negativa de la membrana era baja para ambos co-iones, produciendo una carga positiva neta (co-ion de sulfato) y menos carga negativa (co-ion de cloruro) a un pH alto ( $>4$ ). La diferencia entre ambas soluciones es la presencia de  $Al(SO_4)^+$ , en la solución de sulfato (Fig.S. V-4 vs Fig.S. V-6C). Por lo tanto, es probable que los cationes presentes en la solución de  $Al_2(SO_4)_3$  como  $Al(SO_4)^+$  produjeran una carga neta positiva mientras que  $Al^{3+}$  y  $Al(OH)^{2+}$  en la solución de  $AlCl_3$ , el efecto de la adsorción de cationes fue menor. La interacción competitiva de los iones en las superficies hidrofóbicas de la membrana también podría explicar el efecto de los cationes en la carga superficial. En el caso del  $AlCl_3$ , se puede sugerir que la adsorción de cloruro en sitios hidrofóbicos fue más importante que la adsorción de cationes a altos valores de pH, mientras que los iones sulfato fueron menos dominantes y probablemente  $Al(SO_4)^+$ ,  $Al(OH)^{2+}$ , y  $Al^{3+}$  prevalecieron en los sitios hidrofóbicos, cambiando la carga negativa de la superficie de la membrana a positiva

El efecto del catión calcio sobre el potencial zeta fue mayor que el del cobre en los experimentos con el cloruro como co-ion en experimentos de iones divalentes. Para el  $CaCl_2$ , la adsorción de cloruro en sitios hidrofóbicos prevaleció sobre la adsorción de calcio a valores de pH más altos. A medida que el pH disminuía, la unión del sitio hidrofóbico del calcio se hacía más fuerte,

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

cambiando la pendiente de la curva del potencial zeta. En este caso, el efecto del calcio es tan crítico que puede llevar a una inversión de la carga de la superficie. Por otra parte, cuando los iones de cobre y de cloruro están presentes en la solución, el efecto competitivo de la adsorción entre ambos iones para los sitios hidrofóbicos está dominado por el cloruro en los valores de pH más altos, disminuyendo ligeramente cuando el pH disminuye. Para las soluciones de cloruro, el cobre tiene menos adsorción que el calcio, basándose en el menor valor de IEP de la solución de  $CuCl_2$  (Fig. V-2d vs Fig. V-2e).

$CaSO_4$  y  $CuSO_4$  afectaron la carga de la superficie de manera diferente. En presencia de  $Ca^{2+}$ , la membrana NF270 tenía una carga más negativa en todo el rango de pH (e.g., -16,93 mV a pH 4.53) que con  $Cu^{2+}$  (e.g., -12,60 mV a pH 4.50). Dado que los grupos funcionales de la membrana proporcionan una atracción electrostática y no electrostática, la formación de complejos de iones metálicos con la superficie es muy probable. Stumm [42], informó tres posibles mecanismos de interacción para formar enlaces coordinados: complejo de la esfera interior (enlace químico covalente), complejo de la esfera exterior (mecanismo de enlace electrostático, par de iones), o enjambre difuso en la doble capa eléctrica. Si prevalece el enlace electrostático, el catión se acercará a los grupos de la superficie dentro de una distancia crítica separada por una (o más) moléculas de agua [42]. Por lo tanto, si el calcio tiene menos moléculas de agua en su envoltura (7.2) que el cobre (9.9), es probable que el calcio sea más atractivo para la unión de grupos hidrófilos o hidrofóbicos [35, 39, 40]. Este enfoque concuerda estrechamente con los resultados de las soluciones de cloruro; sin embargo, para el ion sulfato, el efecto del tamaño hidratado no explica la reducción del potencial zeta por el ion cobre. No obstante, si se produce un enlace covalente o alguna combinación entre covalente e iónico, complejos de la esfera interior pueden formarse. En este caso, las interacciones específicas del cobre con los grupos funcionales de la membrana, basadas en las constantes de estabilidad señaladas por Andalaft et al. [33] y Stumm y Morgan [34], podrían explicar el fenómeno observado para la solución de sulfato. Por consiguiente, el efecto del cobre en la membrana en las soluciones de sulfato y cloruro, basado en la comparación con el calcio, no es muy claro. Por otro lado, el comportamiento también podría ser explicado mediante fenómenos como las interacciones co-ion y contra-ion, la especiación de  $H_2SO_4$  ( $HSO_4^-$ ) o la alta concentración del contra-ión en la solución. Futuras investigaciones, usando la dinámica molecular, podrían detallar la interacción de ambos iones metálicos con la membrana.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

### 5.3.2 Permeabilidad de la membrana

#### 5.3.2.1 Efecto de la concentración y la valencia de los iones

El rendimiento de NF270 se evaluó midiendo el rechazo de las soluciones de electrolitos ( $CaSO_4$ ,  $CuSO_4$  y  $Al_2(SO_4)_3$ ) en función del flujo de volumen de permeado ( $J_V$ ) para 0.5-5.0-10 mN a pH 3.5 y 10 bar (Fig. V-4). Los resultados mostraron que el rechazo de iones metálicos y sulfato permanece prácticamente constante para todas soluciones electrolíticas metálicas a 0.5 y 1.0 mN, y el flujo de permeado aumenta con la presión. A 10 mN, el rechazo de las soluciones de calcio y cobre tendió a disminuir con el aumento del flujo de permeado, mientras que el rechazo de la solución de aluminio se mantuvo constante. En general, dos fenómenos pueden describir el efecto del flujo de permeado (o la presión) en los procesos de NF [21]. En primer lugar, el aumento del flujo de permeado significa un mayor flujo de disolvente, mientras que el transporte de los solutos se ve obstaculizado por los efectos estéricos y eléctricos (carga). Por lo tanto, la dilución del permeado causa un alto valor de rechazo. En segundo lugar, el aumento del flujo (o presión) de permeado transportará más iones a la superficie de la membrana y, por lo tanto, concentración por polarización aumenta, causando una disminución del rechazo solutos al disminuir el efecto de la carga. En el caso de las soluciones de calcio y cobre, el aumento del flujo de permeado provoca un aumento de la polarización de la concentración y, por lo tanto, la repulsión por efecto de la carga disminuye. Por el contrario, la solución de aluminio demostró que el rechazo era constante a un alto flujo de permeado. Esto significa que el transporte de metal por convección es predominantemente obstaculizado por el efecto estérico. Así, los iones sulfato también se retienen para mantener la electroneutralidad de la solución.

El efecto de la concentración de iones metálicos es muy importante para seleccionar las condiciones óptimas para una separación eficiente. Para las soluciones de calcio y cobre en la concentración más baja, el rechazo fue el más alto, y a medida que la concentración de la solución aumentaba, el rechazo disminuía. Un efecto opuesto fue observado para las soluciones de aluminio. Con el aumento de la concentración de cationes divalentes, la carga superficial de la membrana se reduce y, por lo tanto, una menor repulsión eléctrica produce una disminución del rechazo. Para el aluminio, un aumento en concentración causa un incremento en la presencia de  $Al(SO_4)^+$  y  $AlOH(SO_4)(s)$ , por lo tanto, el efecto estérico se vuelve más importante.

Los resultados de rechazo observados para calcio y el cobre son una combinación de efectos; la repulsión electrostática aniónica (sulfato), la atracción preferencial del cobre sobre la superficie

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

de la membrana y la exclusión estérica de estos iones. El rechazo del sulfato en presencia de iones divalentes (calcio y cobre) fue siempre mayor que ~95%, y el sulfato de cobre tuvo un rechazo ligeramente menor que el sulfato de calcio. Dado que los rechazos de cationes y aniones en la solución de alimentación deben satisfacer la electroneutralidad de la solución, el comportamiento de rechazo de los cationes podría explicarse por las variaciones en la fuerza de repulsión de la carga negativa de la membrana (exclusión de Donnan) hacia el sulfato.

Los resultados de potencial zeta para el cobre demostraron que existe una reducción significativa de la carga negativa de la superficie (Fig. V-2), por lo tanto, el bajo rechazo del ion sulfato confirma la disminución del efecto de repulsión eléctrica. Es decir, la correlación del efecto de la carga y la adsorción o afinidad del cobre para los grupos funcionales de la membrana está en estrecha concordancia con los experimentos de filtración de rechazo. Por otro lado, sobre la base del radio de Stokes del calcio y del cobre (2.71 y 2.91 Åm, respectivamente), el potencial de rechazo estérico del cobre sería mayor que el del calcio. Además, la difusividad iónica de  $Ca^{2+}$  es mayor ( $1.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) que la de  $Cu^{2+}$  ( $1.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), lo que apunta a un mayor rechazo de  $Cu^{2+}$  que de  $Ca^{2+}$ . No obstante, cabe destacar que esta tendencia sólo se observó en la concentración más alta de la solución de alimentación (20 mN) [26, 44], cuando las cargas superficiales fueron las más bajas para ambas soluciones. Por lo tanto, sólo a concentraciones de solución más altas, cuando el mecanismo de exclusión de Donnan se debilitó, el mecanismo de exclusión estérica se hizo evidente.

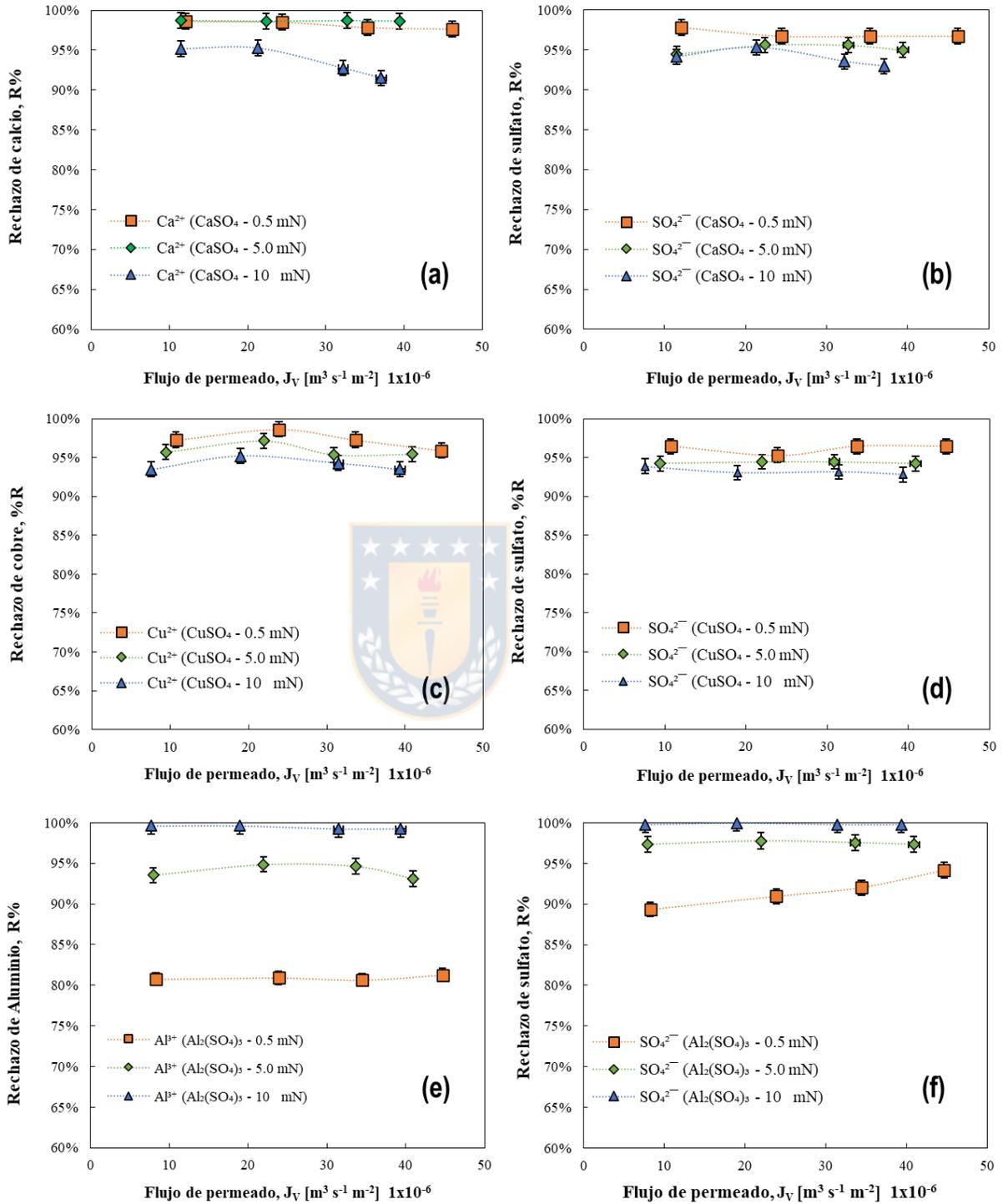
El análisis de especiación para  $Al_2(SO_4)_3$  mostró que en la concentración más baja de 1 mN una fracción significativa de Al formó complejos de carga variable dominados por  $Al(SO_4)^+$  y  $Al(OH)^{2+}$ , mientras que en las concentraciones más altas los límites de solubilidad fueron incluso excedidos (es decir, para  $AlOH(SO_4)_{(s)}$  y  $Al(OH)_3(cr)$ ). También se evidenciaron cambios significativos de especiación con el pH. Todos estos fenómenos de especiación no observados para otros iones metálicos pueden haber influido en Donnan y en los mecanismos de exclusión estérica. Los resultados del aluminio mostraron que a medida que aumentaba la concentración de la alimentación, incrementaba el rechazo (Fig. V-4). Una tendencia similar fue reportada por López et al. [6] para el tratamiento de un AMD sintético con NF270. De acuerdo con los resultados de la especiación, la filtración con un pH de 3.5 se encuentra en el rango de pH 3,0-4,5 para el cual la concentración de  $AlOH(SO_4)_{(s)}$  aumenta con el incremento de la concentración de alimentación de  $Al_2(SO_4)_3$ . Por lo tanto, es probable que el  $AlOH(SO_4)$  aumente la retención por

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

exclusión estérica tanto para el  $Al$  como para el  $SO_4$ . Las cargas superficiales de las membranas en las soluciones de  $Al_2(SO_4)_3$  fueron menores que los experimentos de iones divalentes, lo que explica por qué el rechazo de  $Al$  y de sulfato fue el más bajo de todas las soluciones a 0.5 mN cuando la especiación de  $Al$  estaba dominada por  $Al^{3+}$  y  $Al(SO_4)^+$  disueltos, pero no a 5 y 10 mN cuando el  $AlOH(SO_4)(s)$  dominaba.



**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**

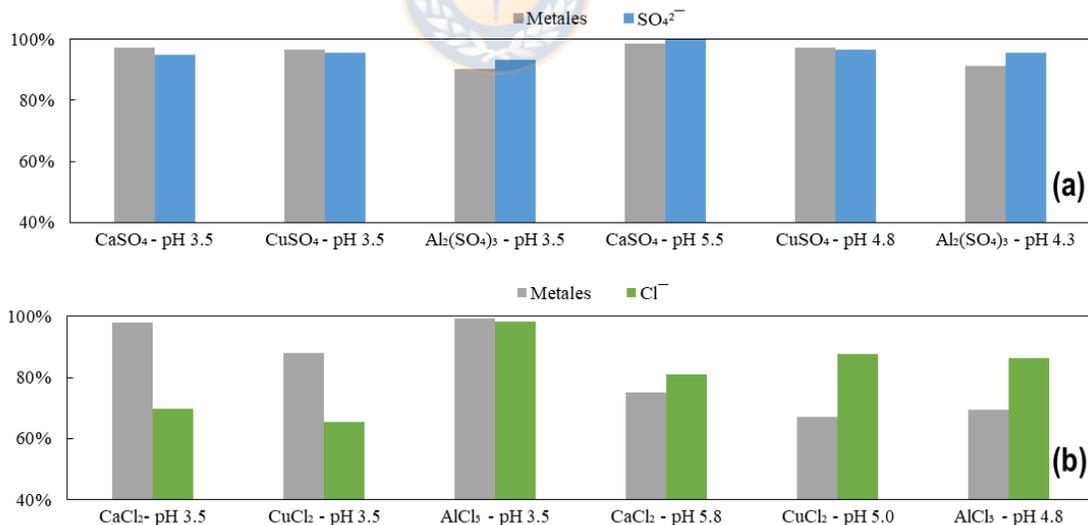


**Fig. V-4. Efecto del flujo de permeado en el rechazo de iones metálicos y sulfato para (a, b) CaSO<sub>4</sub>, (c, d) CuSO<sub>4</sub> y (e, f) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a pH 3.5 y 24 ± 1 °C.**

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

### 5.3.2.2 Efecto del co-ion, contra-ion y pH

El rechazo de los iones metálicos a un pH de 3.5 y a un pH natural (es decir, sin ningún ajuste de pH) para soluciones de sulfato y electrolito de cloruro de 1 mN, para estudiar los efectos concurrentes del pH, el co-ion y el contra-ion, se muestra en la Fig. V-5. Los resultados muestran que el rechazo dependió del pH más fuertemente para las soluciones de cloruro que para sulfato. En el caso de las soluciones de sulfato, se encontró que el rechazo de los iones metálicos fue muy alto en ambas condiciones de pH, pero disminuía ligeramente a un pH de 3.5, más cercano al IEP. Este comportamiento se explica por los cambios en la especiación química y por los efectos de la carga electrostática con la superficie de la membrana. Más cerca del IEP la capacidad de retención de la membrana disminuye debido a la reducción de la carga negativa de la membrana. Además, el cambio de la especiación de los iones sulfato a bisulfato monovalente en las condiciones ácidas puede conducir a menores rechazos de  $SO_4^{2-}$  y de iones metálicos; sin embargo, este efecto se considera menos significativo a un pH de 3.5, considerando un  $pK = 2$ . Finalmente, la reducción del pH debido a la titulación con  $H_2SO_4$  aumenta la fuerza iónica, reduciendo la carga negativa efectiva y la capacidad de retención de la membrana.



**Fig. V-5. Efecto del pH de la solución en el rechazo de los iones metálicos para las soluciones de (a) sulfato y (b) cloruro como co-iones a  $24 \pm 1$  °C, 10 bar, y 1 mN.**

Para las soluciones de cloruro, los altos rechazos de iones metálicos estaban en concordancia con las mediciones del potencial zeta. A un pH de 3.5, la membrana estaba cargada positivamente,

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

incrementando el rechazo de cationes divalentes y trivalentes, mientras que a los pH más altos ocurría lo contrario. El rechazo de cloruro puede explicarse en términos similares. Por ejemplo, el rechazo de cloruro en  $CuCl_2$  disminuyó de 88 a 65% con la disminución del pH de alimentación de 5.0 a 3.5, ya que las fuerzas de repulsión fueron sustituidas por fuerzas de atracción cuando la membrana pasó de una carga negativa (pH 5.0) a una positiva (pH 3.5). También puede observarse que se observó un alto rechazo de  $AlCl_3$  a pH 3.5 tanto para el co-ion ( $Al^{3+}$ ) como para el contra-ión ( $Cl^-$ ). En este caso, la retención estuvo dominada por el contra-ion con alta valencia.

Los resultados de la retención de ambas soluciones ( $SO_4^{2-}$  y  $Cl^-$ ) de iones metálicos son consistentes con las curvas de retención descritas por Labbez et al. [45] y Luo y Wan [46] para el comportamiento de sales cuasi-simétricas y asimétricas. En este estudio, el rechazo de las sales cuasi-simétricas ( $CaSO_4$  y  $CuSO_4$ ) está gobernado por el sulfato (co-ión) debido a la repulsión electrostática y el equilibrio de Donnan. En un amplio rango de pH, es probable que se obtenga una ligera curva de rechazo en forma de V (por debajo y por encima del IEP) como la de Labbez et al. [45] con  $MgSO_4$ . Además, López et al. [6] evaluaron el tratamiento del drenaje ácido de minas con NF270 en función del pH y encontraron que el rechazo de los iones metálicos tenía un ligero aumento cuando el pH de alimentación estaba por debajo del valor del IEP de la membrana. Por otra parte, la retención de sales asimétricas ( $CuCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $AlCl_3$  y  $Al_2(SO_4)_3$ ) está dominada por la repulsión electrostática de ambos iones y se puede observar una curva en forma de S cerca del IEP en un amplio rango de pH. Nuestros resultados de rechazo muestran tendencias similares cuando se compara el rechazo a pH alto y bajo, ya que la repulsión fue alta para los cationes y baja para los aniones para una carga positiva y negativa de la superficie, respectivamente.

Finalmente, la mayor valencia de  $SO_4^{2-}$  condujo a una mayor retención en oposición a  $Cl^-$ . Además, el mayor radio de hidratación de Stokes y la menor difusividad iónica del sulfato en comparación con el cloruro también contribuyeron a incrementar el rechazo general de los iones.

### 5.3.3 Adsorción de los iones metálicos en la superficie

Los experimentos de adsorción de metales en la superficie de la membrana fueron realizados con sulfato como contra-ion. La Fig. V-6a muestra la cantidad adsorbida de  $CaSO_4$ ,  $CuSO_4$  y  $Al_2(SO_4)_3$  a pH natural. La cantidad absorbida de iones metálicos y su masa atómica están correlacionadas. Las mediciones del potencial zeta y los resultados de rechazo también están en concordancia con la cantidad de metal-ion adsorbida en la membrana. La atracción del ion-cobre en la superficie de la membrana fue mayor que la de los otros metales. Al-Rashdi et al. (2013)

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

también informaron de resultados similares con soluciones de iones metálicos de nitrato, la adsorción de cobre en la superficie de una membrana NF270 fue alta. También se puede observar en la Fig. V 6b que los espectros FTIR no mostraron cambios importantes en las bandas. Los picos y las asignaciones de los espectros de la membrana NF270 fueron similares a los de otros estudios de investigación [47].

Los resultados de rugosidad e imágenes ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) para la membrana NF270 que filtró soluciones de sulfato de 20 mN a pH natural se presentan en la Tabla V-1 y la Fig. V 7, respectivamente. Las mediciones de las membranas sucias se hicieron con tamaños de  $1 \times 1$ ,  $5 \times 5$  y  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  para comparar los valores de la rugosidad RMS (raíz-medio-cuadrado), Ra (rugosidad media) y la altura máxima con la membrana virgen. La Tabla V-1 muestra que a medida que el tamaño del análisis aumentaba, los valores de Ra, la rugosidad RMS y la altura aumentaban. La membrana virgen NF270 tiene un valor de rugosidad menor comparado con las membranas sucias, excepto el cobre. Es probable que los iones de cobre se acumularan preferentemente en los valles de la superficie de la membrana, lo que sugiere que se producirá una adsorción o deposición en la superficie, lo que dará lugar a una menor rugosidad de la membrana. Estos resultados están en estrecha concordancia con los experimentos de adsorción o deposición. La asimetría y la curtosis son una medida de la asimetría y la "cresta" de la distribución de los valores de altura, respectivamente [48,49]. En nuestro estudio, el análisis de la superficie de las membranas demostró que la distribución de la altura era leptocúrtica (picos agudos con colas largas) y tenía más picos que valles (pequeños picos rodeados de una superficie plana) tanto para la membrana virgen como para la membrana sucia de sulfato de cobre (Fig. V-7a, c). En el caso de  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , se observó una débil distribución leptocúrtica de la altura. Para analizar el ángulo de contacto, se utilizó el enfoque de Wenzel para las membranas sucias. El ángulo de contacto de la membrana virgen NF270 refleja una condición hidrofílica mientras que las membranas sucias mostraron una condición más hidrofóbica. Es muy probable que las interacciones de los grupos funcionales hidrofílicos con los iones metálicos disminuyeron la interacción con el agua, por lo tanto, incrementó el ángulo de contacto. López et al. [6] y Ricci et al. [50] también informaron un aumento del ángulo de contacto después de la exposición de una membrana NF270 con drenaje ácido de la mina. La discrepancia entre los valores del ángulo de contacto de diferentes estudios puede atribuirse a condiciones como el volumen de la gota, la humedad o el tiempo de medición. La rugosidad tiene una fuerte influencia en el ángulo estático [51], ya que la reducción de la rugosidad conduce a un aumento del contacto húmedo total entre el líquido y el sólido. Por lo

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

tanto, la presencia de colinas o valles dificulta el movimiento del líquido. En este estudio, la superficie ensuciada de NF270 -  $\text{CuSO}_4$  aumentó el ángulo de contacto, lo que también sugiere que la rugosidad se correlacionó con el ángulo de contacto.

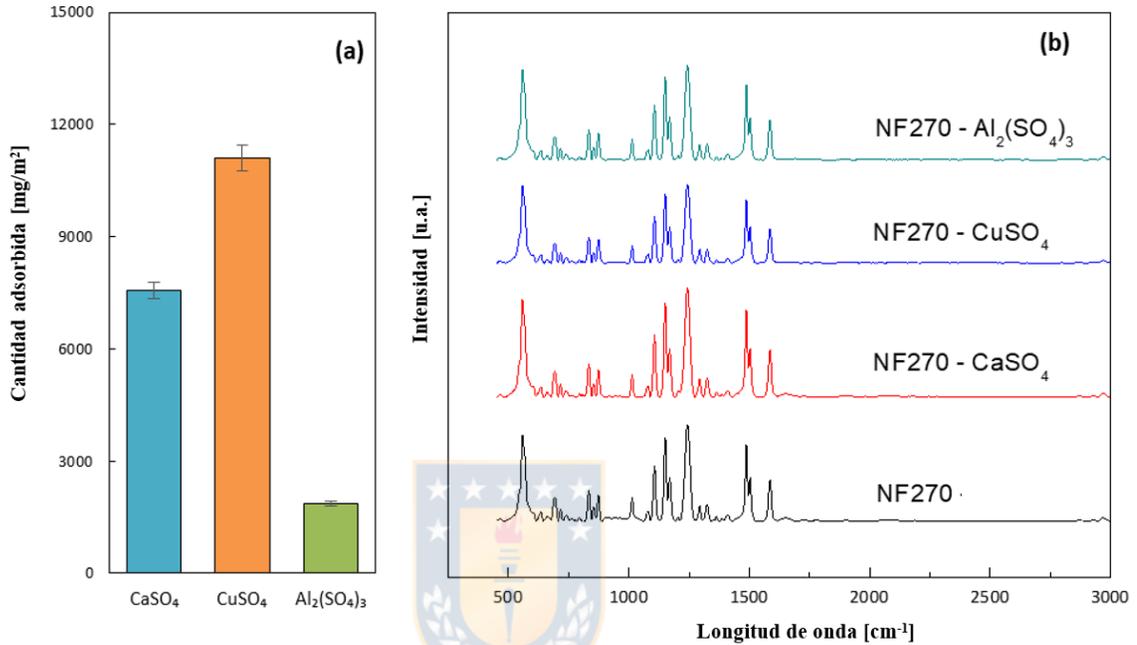
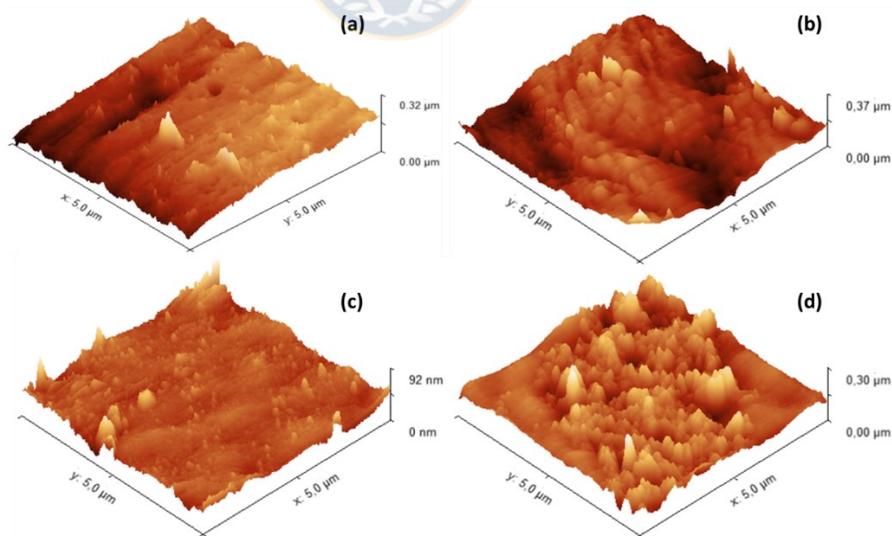


Fig. V-6. Cantidad adsorbida de  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  en la membrana NF270 en  $\text{mg/m}^2$ , y (b) espectro FTIR de la NF270 después de los experimentos de adsorción.

**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**

**Tabla V-1. Características de la superficie de las membranas NF270 por AFM después de los experimentos de adsorción con metales.**

Membrana	Imagen [ $\mu\text{m}$ ]	RMS rugosidad [nm]	Ra [nm]	Curtosis	Asimetría	Ángulo de contacto, $\theta_w$ [°]
NF270 – virgin	1 x 1	6.74	8.28	-0.32	-0.32	$32.77 \pm 5.88$
	5 x 5	15.7	10.6	12.5	1.05	
	15x15	35.0	24.9	8.10	-0.44	
NF270 – $\text{CaSO}_4$	1 x 1	4.00	3.07	1.68	0.40	$65.92 \pm 4.1$
	5 x 5	25.1	19.7	0.40	-0.15	
	15x15	69.7	51.7	1.37	0.06	
NF270 – $\text{CuSO}_4$	1x1	3.40	2.44	3.39	0.82	$70.64 \pm 1.6$
	5x5	5.14	3.38	7.62	0.69	
	15x15	15.2	11.6	1.40	0.07	
NF270 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1x1	12.0	9.44	0.16	0.19	$60.53 \pm 0.8$
	5x5	25.8	18.7	2.01	0.31	
	15x15	62.7	43.1	3.29	0.15	



**Fig. V-7. Imágenes AFM después de los experimentos de adsorción (a) NF270 virgen, (b) NF270 –  $\text{CaSO}_4$ , (c) NF270  $\text{CuSO}_4$ , y NF270 –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .**

#### **5.4 Conclusiones**

Este estudio contribuye de manera significativa a comprender la importancia de las propiedades de la superficie con el tipo de electrolito a tratar, en el rendimiento de las membranas comerciales de NF. Los experimentos de potencial zeta fueron importantes para explicar el comportamiento de la interacción electrostática con la solución electrolítica (concentración, alimentación de pH, efectos de contra-ión y co-ión). Los iones metálicos demostraron una reducción del potencial zeta en comparación con la solución de KCl. Los iones divalentes mostraron tendencias similares para las soluciones de sulfato y de cloruro. Para las soluciones de sulfato, los iones metálicos de cobre mostraron un potencial zeta menor que los iones de calcio. Asociamos esto con la interacción específica del cobre con los grupos hidrófilos de la membrana basada en la constante de estabilidad del ion metal. Sin embargo, se observó una tendencia inversa (alta atracción del calcio en la membrana) en las soluciones de cloruro. Este comportamiento se debe probablemente a que el tamaño del radio hidratado del calcio es menor, lo que permite una mayor interacción con la membrana (grupos hidrofóbicos e hidrofílicos). Se observó un efecto significativo en la carga superficial de la membrana para el aluminio, mostrando valores bajos de potencial zeta cercanos a cero. Se demostró que las mediciones del potencial zeta de los iones metálicos estaban influenciadas por la especie química, carga, concentración, el tamaño de la hidratación de los iones y la absorción/interacción específica con la superficie, como prueba de que la solución de KCl sobre predice la fuerza electrostática de las membranas.

El rechazo de las diferentes soluciones de electrolitos está en estrecha relación con las mediciones del potencial zeta. La influencia de la composición de la alimentación en el rechazo de la membrana fue significativa, como lo demostró la reducción del rechazo de los iones sulfato con el aumento de la concentración. Tanto el equilibrio de Donnan como los fenómenos estéricos contribuyeron al rechazo de los iones metálicos en las soluciones de sulfato. El pH y el efecto de la carga de adsorción en la superficie también fueron notables cuando el cloruro era el co-ion de las soluciones de iones metálicos del electrolito. Los experimentos de adsorción también evidenciaron cambios en la morfología de las membranas, que podrían afectar a su rendimiento.

Por último, los resultados de la presente investigación mostraron como la concentración de la alimentación, la especie y el pH de las diferentes soluciones electrolíticas son importantes para determinar la eficiencia y la eficacia de las membranas de nanofiltración en el tratamiento de soluciones con alto contenido de iones metálicos pesados.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

### 5.5 Agradecimientos

Queremos reconocer el apoyo financiero de este estudio por parte de ANID-PCHA/Doctorado Nacional 2016 - 21160607. Luis Pino quiere agradecer al Grupo de Investigación de Nanocompuestos Avanzados (GINA) perteneciente al Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Universidad de Concepción, Chile.

### 5.6 Referencias

- [1] G. Crini, N. Morin-Crini, N. Fatin-Rouge, S. Déon, P. Fievet, Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S3826-S3839. 10.1016/j.arabjc.2014.05.020
- [2] G.S. Simate, S. Ndlovu, Acid mine drainage: Challenges and opportunities, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 1785-1803. 10.1016/j.jece.2014.07.021
- [3] L. Pino, C. Vargas, A. Schwarz, R. Borquez, Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration, *Chemical Engineering Journal*, 345 (2018) 114-125. 10.1016/j.cej.2018.03.070
- [4] A. Neba, The Rhodes Biosure Process and the use of sustainability indicators in the development of biological mine water treatment, in, Rhodes University, 2006.
- [5] F. Valenzuela, C. Fonseca, C. Basualto, O. Correa, C. Tapia, J. Sapag, Removal of copper ions from a waste mine water by a liquid emulsion membrane method, *Minerals Engineering*, 18 (2005) 33-40. 10.1016/j.mineng.2004.05.011
- [6] J. López, M. Reig, O. Gibert, E. Torres, C. Ayora, J.L. Cortina, Application of nanofiltration for acidic waters containing rare earth elements: Influence of transition elements, acidity and membrane stability, *Desalination*, 430 (2018) 33-44. 10.1016/j.desal.2017.12.033
- [7] J. Andalaft, A. Schwarz, L. Pino, P. Fuentes, R. Bórquez, M. Aybar, Assessment and Modeling of Nanofiltration of Acid Mine Drainage, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2018). 10.1021/acs.iecr.8b03576
- [8] L.H. Andrade, B.C. Ricci, L.B. Grossi, W.L. Pires, A.O. Aguiar, M.C.S. Amaral, Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 545-556. 10.1016/j.cej.2017.04.116

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

- [9] K. Ambiado, C. Bustos, A. Schwarz, R. Bórquez, Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining, *Water Science and Technology*, 75 (2016) 705-715. 10.2166/wst.2016.556
- [10] A.O. Aguiar, L.H. Andrade, B.C. Ricci, W.L. Pires, G.A. Miranda, M.C.S. Amaral, Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions, *Separation and Purification Technology*, 170 (2016) 360-369. 10.1016/j.seppur.2016.07.003
- [11] N. Pagès, M. Reig, O. Gibert, J.L. Cortina, Trace ions rejection tuning in NF by selecting solution composition: Ion permeances estimation, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 126-134. 10.1016/j.cej.2016.09.037
- [12] G. Artuğ, *Modelling and Simulation of nanofiltration membranes*, Cuvillier, 2007.
- [13] D. Breite, M. Went, I. Thomas, A. Prager, A. Schulze, Particle adsorption on a polyether sulfone membrane: how electrostatic interactions dominate membrane fouling, *RSC Advances*, 6 (2016) 65383-65391. 10.1039/c6ra13787c
- [14] B.D. Coday, T. Luxbacher, A.E. Childress, N. Almaraz, P. Xu, T.Y. Cath, Indirect determination of zeta potential at high ionic strength: Specific application to semipermeable polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 478 (2015) 58-64. 10.1016/j.memsci.2014.12.047
- [15] H. Xie, T. Saito, M.A. Hickner, Zeta potential of ion-conductive membranes by streaming current measurements, *Langmuir*, 27 (2011) 4721-4727. 10.1021/la105120f
- [16] C.V. Gherasim, J. Cuhorka, P. Mikulasek, Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling, *Journal of Membrane Science*, 436 (2013) 132-144. 10.1016/j.memsci.2013.02.033
- [17] J.V. Nicolini, C.P. Borges, H.C. Ferraz, Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 171 (2016) 238-247. 10.1016/j.seppur.2016.07.042
- [18] P. Ortiz-Albo, R. Ibañez, A. Urriaga, I. Ortiz, Phenomenological prediction of desalination brines nanofiltration through the indirect determination of zeta potential, *Separation and Purification Technology*, 210 (2019) 746-753. 10.1016/j.seppur.2018.08.066

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

- [19] A. Szymczyk, N. Fatinrouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidonne, Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts, *Journal of Membrane Science*, 287 (2007) 102-110. 10.1016/j.memsci.2006.10.025
- [20] G. Hagemeyer, R. Gimbel, Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements, *Separation and Purification Technology*, 15 (1999) 19-30. 10.1016/s1383-5866(98)00050-1
- [21] Z.-y. Li, Y. Liu, Y.-y. Zheng, R.-k. Xu, Zeta potential at the root surfaces of rice characterized by streaming potential measurements, *Plant and Soil*, 386 (2014) 237-250. 10.1007/s11104-014-2259-6
- [22] T. Luxbacher, T. Pušić, H. Bukšek, I. Petrinic, The zeta potential of textile fabrics: a review, 2016.
- [23] B.L.T. Lau, W.C. Hockaday, K. Ikuma, O. Furman, A.W. Decho, A preliminary assessment of the interactions between the capping agents of silver nanoparticles and environmental organics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435 (2013) 22-27. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.065>
- [24] X. Zhu, D. Janczewski, S. Guo, S.S. Lee, F.J. Parra Velandia, S.L. Teo, T. He, S.R. Puniredd, G.J. Vancso, Polyion multilayers with precise surface charge control for antifouling, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (2015) 852-861. 10.1021/am507371a
- [25] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination*, 315 (2013) 2-17. 10.1016/j.desal.2012.05.022
- [26] S.S. Wadekar, R.D. Vidic, Influence of Active Layer on Separation Potentials of Nanofiltration Membranes for Inorganic Ions, *Environ Sci Technol*, 51 (2017) 5658-5665. 10.1021/acs.est.6b05973
- [27] T. Luxbacher, *The ZETA guide: Principles of the streaming potential technique*, Anton Paar, (2014).
- [28] R.J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, Academic press, 2013.
- [29] D. Wiley, G. Fimbres Weihs, Surface Charge Density, in: *Encyclopedia of Membranes*, 2015, pp. 1-3.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

- [30] R. Verburg, N. Bezuidenhout, T. Chatwin, K. Ferguson, The Global Acid Rock Drainage Guide (GARD Guide), *Mine Water and the Environment*, 28 (2009) 305-310. 10.1007/s10230-009-0078-4
- [31] I. Puigdomenech, Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software, in, KTH Royal Institute of Technology, 2004.
- [32] K.L. Tu, A.R. Chivas, L.D. Nghiem, Effects of membrane fouling and scaling on boron rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Desalination*, 279 (2011) 269-277. 10.1016/j.desal.2011.06.019
- [33] M. Lorenzetti, E. Gongadze, M. Kulkarni, I. Junkar, A. Iglic, Electrokinetic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubular Surfaces, *Nanoscale Res Lett*, 11 (2016) 378. 10.1186/s11671-016-1594-3
- [34] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87 (1991) 2995-2999. 10.1039/ft9918702995
- [35] J. Vinogradov, M.Z. Jaafar, M.D. Jackson, Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity, *Journal of Geophysical Research*, 115 (2010). 10.1029/2010jb007593
- [36] J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 150 (1999) 247-259. 10.1016/s0927-7757(98)00828-0
- [37] M. Teixeira, M. Rosa, M. Nystrom, The role of membrane charge on nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science*, 265 (2005) 160-166. 10.1016/j.memsci.2005.04.046
- [38] L. Bruni, S. Bandini, The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes☆, *Journal of Membrane Science*, 308 (2008) 136-151. 10.1016/j.memsci.2007.09.061
- [39] S. Bandini, Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application, *Journal of Membrane Science*, 264 (2005) 75-86. 10.1016/j.memsci.2005.03.055
- [40] J. Wang, K. Li, D. Yu, J. Zhang, Y. Wei, Fouling characteristics and cleaning strategies of NF membranes for the advanced treatment of antibiotic production wastewater, *Environ Sci Pollut Res Int*, 24 (2017) 8967-8977. 10.1007/s11356-015-5408-4
- [41] W. Stumm, Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, John Wiley & Son Inc., 1992.

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

- [42] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, Third ed., 1996.
- [43] M.G. Sephton, J.A. Webb, Application of Portland cement to control acid mine drainage generation from waste rocks, Applied Geochemistry, 81 (2017) 143-154. 10.1016/j.apgeochem.2017.03.017
- [44] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, Volumen 85, 2004.
- [45] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Analysis of the salt retention of a titania membrane using the “DSPM” model: effect of pH, salt concentration and nature, Journal of Membrane Science, 208 (2002) 315-329. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00310-1)
- [46] J. Luo, Y. Wan, Effects of pH and salt on nanofiltration—a critical review, Journal of Membrane Science, 438 (2013) 18-28. 10.1016/j.memsci.2013.03.029
- [47] N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe, Membrane Characterization, John Fedor, 2017.
- [48] S.F. Lamolle, M. Monjo, S.P. Lyngstadaas, J.E. Ellingsen, H.J. Haugen, Titanium implant surface modification by cathodic reduction in hydrofluoric acid: Surface characterization and in vivo performance, 88A (2009) 581-588. 10.1002/jbm.a.31898
- [49] P. Eaton, P. West, Atomic force microscopy, Oxford university press, 2010.
- [50] B.C. Ricci, C.D. Ferreira, L.S. Marques, S.S. Martins, B.G. Reis, M.C.S. Amaral, Assessment of the chemical stability of nanofiltration and reverse osmosis membranes employed in treatment of acid gold mining effluent, Separation and Purification Technology, 174 (2017) 301-311. 10.1016/j.seppur.2016.11.007
- [51] L. Sabbatini, Polymer Surface Characterization-De Gruyter, reimpressa ed., 2014

## Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida

### Material suplementario

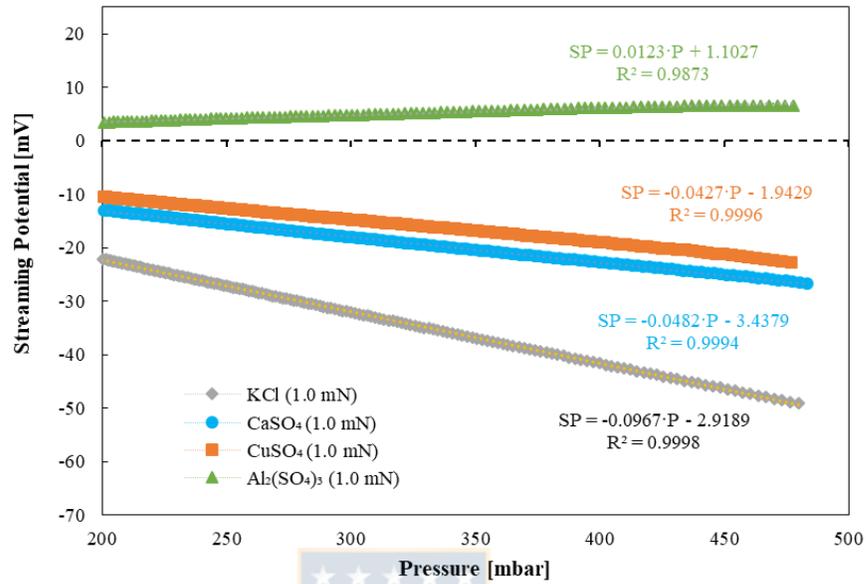
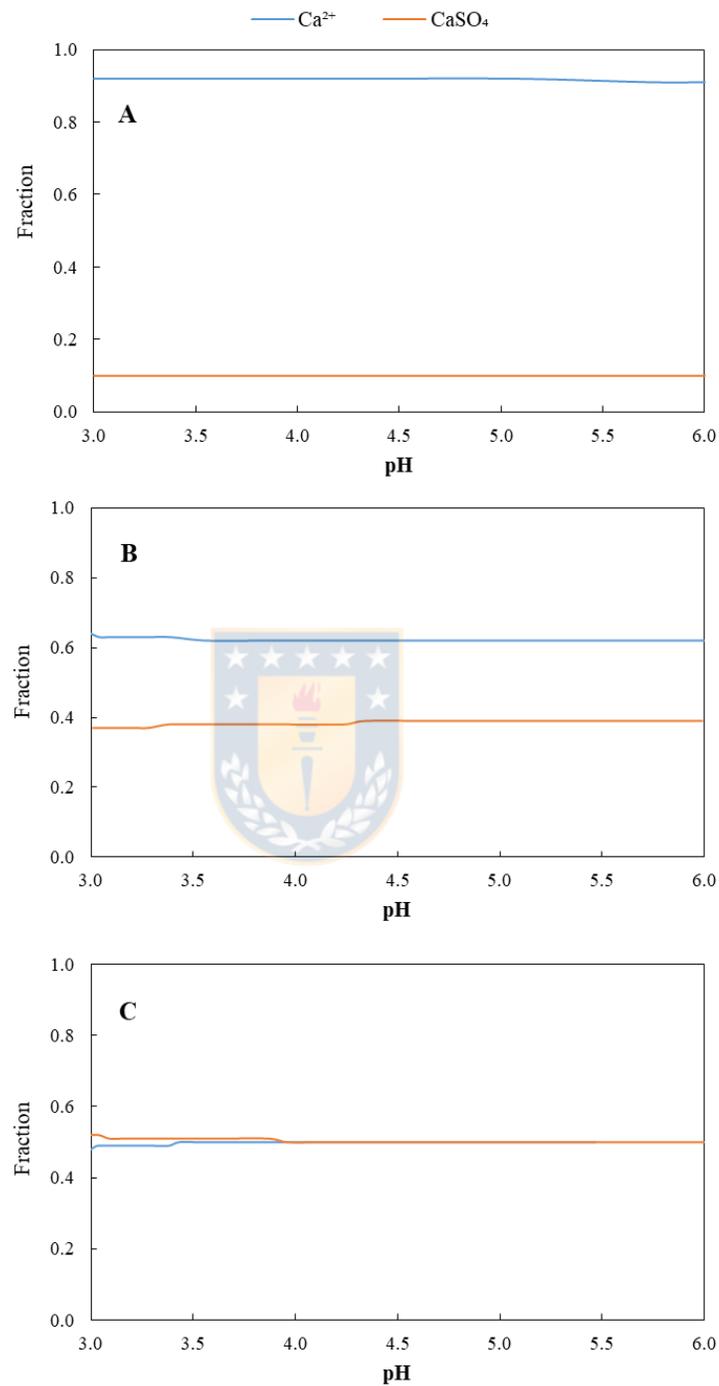


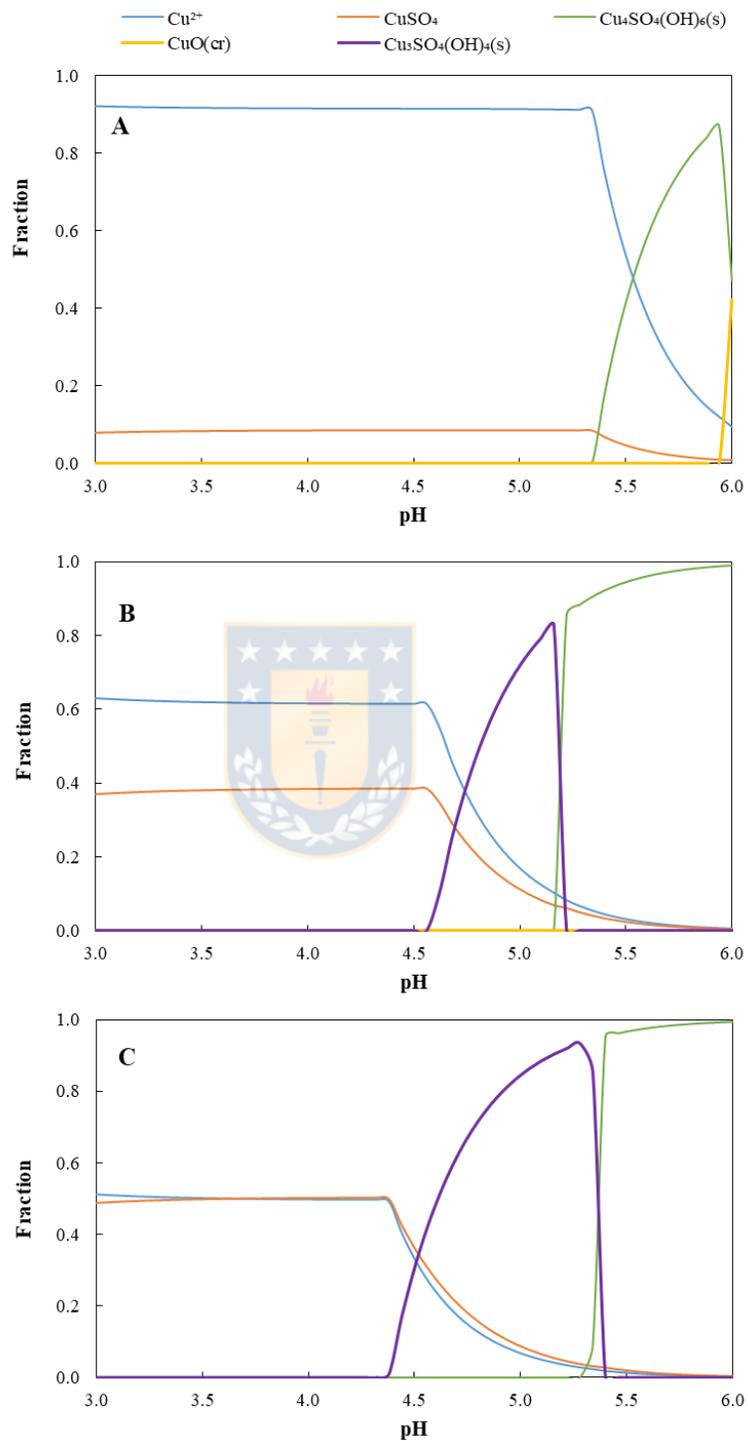
Fig.S. V-1. Estabilidad del modo de rampa de presión para la medición del potencial de flujo para 1 mN de KCl,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ , y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a pH ~4.0

**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**



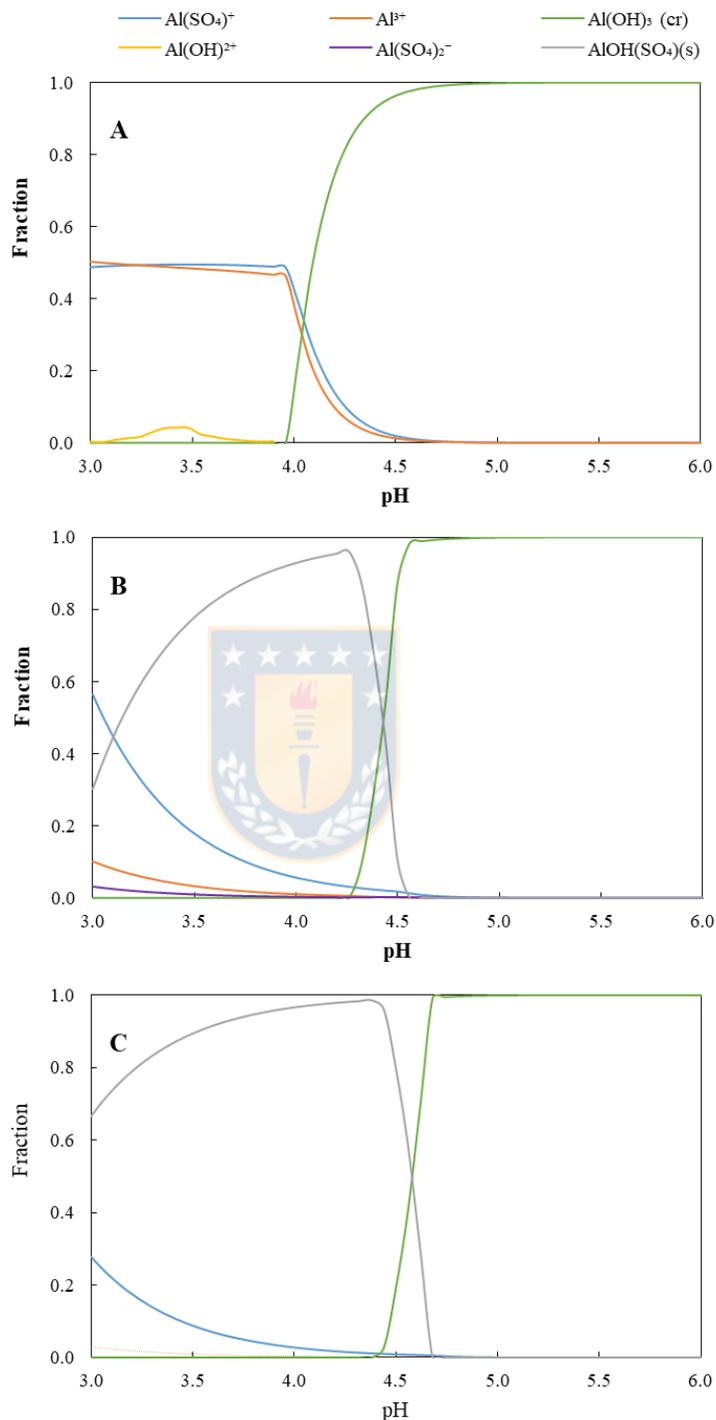
**Fig.S. V-2. Diagramas de especiación para el sulfato de calcio para (A) 1 mN, (B) 10 mN, y (C) 20 mN.**

**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**



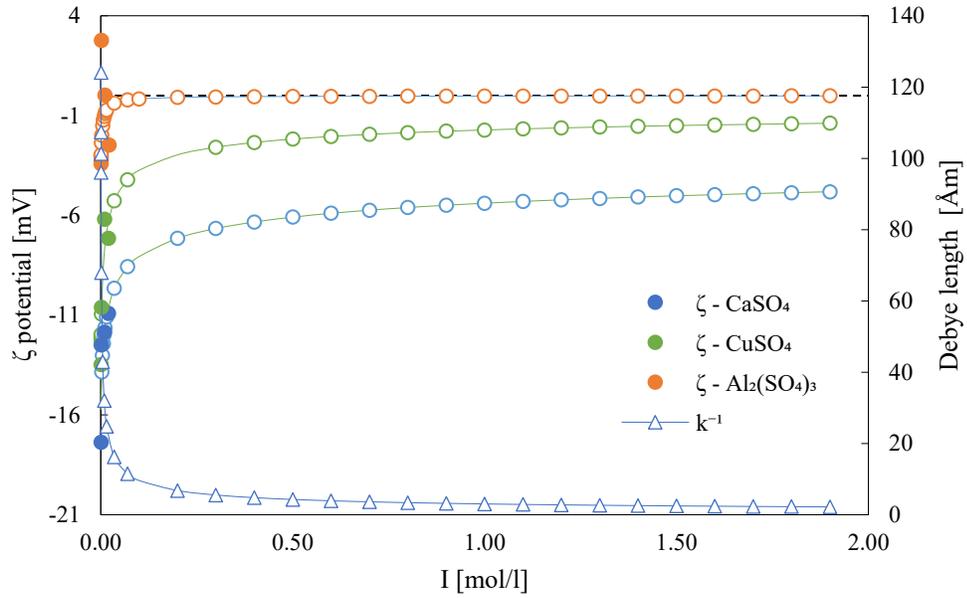
**Fig.S. V-3. Diagramas de especiación para sulfato de cobre para (A) 1 mN, (B) 10 mN, y (C) 20 mN.**

**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**



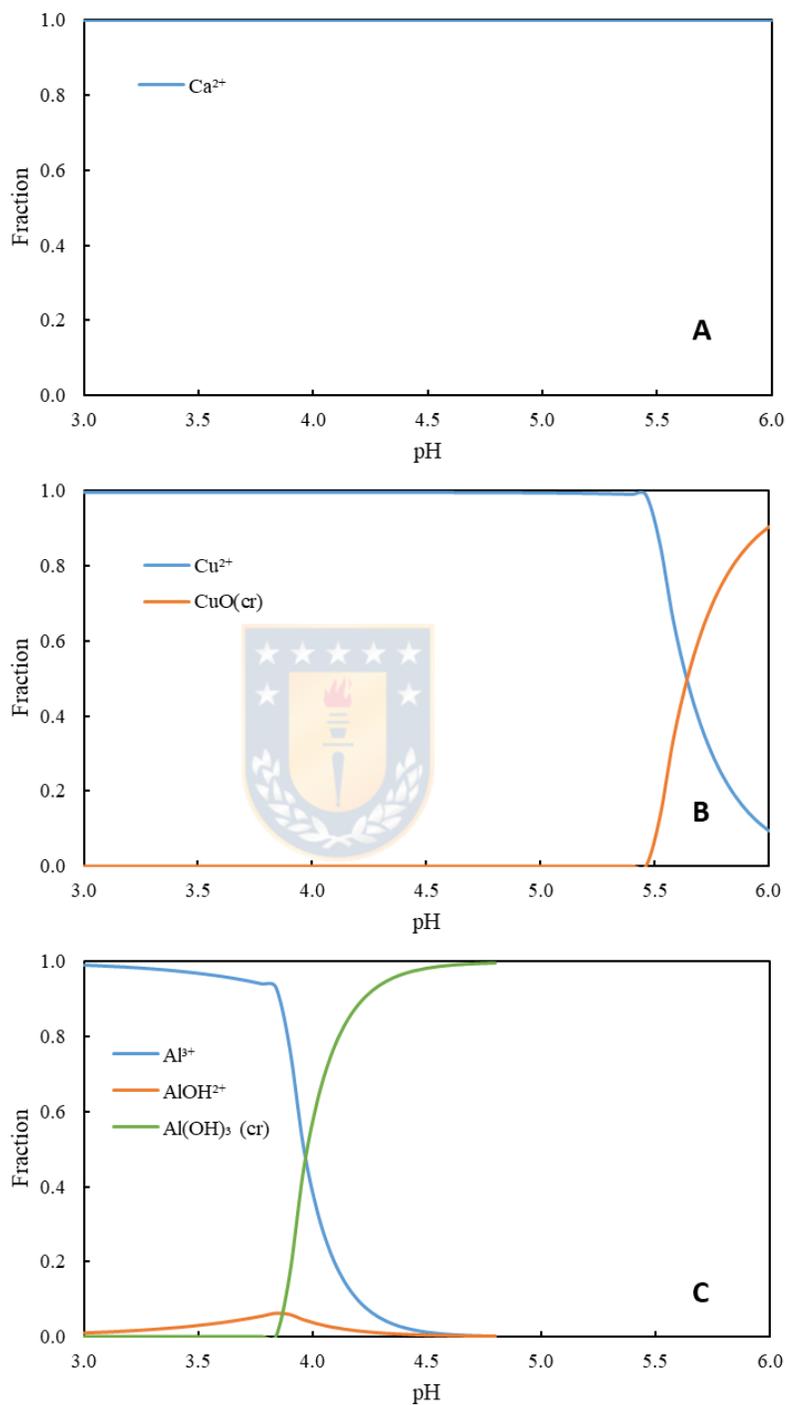
**Fig.S. V-4. Diagramas de especiación para el sulfato de aluminio para (A) 1 mN, (B) 10 mN, y (C) 20 mN.**

**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**



**Fig.S. V-5. Valores del potencial zeta calculados a partir del potencial de flujo medido y extrapolado para soluciones de sulfato en función de la fuerza iónica del electrolito. (Resultados experimentales - símbolos sólidos, método de extrapolación - símbolos vacíos). El método de extrapolación se aplicó a través del rango de fuerza iónica hasta 1.9 mol/L.**

**Capítulo V - Influencia de las soluciones poli-electrolíticas metálicas en las propiedades superficiales y el rendimiento de una membrana de nanofiltración de poliamida**



**Fig.S. V-6. Diagramas de especiación para las soluciones de cloruro de (a) calcio, (b) cobre, y (c) aluminio de 1 mN.**

## Capítulo VI

### Análisis global de resultados

---

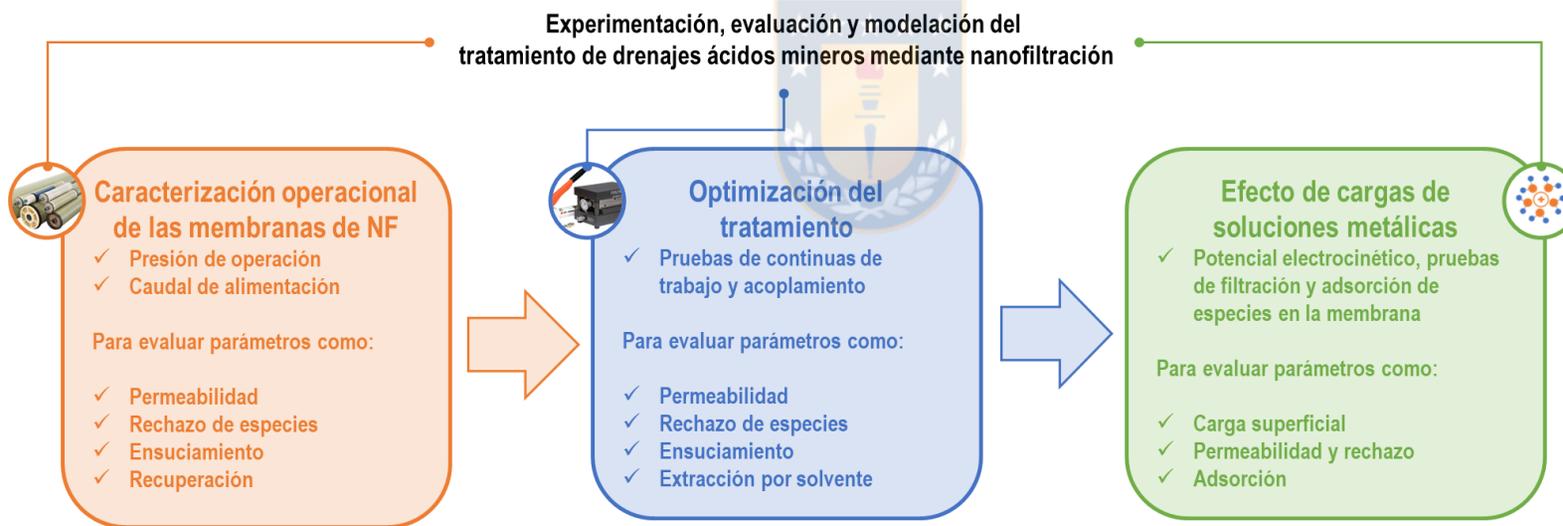
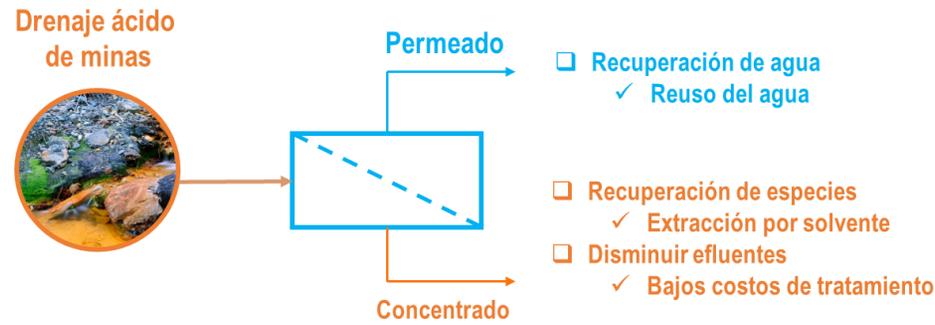


### 7.1 Aspectos generales

La intensificación en el uso de las membranas de nanofiltración (NF) se ha debido, principalmente, a su particularidad selectividad de especies y su alta densidad de flujo de permeado, en comparación a los procesos tradicionales de separación, como la osmosis inversa (RO) y la ultrafiltración (UF). Dependiendo de la aplicación de interés, la NF puede satisfacer las exigentes necesidades de la industria actual y conseguir una separación óptima trabajo.

La fenomenología asociada a las membranas de NF es muy importante para diseñar el proceso de separación, seleccionar la membrana y optimizar las condiciones operacionales del sistema. En base a lo anterior, una caracterización preliminar de las membranas de NF en el rango de aplicación, en base a sus propiedades de separación, es uno de los primeros pasos para seleccionar el tipo de membrana a utilizar (loose o tight). Mientras que varios trabajos de investigación han puesto en evidencia que las membranas de NF pueden ser aplicadas en diferentes áreas, sólo algunos trabajos han reportado y estudiado los efectos que posee el sistema bajo diferentes condicionales operaciones en módulos comúnmente utilizados en las plantas reales de procesos de separación con membrana. Este tipo de enfoque ayudará a responder muchos problemas, especialmente sobre la viabilidad y rentabilidad del proceso, el control y la mitigación del ensuciamiento y la respuesta de la membrana frente a los diferentes y complejos efluentes que, en comparación con soluciones sintéticas, pueden provocar diferentes tipos de problemas en el sistema de separación. En base a lo anterior, el presente trabajo se sustenta en la aplicación directa de la NF como un tratamiento del drenaje ácido de minas alternativo a los procesos tradicionales realizados por la minería. Adicionalmente, reúne temas importantes de desarrollo científico que explican los mecanismos de transporte, rechazo de especies, densidad de flujo, recuperación de agua, concentración y, con especial énfasis, a comprender el fenómeno asociado a la capa activa de la membrana (TFC) y su efecto electrostático en el rechazo iones metálicos.

Un esquema general de la investigación presentada se muestra en la Fig. VI-1. A partir de la Fig. VI-1, se presenta el objetivo general del tratamiento del drenaje ácido de minas con el uso de membranas de NF. Además de presentar la evolución de las etapas propuestas, esquematizadas en tres capítulos importantes de interés.



**Fig. VI-1. Representación esquemática del trabajo de investigación realizado**

## 7.2 Caracterización operacional de las membranas de NF

Uno de los objetivos de la presente investigación consistió en desarrollar ensayos que permitan obtener respuestas sobre el efecto que provocaba la velocidad de alimentación y presión de operación sobre parámetros como el rechazo de especies, densidad de flujo de permeado, concentración por polarización y resistencia a la filtración generada por la polarización y ensuciamiento de la superficie. Los resultados demostraron que, a pesar de la variabilidad y complejidad del análisis del drenaje ácido de minas real, ambas membranas comerciales enrolladas en espiral demostraron una alta capacidad de rechazo de metales y sulfatos en todos los parámetros estudiados. Para la densidad de flujo de permeado, la membrana NF270 demostró una permeabilidad de un 20 a 25% mayor que la obtenida por la NF90, mientras que el rechazo de especies fue entre 85 a 98% y un 96 a 98% para la NF270 y NF90, respectivamente. Efectos como la presión de operación y el flujo de alimentación, demostraron que influyen directamente en fenómenos como la polarización o la resistencia de la membrana. La membrana NF270 generó menos resistencia al paso del agua y la diferencia entre el rechazo observado y real (cuantificación de la polarización por concentración) también presentó menores resultados que la membrana NF90. El incremento del número de Reynolds, en términos de caudal de alimentación, no causó cambios importantes en el rechazo de especies, sin embargo, cuando la presión de operación fue incrementada, el cambio de Reynolds desde un valor alto a uno bajo, generó un decaimiento del módulo de polarización ( $\beta$ ) en ambas membranas. Para 30 bar, un incremento del número de Re desde un valor bajo a uno alto, disminuyó el módulo de polarización un 11 y un 6% para la membrana NF270 y NF90, respectivamente. Las diferencias en estructuras y propiedades químicas de ambas membranas (NF90 y NF270) fueron consistentes con la densidad de flujo de permeado y el rechazo de especies contenidas del AMD. Los efectos estéricos de ambas membranas son uno de los parámetros más justificados por ciertos autores, sin embargo, otras propiedades de interacción entre la superficie y el solvente, como por ejemplo hidrofobicidad, son importantes en la efectividad de la separación.

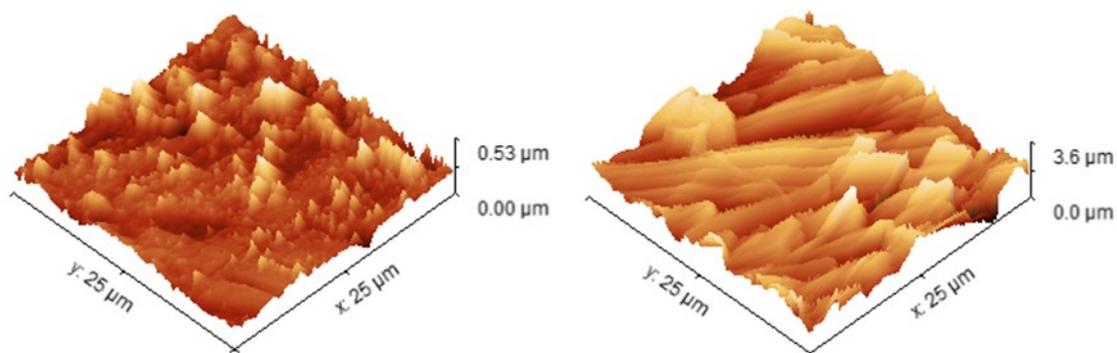
Con el objetivo de evaluar la capacidad que poseen las membranas de NF con pruebas de recuperación y tratamiento continuo, se seleccionó la membrana NF270 debido a que demostró una baja resistencia a la filtración, alta capacidad de remover especies, alta densidad de flujo y baja concentración por polarización. Las pruebas de recuperación de agua, demostraron que la interacción de ciertos iones a la superficie de la membrana, inducen el bloqueo de poros y

adsorción de especies que causaron un incremento en el valor del rechazo de especies y una disminución considerable del flujo de permeado. El rechazo aumentó desde un 87 a un 91%, mientras que la densidad de flujo de permeado disminuyó un 45% desde el valor inicial, para un experimento que permitió reducir 4 veces el volumen inicial. Con respecto al factor de concentración de iones, el metal que mostró menores pérdidas en la corriente del permeado fue el cobre, mientras que el sulfato demostró un decaimiento en la concentración de la corriente de concentrado debido a la formación de  $\text{CaSO}_4$  en la superficie de la membrana. A pesar de la disminución de la densidad de flujo de permeado, la membrana NF270 mantuvo una conductividad baja en el permeado. Esto demostró que el incremento de la concentración no afectó la capacidad de la membrana para proveer una corriente de permeado de buena calidad. La alta capacidad de resistencia de la membrana NF270 fue también demostrada en las pruebas continuas de tratamiento realizadas por 10 días de operación. El decaimiento del flujo de permeado disminuyó cerca del 10% y el rechazo de especies se mantuvo constante entre un 86 a 84%. Adicionalmente, el proceso de lavado alcalino y ácido alcanzaron una recuperación cercana al 99%, en términos de permeabilidad del agua destilada, después del tratamiento continuo del AMD.

### 7.3 Optimización del tratamiento

Extendiendo las pruebas de tratamiento continuo y concentración, ensayos a pequeña escala se realizaron para el comportamiento que posee la resistencia por polarización y el ensuciamiento producido en la superficie en función de la presión de operación en el sistema. El objetivo era permitir determinar la presión de operación que permite optimizar el tratamiento del AMD, es decir, obtener un rechazo alto de especies y una densidad de flujo de permeado que permita una operación continua en un rango de presiones de trabajo. Además, identificar el punto en que la saturación de la recuperación permita minimizar el riesgo de bloqueo de los poros mediante pruebas de recuperación de agua. Junto con lo anterior, concentrar el metal de interés para posteriormente sea recuperado mediante extracción por solvente. Los resultados permitieron determinar que la resistencia por polarización se incrementó considerablemente desde 15 a 20 bar. El efecto de la polarización por concentración fue más importante a 20 bar, mientras que presiones bajas de operación (10 y 15 bar) la resistencia no demostró significativos cambios en la magnitud del valor reportado. A pesar de la simplicidad del modelo de primer orden utilizado para el análisis de la evolución de la resistencia de la membrana, el modelo demostró un buen ajuste de los datos experimentales para los ensayos de baja presión, 10 y 15 bar, en comparación cuando el sistema

es operado a 20 bar. En lo que respecta a la productividad, es decir, densidad de permeado y alto rechazo conseguido trabajando a una presión de 20 bar, se decide continuar investigando su aplicabilidad a concentrar con pruebas de reducción de volumen o concentración. Las pruebas de concentración, determinaron nuevamente que el cobre es uno de los iones que posee menos pérdidas y que es posible retenerlo, en la corriente de rechazo o retenido, para recuperarlo en una posterior etapa. Mientras que las pruebas de ensuciamiento, la sobresaturación del sistema generó incrustaciones de  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  confirmado mediante SEM-EDS y XRD. A través de un análisis de los cristales formados en la superficie, fue posible determinar que la reacción producida en las pruebas del tratamiento del AMD se genera debido a una sobresaturación en el seno de la solución (cristalización homogénea). Los resultados de las imágenes AFM de las pruebas de concentración, no incluidas en el Capítulo IV, se muestran en la Fig. VI-2. Los resultados de AFM mostraron que existe un cambio importante en la superficie de la membrana NF270 debido a la deposición de  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  en la superficie. El incremento de la rugosidad media ( $R_a$ ) de 36.76 a 362.5 nm y la altura máxima de 0.53 a 3.6  $\mu\text{m}$ , muestran cambios significativos que pueden provocarse si no existe un control adecuado en el tratamiento del AMD. Este fenómeno es también responsable de la disminución de la densidad de flujo de permeado debido a que la deposición de material particulado, generado en el seno de la solución, precipita sobre los poros de la membrana y logra el bloqueo del paso de solvente a través del material polimérico.



**Fig. VI-2. Imágenes AFM de la membrana NF270 (a) comprimida mediante agua destilada y (b) después de la prueba de tratamiento continuo.**

Las pruebas realizadas mediante extracción por solvente permitieron demostrar que la recuperación de cobre es posible acoplando la NF a los sistemas tradicionales de la hidrometalurgia. En este caso, el efecto de la concentración del extractante tuvo un significativo

efecto en la recuperación de cobre cuando la concentración se incrementó de un 7% a un 10% v/v. Adicionalmente, la presencia de  $\text{CaSO}_4$  y antiincrustantes, no presentaron efectos importantes en los ensayos realizados. Por último, se demostraron que las etapas de extracción y reextracción para la recuperación de cobre fueron 2Ex1S, siendo un circuito típico utilizado en las plantas de hidrometalurgia. Esto permite que el acoplamiento entre un sistema integrado NF-SX sea posible con una operación típica de LIX-SX-EW (Lixiviación, extracción y electroobtención) de una minería cuprífera. Los costos asociados a una tecnología de NF en una planta de hidrometalurgia fueron estimados con una inversión (CapEx) de un sistema UF-NF de US\$ 31.45 millones y costos de operación (OpEx) de 0.3-0.4 US\$/m<sup>3</sup> (Anexo I). La recuperación de cobre permite compensar cerca del 13% de los costos de inversión de la planta UF-NF, mientras que la cantidad de agua recuperada del permeado para reuso, permite reducir sustancialmente el consumo de agua fresca o desalinizada, ahorrando 19.7 Mm<sup>3</sup>/año de agua. Si bien, la recuperación del capital a partir del cobre recuperado no posee un valor significativamente alto, los costos de reposición de agua en la minería para reutilizar permiten ahorrar al menos 31.52 M US\$/año, si la planta utilizara la totalidad del agua producto generada. Por otro lado, los costos representados acá, sólo representan una estimación preliminar sin considerar estudios y análisis correspondientes configuraciones, presiones de operación, recirculación o by-pass de ciertas corrientes del sistema.

Las pruebas con antiincrustantes permitieron determinar la concentración y el tipo de compuesto a utilizar para retardar el tiempo de inducción de la formación de cristales sobre la membrana. El detalle de la metodología y los materiales utilizados se presentan en el Anexo II. Primero, se realizó una prueba para determinar el tiempo de inducción que posee una solución modelo que posee una concentración 10 veces mayor a un AMD real, mediante una celda agitada como se muestra en la Fig. VI-3. Los resultados demuestran que el tiempo de inducción del AMD concentrado 10 veces es cercano a 122 min. Los resultados de los ensayos para diferentes antiincrustantes se muestran en la Fig. VI-4. Para los antiincrustantes Vitec, los resultados demostraron que Vitec 4000 incrementa el tiempo de inducción cerca de un 80%, mientras que Vitec 7000 presenta el mejor resultado para 20 ppm, aumentando un 26% el tiempo de inducción. Los anticrustantes PC191 y PC510, demostraron que a bajas concentraciones (5 ppm) es posible aumentar el tiempo de inducción del AMD. Sin embargo, el incremento del tiempo de inducción alcanza un 32 y 29% para el PC191 y PC510, respectivamente. Vitec 4000 corresponde a una mezcla entre un polímero acrílico y ácido bisfosfónico, pero el principal porcentaje en peso corresponde al polímero acrílico o acrilato. Actualmente, no existe investigaciones asociadas al uso de antiincrustantes para el

AMD, sin embargo, es posible encontrar estudios que inhiben la cristalización de yeso. En el caso del tiempo de inducción, el incremento mostrado en los ensayos fueron bastante bajos comparados con otras investigaciones [118, 133]. Por ejemplo, Shih et al. [118] logró incrementar el tiempo de inducción en un 400% para una solución modelo de sobresaturada en  $Ca^{2+}$  y ligeramente ácido (pH = 5.6), mientras que Vitec 4000 alcanzó un 80% para el AMD en un ambiente ácido (pH = 3.5). En base a ello, la efectividad de los antiincrustantes frente a diferentes condiciones experimentales es un parámetro clave en el análisis. La disminución de la efectividad de los antiincrustantes depende de factores como la temperatura, presencia de metales y el pH [106, 118, 126, 128, 131]. En lo que respecta al pH, es uno de los parámetros más importantes en el mecanismo para los antiincrustantes debido a el tipo de unión electrostático que puede generar con los núcleos en crecimiento. Sin duda, la condición de pH también será relevante para la superficie de la membrana y la especiación química de la solución. Generalmente, un pH más alto favorece la interacción electrostática del antiincrustante con los cationes de la superficie del cristal. Este fenómeno se produce debido a los grupos funcionales aniónicos que poseen tanto compuestos como los fosfonatos y policarboxilatos, que al momento de disociarse generan una mayor densidad de carga aniónica. Esto último, favorece la interacción entre el cristal y el antiincrustante. Sin embargo, un incremento del pH de la solución no siempre es favorable, y la eficacia del antiincrustante puede disminuir debido a que alcanzan un estado de saturación máxima [106]. Por otro lado, la presencia de otros metales como el  $Al^{3+}$  también puede inducir la formación de cristales, reduciendo la efectividad del antiincrustante [118].

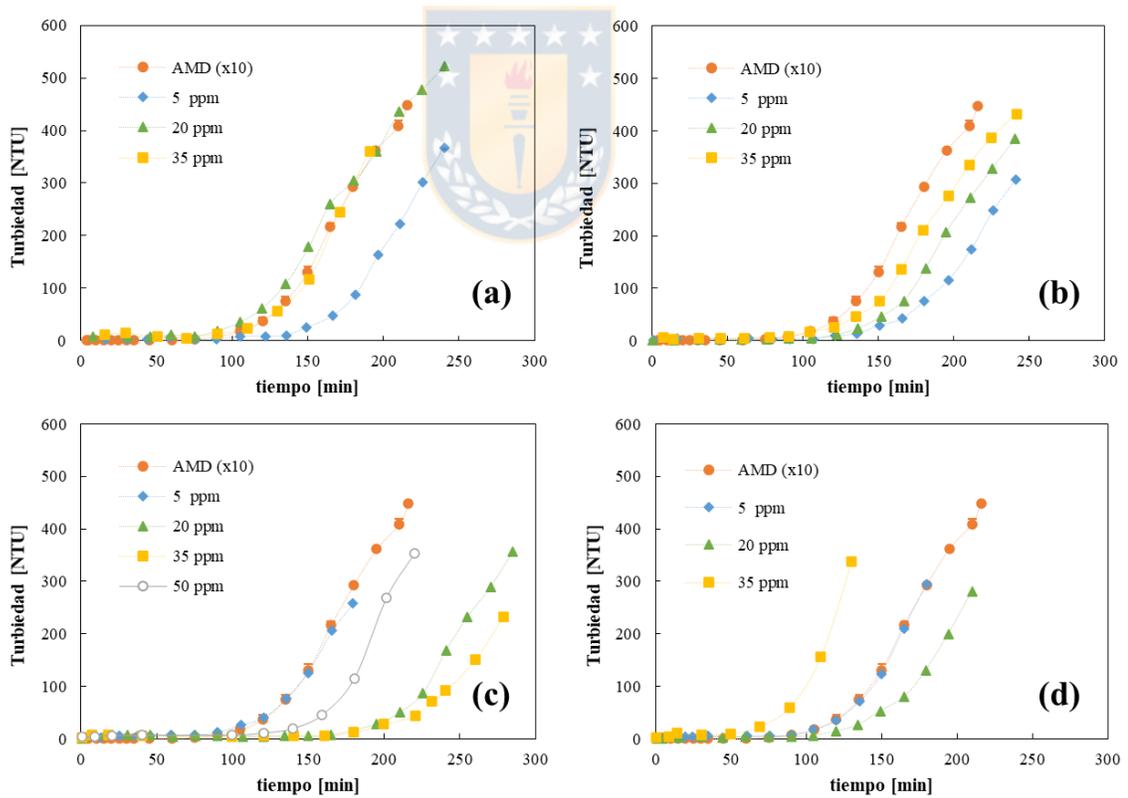
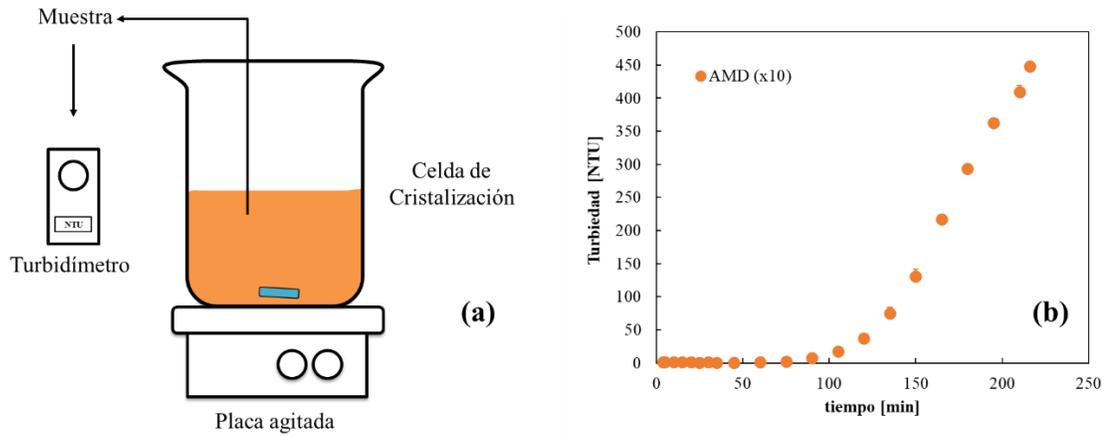


Fig. VI-4. Efecto de las diferentes concentraciones de antiincrustantes comerciales (a) PC191, (b) PC510, (c) Vitec4000 y (d) Vitec7000, en la efectividad de aumentar el tiempo de inducción de cristalización de AMD (x10).

Generalmente, un incremento en la concentración de antiincrustantes genera un aumento en el tiempo de inducción, sin embargo, la adición de antiincrustante posiblemente generó un tipo de nucleación secundaria por sobresaturación del compuesto, tendiendo a favorecer el crecimiento de cristales que pueden generarse en el AMD [106, 131]. Greenlee et al. [106] demostraron que el incremento de la concentración de un antiincrustante (DQ2066) disminuye el diámetro y la distribución de las partículas de carbonato de calcio en un rango de concentración baja, sin embargo, un incremento en la concentración (85 mg/L) generaron una distribución bimodal y un diámetro similar a la muestra original saturada.

La Fig. VI-5 representa el efecto que produce la concentración del antiincrustante en la densidad de flujo de permeado normalizado y el rechazo global observado de especies para pruebas de recuperación de agua. Las pruebas se realizaron con una membrana NF90 en espiral debido a que las características operacionales demostraron que posee mayor grado de ensuciamiento. En la densidad de flujo de permeado sin antiincrustantes fue posible identificar el punto en que la formación de cristales o ensuciamiento se hizo más evidente con un cambio de pendiente entre 70 a 75%. De acuerdo a los resultados obtenidos, es posible que el mecanismo dominante en la formación de incrustaciones se desarrolló como una cristalización heterogénea, debido a que no se observaron cambios importantes en la turbidez de la alimentación. Una dosis de antiincrustante de 10 y 20 ppm lograron obtener una gran recuperación a una baja reducción del flujo de permeado original. La recuperación alcanzada fue de un 85% y un 87.5% para la concentración de 10 y 20 ppm, respectivamente. Por lo tanto, la dosis adecuada de antiincrustante usada para obtener una gran tasa de recuperación de agua debe ser de 10 ppm, siendo 20 ppm una concentración injustificada para aumentar 2.5% la recuperación de agua. Para el rechazo global observado, la Fig. VI-5 no muestra significativos cambios con la adición de antiincrustante. Andrade et al. [22], demostraron similares resultados para un AMD de oro con una membrana NF90.

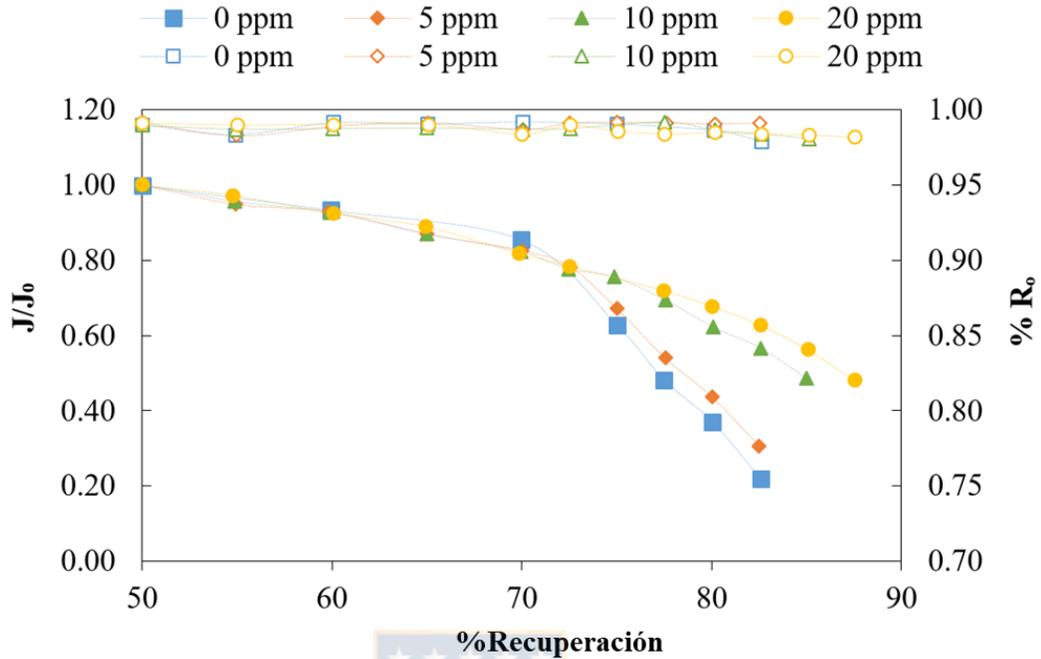


Fig. VI-5. Efecto de la concentración de antiincrustante Vitec4000 en el flujo normalizado de permeado y el rechazo global observado con el incremento de la tasa de recuperación. Los símbolos llenos representan el flujo normalizado de permeado y símbolos vacíos representan el rechazo observado global.

Finalmente, las pruebas para identificar el tipo de antiincrustante y el desempeño que posee en el tratamiento lograron optimizar el tratamiento de la NF, disminuyendo el ensuciamiento provocado por la precipitación de cristales como el carbonato de calcio.

#### 7.4 Efecto de cargas de las soluciones metálicas

El análisis de soluciones electrolíticas metálicas con las pruebas de electrocinética realizadas con el potencial zeta, permitieron explicar el comportamiento que posee el rechazo electrostático de la membrana NF270. La importancia del estudio del análisis de la interacción entre los iones contenidos en la corriente de la alimentación y la superficie de la membrana se ha intensificado últimamente debido a las diferentes aplicaciones que las técnicas de separación pueden realizar. El uso de técnicas como el potencial zeta son importantes herramientas para explicar el comportamiento de la interacción iones-superficie, en diferentes condiciones en las que se encuentra la solución, por ejemplo, la concentración, fuerza iónica, pH de alimentación y los

efectos que poseen las especies cargadas o no cargadas en la superficie. En literatura es posible encontrar diversos estudios con respecto a la caracterización superficial del potencial zeta con soluciones monovalentes como (NaCl, KCl, NaOH, KOH) y divalentes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) debido a que son especies que comúnmente se encuentran en aplicaciones de desalinización del agua de mar [30, 41, 44, 48, 49, 54, 56, 57, 177, 178], a diferencia de las soluciones que poseen metales [60, 179]. En base a lo anterior, la caracterización electrostática de la membrana debe ser realizada con soluciones electrolíticas que representen las condiciones de aplicación de la separación mediante NF. Una modificación de las condiciones estandarizadas, utilizando las bases fundamentales de la medición del potencial zeta, deben ser consideradas como una representación más fiel al fenómeno que representa el efecto electrostático que se genera en la superficie de la NF.

Los resultados del potencial fueron importantes para establecer el comportamiento que poseen las membranas poliméricas frente a la interacción que presenta con los iones a diferentes rangos de pH, determinando efectivamente el punto isoeléctrico (IEP) de la superficie. Es decir, establecer en base a los resultados el comportamiento que posee la filtración, si el pH de la alimentación se encuentra sobre (superficie negativa – potencial zeta negativo) o bajo (superficie positiva – potencial zeta positivo) del IEP. A partir de estos resultados, diversos investigadores asumen que el IEP es una condición inamovible que determina el rechazo electrostático de la membrana por repulsión de cargas (incluyendo la primera parte de la presente investigación). Sin embargo, ciertos autores demostraron que ciertas especies generan un desplazamiento del IEP debido a fenómenos como la adsorción en ciertos puntos de la membrana (cargados o no cargados)[177]. En el caso de la presente investigación, se determinó que las especies simétricas  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$  no generan un desplazamiento importante del IEP en comparación a pruebas realizadas con KCl. Mientras,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  demostró que la adsorción en la superficie fue importante, desplazando el IEP y, por lo tanto, cambiando el efecto electrostático que posee la membrana. Adicionalmente, los ensayos para todas las soluciones electrolíticas mostraron una considerable reducción del potencial zeta de la membrana, si se compara el efecto que posee la solución patrón KCl. Por otro lado, el cambio de co-ion demostró cambios importantes en el IEP de la superficie, atribuibles a la adsorción de los metales en la superficie de la membrana. Efectos de competición entre los sitios no cargados (grupos hidrofóbicos – cadenas aromáticas y grupos alcalinos) también fueron incluidos en el análisis de adsorción, como parte importante, del cambio de carga de la superficie de la membrana. Con respecto a las pruebas de filtración, el rechazo observado en los ensayos

mostró concordancia con los resultados observados en las pruebas de potencial zeta. Adicionalmente, las pruebas mediante AFM y ángulo de contacto mostraron cambios en la superficie, lo que podría estar asociado a los efectos de adsorción de especies señalados anteriormente.

A partir de los resultados obtenidos de los ensayos mediante el potencial zeta, es importante que puedan ser utilizados en modelos que permitan entender aún más la contribución del efecto del rechazo electrostático de las membranas de NF. Ese contexto, los efectos que pueden producirse son el rechazo electrostático debido al equilibrio de Donnan y el efecto de la repulsión por exclusión dieléctrica. La densidad de carga de la membrana es un parámetro que puede ser ajustado mediante modelos como DSPM (Anexo IX) y contrastados con modelos que permiten determinar la carga superficial con el potencial zeta [49, 180]. De esta forma, el desarrollo integral de un modelo matemático capaz de incorporar los cambios de la especiación química de la solución, debido a cambios en la concentración de la alimentación atribuidos a cambios estacionales u otros factores, puede ser una herramienta indispensable en el futuro dado el cambio climático que afecta actualmente al planeta.



## Capítulo VII

### Conclusiones y trabajo futuro

---



### 7.1 Conclusiones generales

La nanofiltración es proceso que aún continua en una etapa de desarrollo tecnológico. La separación actualmente puede utilizarse en diversas aplicaciones, como el tratamiento del agua y en diversos procesos industriales. Las membranas de NF disponibles comercialmente en el mercado abarcan una gran gamma de características y, es por esa razón que es fundamental realizar un estudio capaz de determinar el tipo de membrana a utilizar para un cierto tipo de efluente.

Los resultados obtenidos en el Capítulo III, demostraron que el incremento del caudal de operación en unidades enrolladas en espiral, no poseen un efecto significativo en el incremento de la densidad de flujo de permeado o el rechazo de especies en comparación con otros estudios que utilizan membranas planas de filtración tangencial. Posiblemente, las condiciones hidrodinámicas dentro del canal de módulos planos de otras investigaciones fueran desarrolladas en condiciones ideales, fuera de la realidad de los módulos enrollados en espiral.

Con respecto a los otros resultados del Capítulo III, se demostró que el uso de membranas de NF poseen una alta capacidad de remoción de metales y sulfato para el tratamiento del AMD. Las membranas NF270 y NF90 fueron utilizadas para realizar el tratamiento, sin embargo, NF270 mostró un alto flujo de permeado a bajas presiones de operación, baja resistencia a la filtración y ensuciamiento y baja polarización por concentración. Mientras que la membrana NF90 demostró una alta capacidad de retención de metales. Operaciones continuas de filtración con NF270 demostraron una alta capacidad de filtración generando un permeado de alta calidad, bajo ensuciamiento y una alta recuperación de la membrana (99%). Por lo tanto, como resultado de este trabajo, se encontró que la mejor membrana para el tratamiento del AMD fue la NF270.

El Capítulo IV se sustenta en optimizar la recuperación de agua y recuperar el cobre contenido en la corriente de rechazo o retenido mediante un proceso de extracción con solvente. La combinación NF/SX mostró que es técnicamente factible recuperar el 80% de agua y el 97% de cobre bajo las siguientes condiciones; una recuperación del 50% o una reducción del volumen de la alimentación de 2 a 20 bar y una velocidad de 0.37 m/s. Esta condición de operación limita la operación debido a la formación de yeso sobre la superficie de la membrana. La recuperación de cobre es prácticamente posible bajo una configuración tipo 2Ex1S, típico de la industria cuprífera. Además, mediante un estudio preliminar de costos, se determina que un sistema UF-NF es cercano a US \$31.45 millones de inversión (CapEX) y un costo operativo cercano al 0.3 – 0.4 US\$/m<sup>3</sup> de AMD. En lo que se refiere al uso de antiincrustantes, a partir de las pruebas de cristalización homogénea

se logró demostrar que es posible aumentar el tiempo de inducción de los cristales de sulfato de calcio un 80% con el uso de Vitec4000, una mezcla de un polímero acrílico y ácido bisfosfónico. Pruebas con otras condiciones experimentales podrían determinar los efectos que produce la presencia de aluminio o el pH en el desempeño o eficiencia del antiincrustante. Una concentración de 10 ppm de Vitec4000 demostró aumentar la recuperación de agua en un tratamiento semi-continuo, aumentando desde un 70 a un 85% la recuperación y disminuyendo la densidad de flujo de permeado sólo un 50% del valor inicial del experimento.

Por último, el Capítulo V se enfoca principalmente en comprender el efecto que poseen los iones metálicos en la carga superficial de la membrana. Se demostró que los iones multivalentes generan cambios importantes en la carga superficial de la membrana NF270 y que, análisis mediante sales monovalentes como KCl, no representan pueden representar el comportamiento de la membrana para cualquier tipo de filtración. Para una concentración de 0.5 mN a un pH~4.0, el incremento del potencial zeta fue de -18, -15 y -4 mV para  $CaSO_4$ ,  $CuSO_4$  y  $Al_2(SO_4)_3$ , respectivamente, comparado con el potencial de KCl de -28 mV. En el caso de las soluciones de cloruro, una concentración de 1 mN y pH~4.0, el incremento del potencial zeta fue de -5, -10 y -5 mV para  $CaCl_2$ ,  $CuCl_2$  y  $AlCl_3$ , respectivamente. La especiación química, la concentración, la fuerza iónica, el tipo de catión y anión son parte fundamental de un análisis de carga superficial de la membrana. El pH de la alimentación es el parámetro más importante a evaluar en el tratamiento de cualquier tipo de efluente. Los resultados de filtración con cambio de pH fueron consistentes con las pruebas de potencial zeta, demostrando el cambio de carga superficial de un pH bajo o alto. El rechazo de las soluciones de cloruro, aumentan el valor de un pH natural (sin ajuste de pH) a un pH 3.5 un 21, 28 y 30% para  $CaCl_2$ ,  $CuCl_2$  y  $AlCl_3$ , respectivamente. La interacción específica de ciertos metales con la superficie también será importante en el desarrollo de incrustaciones o ensuciamiento en la membrana. Estudios de adsorción de especies evidenciaron cambios en la superficie cuando se realizaron estudios mediante AFM y ángulo de contacto. La adsorción de  $CuSO_4$  demostró una fuerte afinidad con la membrana, demostrando una gran cantidad adsorbida en la superficie. Los ángulos de contacto se incrementaron en 200, 215, 184% para las membranas contactadas con  $CaSO_4$ ,  $CuSO_4$  y  $Al_2(SO_4)_3$ , respectivamente. La membrana expuesta a la solución de  $CuSO_4$  disminuyó el valor de la rugosidad de la membrana. Probablemente, iones de cobre se acumularon en los valles de la superficie de la membrana disminuyendo la diferencia de alturas en la superficie.

A partir de lo anteriormente expuesto, el trabajo de investigación permite establecer las siguientes conclusiones:

- Un procesos de separación como la nanofiltración demostró que posee una alta capacidad de remoción de metales y sulfato, además de generar un agua de calidad para reuso.
- Una caracterización operacional de la separación es una etapa esencial para cualquier tipo tratamiento, especialmente si la aplicación permite recuperar especies de valor como metales y agua.
- La nanofiltración es una tecnología que puede acoplarse fácilmente con otros tipos de tratamientos como la extracción por solvente, incrementado la producción de cobre y disminuyendo el consumo excesivo de agua fresca o desalada de la minería
- Estudios electrocinéticos como el potencial de flujo zeta contribuyen significativamente a comprender la importancia de la interacción de los iones con la superficie de la membrana, permitiendo entender el efecto de la exclusión electrostática
- La fenomenología asociada a la separación de la NF es muy importante para diseñar el proceso de separación, seleccionar la membrana y optimizar las condiciones operacionales del sistema para obtener conseguir una separación efectiva, con un costo reducido en el consumo de energía y con un menor impacto ambiental.

### 7.2 Trabajo futuro

La presente investigación ha presentado parte de un estudio que puede complementarse en el futuro. El efecto que poseen las soluciones “traza”, es decir, soluciones que poseen un compuesto en mayor proporción con respecto a otro compuesto, aún no ha sido estudiado ampliamente. Las soluciones trazas podrían, eventualmente, cambiar el escenario del efecto de repulsión electrostática debido a efectos de adsorción en ciertos sitios de la superficie de la membrana. Un efecto sinérgico de interacciones electrostáticas entre los sitios no cargados o la competencia cinética de adsorción e interacción entre sitios cargados, puede ser uno de los fenómenos asociados a la superficie de la membrana de NF. Adicionalmente, combinar los efectos electrostáticos con la generación de ensuciamiento, tanto inorgánico u orgánico, puede situar los experimentos de una nueva investigación en diferentes direcciones. Por un lado, una modelación mediante sistemas computacionales fluido dinámicas (CFD) que pueden ofrecer ventajas en el análisis, es decir, experimentos que se focalizan en optimizar la generación de vórtices en la superficie para disminuir la polarización por concentración, u otros efectos como reducir la atracción

electrostática de especies en la superficie de la membrana, mejorar las prácticas y el manejo de los protocolos de limpieza y una recuperación de las membranas, modificación superficial de las superficies para disminuir la generación de ensuciamiento por incrustaciones o biofouling, u sistemas de arreglos o configuración de los procesos tradicionales tratamiento.

Aunque las investigaciones realizadas en módulos de separación en membranas planas de poca área, será fundamental realizar estudios que permitan determinar la operación del sistema de mediante módulos de escala real. Esto finalmente permitirá mejoras en un sistema que pretende entregar soluciones a las actuales exigencias medio ambientales que poseen los sistemas de tratamientos de efluentes.



## Capítulo VIII

### Referencias

---



- [1] Fundación Chile, et al., Desde el cobre a la innovación, Santiago, Chile, 2016.
- [2] C.C.d.C. (COCHILCO), Producción minera, in, Chile, 2018.
- [3] J.M. Pérez Recio, Mecanismos alternativos de financiamiento propuesta para el desarrollo de proyectos mineros en Chile, in: Ingeniería Industrial, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2019.
- [4] CORFO, III Summit Tecnológico en Minería marca hoja de ruta de la industria para los próximos 20, in, Moneda 921, Santiago Chile, 2019.
- [5] F. Chile, Innovación en la minería chilena, in: E.M. Molina, Ricardo (Ed.), Imprenta Abaco, Santiago, 2016.
- [6] Fundación Chile, Sernageomin, Guía Metodológica para la Estabilidad Química de Faenas e Instalaciones Mineras, Ministerio de Minería, Sonami, Chile, 2015
- [7] S.N.d.G.y. Minería, Guia Metodologica sobre Drenaje Acido en la Industria Minera, S. Economica, Ministerio de Minería, 2002
- [8] R.S. Thurston, et al., Laboratory chalcopyrite oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans: Oxygen and sulfur isotope fractionation, Chemical Geology, 269 (2010) 252-261. 10.1016/j.chemgeo.2009.10.001
- [9] G.S. Simate, S. Ndlovu, Acid mine drainage: Challenges and opportunities, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 1785-1803. 10.1016/j.jece.2014.07.021
- [10] M. Paul, The German Wismut Environmental Remediation Programme – Achievements, prospects, and challenges, in: Workshop Mine Closure and Remediation techniques, Concepción, 2015.
- [11] A. Kassahun, Mine water treatment at Wismut Examples, challenges, new technologies, in: Mine Closure and Remediation Techniques, Concepcion, 2015.
- [12] H. Al-Zoubi, et al., Optimization Study for Treatment of Acid Mine Drainage Using Membrane Technology, Separation Science and Technology, 45 (2010) 2004-2016. 10.1080/01496395.2010.480963
- [13] A. Rieger, et al., Mine water treatment by membrane filtration processes - Experimental investigations on applicability, Desalination and Water Treatment, 6 (2009) 54-60. 10.5004/dwt.2009.644
- [14] B.A.M. Al-Rashdi, et al., Removal of heavy metal ions by nanofiltration, Desalination, 315 (2013) 2-17. 10.1016/j.desal.2012.05.022
- [15] A.O. Aguiar, et al., Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: An evaluation of the main operational conditions, Separation and Purification Technology, 170 (2016) 360-369. 10.1016/j.seppur.2016.07.003
- [16] L.H. Andrade, et al., Comprehensive bench- and pilot-scale investigation of NF for gold mining effluent treatment: Membrane performance and fouling control strategies, Separation and Purification Technology, 174 (2017) 44-56. 10.1016/j.seppur.2016.09.048
- [17] K. Ambiado, et al., Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining, Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research, 75 (2016) 705-715. 10.2166/wst.2016.556
- [18] H. Al-Zoubi, et al., Nanofiltration of Acid Mine Drainage, Desalination and Water Treatment, 21 (2010) 148-161. 10.5004/dwt.2010.1316
- [19] B.C. Ricci, et al., Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent, Separation and Purification Technology, 154 (2015) 11-21. 10.1016/j.seppur.2015.08.040
- [20] K. Ambiado, et al., Membrane technology applied to acid mine drainage from copper mining, Water Sci Technol, 75 (2017) 705-715. 10.2166/wst.2016.556

- [21] A.O. Aguiar, et al., Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: an evaluation of the main operational conditions, *Sep Purif Technol*, 170 (2016) 360-369. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.003>
- [22] L.H. Andrade, et al., Comprehensive bench-and pilot-scale investigation of NF for gold mining effluent treatment: Membrane performance and fouling control strategies, *Separation and Purification Technology*, 174 (2017) 44-56. 10.1016/j.seppur.2016.09.048
- [23] Dupont Water Solutions, WAVE Design Software, in, 2020.
- [24] E.M.V. Hoek, V.V. Tarabara, *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 2013.
- [25] M.H.V. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, 2012.
- [26] J. Schwinge, et al., Spiral wound modules and spacers, *Journal of Membrane Science*, 242 (2004) 129-153. 10.1016/j.memsci.2003.09.031
- [27] Dupont, FILMTEC Membranes - Difference between Nanofiltration and Reverse Osmosis, in, 2020.
- [28] K.L. Tu, et al., Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 700-706. 10.1016/j.cej.2011.01.101
- [29] L. Pino, et al., Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration, *Chemical Engineering Journal*, 345 (2018) 114-125. 10.1016/j.cej.2018.03.070
- [30] G. Artuğ, Modelling and simulation of nanofiltration membranes, in: *Department of Plant Design*, Technical University Hamburg-Harburg, Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany, 2007.
- [31] J. Johnson, M. Busch, *Engineering Aspects of Reverse Osmosis Module Design*, *Desalination and Water Treatment*, 15 (2012) 236-248. 10.5004/dwt.2010.1756
- [32] J. Kucera, *Desalination*, 2014.
- [33] C. Bellona, et al., Comparing nanofiltration and reverse osmosis for drinking water augmentation, 100 (2008) 102-116.
- [34] E.M.V. Hoek, V.V. Tarabara, *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, in, Wiley, Hoboken, 2013.
- [35] J.E. Cadotte, Reverse osmosis membrane, in, Google Patents, 1981.
- [36] J.E. Cadotte, D.R. Walker, Polyamide membranes useful for water softening, in, Google Patents, 1988.
- [37] Dupont water Solutions, FilmTec™ NF90-2540, in, 2020.
- [38] Dupont water Solutions, FilmTec™ NF270-2540, in, 2020.
- [39] J.F. Fernandez, et al., Thinking in Terms of Structure-Activity-Relationships (T-SAR): A Tool to Better Understand Nanofiltration Membranes, *Membranes (Basel)*, 1 (2011) 162-183. 10.3390/membranes1030162
- [40] L. Sabbatini, *Polymer Surface Characterization-De Gruyter*, reimpressa ed., 2014.
- [41] J.V. Nicolini, et al., Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 171 (2016) 238-247. 10.1016/j.seppur.2016.07.042
- [42] G. Hurwitz, et al., Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements, *Journal of Membrane Science*, 349 (2010) 349-357. 10.1016/j.memsci.2009.11.063
- [43] D. Rana, T. Matsuura, Surface modifications for antifouling membranes, *Chem Rev*, 110 (2010) 2448-2471. 10.1021/cr800208y
- [44] M. Elimelech, et al., Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination*, 95 (1994) 269-286. 10.1016/0011-9164(94)00064-6

- [45] T. Luxbacher, *The ZETA guide: Principles of the streaming potential technique*, Anton Paar, (2014).
- [46] E. Drioli, L. Giorno, *Encyclopedia of Membranes*, Springer, 2016.
- [47] W.R. Bowen, et al., Electro-osmosis at microporous membranes and the determination of zeta-potential, 97 (1984) 401-409.
- [48] M. Afonso, et al., Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 529-541. 10.1016/s1383-5866(00)00135-0
- [49] G. Hagemeyer, R. Gimbel, Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements, *Separation and Purification Technology*, 15 (1999) 19-30. 10.1016/s1383-5866(98)00050-1
- [50] N. Hilal, et al., *Membrane Characterization*, John Fedor, 2017.
- [51] X. Zhu, et al., Polyion multilayers with precise surface charge control for antifouling, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (2015) 852-861. 10.1021/am507371a
- [52] C.-V. Gherasim, P. Mikulášek, Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration, *Desalination*, 343 (2014) 67-74. 10.1016/j.desal.2013.11.012
- [53] J. Vinogradov, et al., Measurement of streaming potential coupling coefficient in sandstones saturated with natural and artificial brines at high salinity, *Journal of Geophysical Research*, 115 (2010). 10.1029/2010jb007593
- [54] B.D. Coday, et al., Indirect determination of zeta potential at high ionic strength: Specific application to semipermeable polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 478 (2015) 58-64. 10.1016/j.memsci.2014.12.047
- [55] C.V. Gherasim, et al., Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling, *Journal of Membrane Science*, 436 (2013) 132-144. 10.1016/j.memsci.2013.02.033
- [56] M. Teixeira, et al., The role of membrane charge on nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science*, 265 (2005) 160-166. 10.1016/j.memsci.2005.04.046
- [57] P. Ortiz-Albo, et al., Phenomenological prediction of desalination brines nanofiltration through the indirect determination of zeta potential, *Separation and Purification Technology*, 210 (2019) 746-753. 10.1016/j.seppur.2018.08.066
- [58] Y. Roy, et al., Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration, *Desalination*, 420 (2017) 241-257. 10.1016/j.desal.2017.07.020
- [59] W.R. Bowen, et al., Linearized transport model for nanofiltration: Development and assessment, *AIChE Journal*, 48 (2002) 760-773. 10.1002/aic.690480411
- [60] C. Labbez, et al., Analysis of the salt retention of a titania membrane using the “DSPM” model: effect of pH, salt concentration and nature, *Journal of Membrane Science*, 208 (2002) 315-329. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00310-1)
- [61] N. Pagès, et al., Trace ions rejection tuning in NF by selecting solution composition: Ion permeances estimation, *Chemical Engineering Journal*, 308 (2017) 126-134. 10.1016/j.cej.2016.09.037
- [62] N. Pages, et al., Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition, *Chemical Engineering Science*, 104 (2013) 1107-1115. 10.1016/j.ces.2013.09.042
- [63] Campero, Harris, *The Legal Geographies of Water Claims: Seawater Desalination in Mining Regions in Chile*, *Water*, 11 (2019). 10.3390/w11050886
- [64] N. García Bernal, Análisis Económico de Aspectos Asociados a la Desalinización del Agua en la Minería, in: *Biblioteca del Congreso Nacional de Chile/BCN: Congreso Nacional de Chile*, 2017.

- [65] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 1121-1137.
- [66] H. Tian, et al., Applicability of Donnan equilibrium theory at nanochannel–reservoir interfaces, 452 (2015) 78-88.
- [67] O. Labban, et al., Fundamentals of low-pressure nanofiltration: Membrane characterization, modeling, and understanding the multi-ionic interactions in water softening, *Journal of Membrane Science*, 521 (2017) 18-32. 10.1016/j.memsci.2016.08.062
- [68] K. Spiegler, O.J.D. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, 1 (1966) 311-326.
- [69] O. Kedem, A.J.B.e.b.A. Katchalsky, Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes, 27 (1958) 229-246.
- [70] L. Dresner, Some remarks on the integration of the extended Nernst-Planck equations in the hyperfiltration of multicomponent solutions, *Desalination*, 10 (1972) 27-46.
- [71] W. Bowen, et al., Characterization and prediction of nanofiltration membrane performance—a general assessment, 76 (1998) 885-893.
- [72] W.R. Bowen, H.J.J.o.m.s. Mukhtar, Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes, 112 (1996) 263-274.
- [73] W.A. Mohammad, et al., Characterization and identification of rejection mechanisms in nanofiltration membranes using extended Nernst–Planck model, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 4 (2002) 151-156. 10.1007/s10098-002-0144-0
- [74] A.W. Mohammad, et al., Modelling the effects of nanofiltration membrane properties on system cost assessment for desalination applications, *Desalination*, 206 (2007) 215-225. 10.1016/j.desal.2006.02.068
- [75] X. Hua, et al., Coupled model of extended Nernst–Planck equation and film theory in nanofiltration for xylo-oligosaccharide syrup, *Journal of Food Engineering*, 100 (2010) 302-309. 10.1016/j.jfoodeng.2010.04.013
- [76] S. Déon, et al., A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 2823-2832. 10.1016/j.ces.2011.03.043
- [77] Hydranautics, Designing your RO system, in, 2020.
- [78] Osmonics, in, 2020.
- [79] Koch, in, 2020.
- [80] U.M. Hirsch, et al., Plasma-enhanced magnetron sputtering of silver nanoparticles on reverse osmosis membranes for improved antifouling properties, *Surf Interfaces*, 16 (2019) 1-7. 10.1016/j.surfin.2019.04.003
- [81] E.M.J.T.J.o.g.p. Renkin, Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes, 38 (1954) 225-243.
- [82] C.-L. Chang, et al., Pervaporation performance analysis and prediction—using a hybrid solution-diffusion and pore-flow model, 38 (2007) 43-51.
- [83] P.V.X. Hung, et al., Prediction of boron transport through seawater reverse osmosis membranes using solution–diffusion model, 247 (2009) 33-44.
- [84] F.A. Morrison, J.F. Osterle, Electrokinetic energy conversion in ultrafine capillaries, *Journal of Chemical Physics*, 43 (1965) 2111-2115.
- [85] T. Teorell, Transport processes and electrical phenomena in ionic membranes, *Prog. Biophys*, 3 (1953) 305.
- [86] D. Vezzani, S. Bandini, Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes, *Desalination*, 149 (2002) 477-483. [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00784-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00784-1)

- [87] W.R. Bowen, et al., Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes — use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membr. Sci.*, 126 (1997) 91.
- [88] A.W. Mohammad, et al., Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 289 (2007) 40-50. 10.1016/j.memsci.2006.11.035
- [89] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *Journal of Membrane Science*, 252 (2005) 77-88. 10.1016/j.memsci.2004.12.002
- [90] V. Geraldes, M.D. Afonso, Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions, *Journal of Membrane Science*, 300 (2007) 20-27. 10.1016/j.memsci.2007.04.025
- [91] S. Shirazi, et al., Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review, *Desalination*, 250 (2010) 236-248. 10.1016/j.desal.2009.02.056
- [92] K.L. Tu, Boron Removal by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes, in: *School of Civil, Mining, and Environmental Engineering, University of Wollongong*, 2014.
- [93] M. Htun Oo, Boron removal by reverse osmosis membranes, in: *DEPARTMENT OF CIVIL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE*, 2012.
- [94] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 1-21.
- [95] A. Akbari, S.M.M. Rostami, Development of permeability properties of polyamide thin film composite nanofiltration membrane by using the dimethyl sulfoxide additive, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 4 (2014) 174-181. 10.2166/wrd.2014.059
- [96] H. Al-Zoubi, et al., Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model, *Desalination*, 206 (2007) 42-60. 10.1016/j.desal.2006.02.060
- [97] L.H. Andrade, et al., Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability, *Chemical Engineering Journal*, 323 (2017) 545-556. 10.1016/j.cej.2017.04.116
- [98] N. Hilal, et al., Nanofiltration of Magnesium Chloride, Sodium Carbonate, and Calcium Sulphate in Salt Solutions, *Separation Science and Technology*, 40 (2005) 3299-3321. 10.1080/01496390500423680
- [99] R.R. Sharma, S. Chellam, Solute rejection by porous thin film composite nanofiltration membranes at high feed water recoveries, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328 (2008) 353-366. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.036>
- [100] M.F.A. Goosen, et al., Effect of Cyclic Changes in Temperature and Pressure on Permeation Properties of Composite Polyamide Seawater Reverse Osmosis Membranes, *Separation Science and Technology*, 46 (2010) 14-26. 10.1080/01496395.2010.502552
- [101] W. Guo, et al., A mini-review on membrane fouling, *Bioresour Technol*, 122 (2012) 27-34. 10.1016/j.biortech.2012.04.089
- [102] A. Schaefer, et al., *Nanofiltration: Principles and Applications*, Elsevier Science, 2005.
- [103] C.-J. Lin, et al., Mechanistic Model for CaSO<sub>4</sub> Fouling on Nanofiltration Membrane, *Journal of Environmental Engineering*, 131 (2005) 1387-1392. 10.1061/(asce)0733-9372(2005)131:10(1387)
- [104] J. Benecke, et al., Investigating the development and reproducibility of heterogeneous gypsum scaling on reverse osmosis membranes using real-time membrane surface imaging, *Desalination*, 428 (2018) 161-171. 10.1016/j.desal.2017.11.025

- [105] W.X. Fang, et al., Composite forward osmosis hollow fiber membranes: Integration of RO- and NF-like selective layers to enhance membrane properties of anti-scaling and anti-internal concentration polarization, *Journal of Membrane Science*, 394 (2012) 140-150. 10.1016/j.memsci.2011.12.034
- [106] L.F. Greenlee, et al., The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate, *Water Res*, 44 (2010) 2957-2969. 10.1016/j.watres.2010.02.024
- [107] A.J. Karabelas, et al., Incipient membrane scaling by calcium sulfate during desalination in narrow spacer-filled channels, *Desalination*, 345 (2014) 146-157. 10.1016/j.desal.2014.04.020
- [108] N.A. Milne, et al., Chemistry of silica scale mitigation for RO desalination with particular reference to remote operations, *Water Res*, 65 (2014) 107-133. 10.1016/j.watres.2014.07.010
- [109] A. Antony, et al., Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review, *Journal of Membrane Science*, 383 (2011) 1-16. 10.1016/j.memsci.2011.08.054
- [110] F.G. Freixedas, et al., *Cristalización en Disolución: Conceptos Básicos*, Reverté, 2000.
- [111] A. Schaefer, et al., *Nanofiltration Principles and Applications*, 2004.
- [112] E.M. Hoek, et al., Effect of membrane surface roughness on colloid- membrane DLVO interactions, 19 (2003) 4836-4847.
- [113] M. Elimelech, et al., Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 127 (1997) 101-109. Doi 10.1016/S0376-7388(96)00351-1
- [114] M. Hirose, et al., Effect of skin layer surface structures on the flux behaviour of RO membranes, 121 (1996) 209-215.
- [115] A.J.C. Semião, A.I. Schäfer, Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 381 (2011) 132-141. 10.1016/j.memsci.2011.07.031
- [116] B.X. Mi, M. Elimelech, Gypsum Scaling and Cleaning in Forward Osmosis: Measurements and Mechanisms, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 2022-2028. 10.1021/es903623r
- [117] D.L. Shaffer, et al., Influence of polyamide membrane surface chemistry on gypsum scaling behavior, *Journal of Membrane Science*, 525 (2017) 249-256. 10.1016/j.memsci.2016.11.003
- [118] W.-Y. Shih, et al., Ranking of antiscalant performance for gypsum scale suppression in the presence of residual aluminum, *Desalination*, 196 (2006) 280-292. 10.1016/j.desal.2006.04.001
- [119] W.-Y. Shih, et al., Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 252 (2005) 253-263. 10.1016/j.memsci.2004.12.023
- [120] G. Juby, et al., Desalination of calcium sulphate scaling mine water: design and operation of the SPARRO process, 22 (1996) 161-172.
- [121] M.F.A. Goosen, et al., Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes: A Critical Review, *Separation Science and Technology*, 39 (2005) 2261-2297. 10.1081/ss-120039343
- [122] L.F. Greenlee, et al., Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*, 43 (2009) 2317-2348. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>
- [123] A. Al-Amoudi, R.W. Lovitt, Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *Journal of Membrane Science*, 303 (2007) 4-28. 10.1016/j.memsci.2007.06.002

- [124] A. Antony, et al., Comparison of reverse osmosis membrane fouling profiles from Australian water recycling plants, *Journal of Membrane Science*, 407-408 (2012) 8-16. 10.1016/j.memsci.2012.02.039
- [125] Y. Tang, et al., Investigation of CaCO<sub>3</sub> scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP, *Desalination*, 228 (2008) 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.006>
- [126] F. Rahman, Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination, *Desalination*, 319 (2013) 79-84. 10.1016/j.desal.2013.03.027
- [127] S. Ghani, N.S. Al-Deffeeri, Impacts of different antiscalant dosing rates and their thermal performance in Multi Stage Flash (MSF) distiller in Kuwait, *Desalination*, 250 (2010) 463-472. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.077>
- [128] E. Lyster, et al., A method for evaluating antiscalant retardation of crystal nucleation and growth on RO membranes, *Journal of Membrane Science*, 364 (2010) 122-131. 10.1016/j.memsci.2010.08.020
- [129] A. Sweity, et al., Side effects of antiscalants on biofouling of reverse osmosis membranes in brackish water desalination, *Journal of Membrane Science*, 481 (2015) 172-187. 10.1016/j.memsci.2015.02.003
- [130] P. Xu, J.E. Drewes, Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water, *Separation and Purification Technology*, 52 (2006) 67-76. 10.1016/j.seppur.2006.03.019
- [131] L.F. Greenlee, et al., Effect of antiscalants on precipitation of an RO concentrate: metals precipitated and particle characteristics for several water compositions, *Water Res*, 44 (2010) 2672-2684. 10.1016/j.watres.2010.01.034
- [132] Z. Amjad, Applications of antiscalants to control calcium sulfate scaling in reverse osmosis systems, *Desalination*, 54 (1985) 263-276. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(85\)80022-9](https://doi.org/10.1016/0011-9164(85)80022-9)
- [133] S.B. Ahmed, et al., Influence of a polyacrylate antiscalant on gypsum nucleation and growth, *Crystal Research and Technology*, (2008) NA-NA. 10.1002/crat.200800066
- [134] K. Chauhan, et al., Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium sulfate scale inhibition, *Desalination*, 305 (2012) 31-37. 10.1016/j.desal.2012.07.042
- [135] J. Wei, et al., The use of the drainage gradient method for evaluating reverse osmosis membrane anti-scalants, *Desalination*, 344 (2014) 357-361. 10.1016/j.desal.2014.03.023
- [136] U. Schmidhalter, et al., Influence of sodium polyacrylate on the water-holding capacity of three different soils and effects on growth of wheat, *Soil Use and Management*, 20 (2004) 207-209. 10.1079/sum2004241
- [137] J.-J. Qin, et al., Effects of pH and antiscalant on fouling of RO membrane for reclamation of spent rinse water from metal plating, *Separation and Purification Technology*, 46 (2005) 46-50. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.04.016>
- [138] R.Y. Ning, et al., Antiscalants for near complete recovery of water with tandem RO process, *Desalination*, 9 (2009) 92-95. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.756>
- [139] V. Yangali-Quintanilla, et al., Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse, *Journal of Membrane Science*, 362 (2010) 334-345. 10.1016/j.memsci.2010.06.058
- [140] A. Rahardianto, et al., High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO, *Journal of Membrane Science*, 289 (2007) 123-137. 10.1016/j.memsci.2006.11.043
- [141] R. Bórquez, J. Ferrer, Seawater desalination by combined nanofiltration and ionic exchange, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 28122-28132. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1184185>

- [142] L.Y. Ng, et al., A review of the management of inflow water, wastewater and water reuse by membrane technology for a sustainable production in shrimp farming, *Journal of Water Process Engineering*, 23 (2018) 27-44. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.020>
- [143] S. Herrera-Leóna, et al., Current situation and major challenges of desalination in Chile, *Desalination and Water Treatment*, 171 (2019) 93-104. doi: 10.5004/dwt.2019.24863
- [144] B. Cancino-Madariaga, et al., Ammonia, nitrite and nitrate separation from sweet water by nanofiltration, *Desalination and Water Treatment*, 87 (2017) 233-239. 10.5004/dwt.2017.21329
- [145] P. Laurell, et al., Applicability of loose nanofiltration membranes for the removal of natural organic matter from soft surface water, in: *Proceedings of the 5th IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter in Water*, Malmö, Sweden, 2015, pp. 7-10.
- [146] C. Bellona, J.E. Drewes, Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study, *Water Research*, 41 (2007) 3948-3958. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.027>
- [147] B. Girard, L.R. Fukumoto, Membrane processing of fruit juices and beverages: a review, *Crit Rev Biotechnol*, 20 (2000) 109-175. 10.1080/07388550008984168
- [148] A. Cassano, et al., Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling, *Journal of Food Engineering*, 79 (2007) 613-621. 10.1016/j.jfoodeng.2006.02.020
- [149] A. Zirehpour, et al., Unique membrane process integration for olive oil mill wastewater purification, *Separation and Purification Technology*, 96 (2012) 124-131. 10.1016/j.seppur.2012.05.028
- [150] G. Rice, et al., The influence of dairy salts on nanofiltration membrane charge, *Journal of Food Engineering*, 107 (2011) 164-172. 10.1016/j.jfoodeng.2011.06.028
- [151] L. Andrade, et al., Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor, *Separation and Purification Technology*, 126 (2014) 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.056>
- [152] S. Zhao, et al., Removal of antibiotics using polyethylenimine cross-linked nanofiltration membranes: Relating membrane performance to surface charge characteristics, *Chemical Engineering Journal*, 335 (2018) 101-109. 10.1016/j.cej.2017.10.140
- [153] L.D. Nghiem, S. Hawkes, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology*, 57 (2007) 176-184. 10.1016/j.seppur.2007.04.002
- [154] L.D. Nghiem, et al., Characterising humic acid fouling of nanofiltration membranes using bisphenol A as a molecular indicator, *Water Res*, 42 (2008) 4049-4058. 10.1016/j.watres.2008.06.005
- [155] E. Ellouze, et al., Enhancement of textile wastewater treatment process using nanofiltration, *Desalination*, 286 (2012) 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.025>
- [156] A. Lastra, et al., Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economic feasibility, *J. Membr. Sci.*, 242 (2004) 97-105. 10.1016/j.memsci.2004.05.012
- [157] Z. Beril Gönder, et al., Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, 76 (2011) 292-302. 10.1016/j.seppur.2010.10.018
- [158] E. Negaresh, et al., Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration, *Chem Eng Res Des*, 90 (2012) 576-583. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.08.005>
- [159] N.B. Frarès, et al., Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration, *Desalination*, 185 (2005) 245-253. 10.1016/j.desal.2005.02.079

- [160] N. Hilal, et al., A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination*, 170 (2004) 281-308. 10.1016/j.desal.2004.01.007
- [161] D. Violleau, et al., Fouling studies of a polyamide nanofiltration membrane by selected natural organic matter: an analytical approach, *Desalination*, 173 (2005) 223-238. 10.1016/j.desal.2004.07.048
- [162] A.W. Zularisam, et al., Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review, *Desalination*, 194 (2006) 211-231. 10.1016/j.desal.2005.10.030
- [163] C. Ferreira Esmi, et al., Using nanofiltration in a “zero-rejection” process: the removal of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> from salty wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2012) 476-484. 10.1080/19443994.2012.714526
- [164] S.S. Wadekar, R.D. Vidic, Influence of Active Layer on Separation Potentials of Nanofiltration Membranes for Inorganic Ions, *Environ Sci Technol*, 51 (2017) 5658-5665. 10.1021/acs.est.6b05973
- [165] L.B. Chaudhari, Z.V. Murthy, Treatment of landfill leachates by nanofiltration, *J Environ Manage*, 91 (2010) 1209-1217. 10.1016/j.jenvman.2010.01.007
- [166] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J Environ Manage*, 92 (2011) 407-418. 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- [167] A. Otero-Fernández, et al., Concentration-polarization in nanofiltration of low concentration Cr(VI) aqueous solutions. Effect of operative conditions on retention, *Journal of Cleaner Production*, 150 (2017) 243-252. 10.1016/j.jclepro.2017.03.014
- [168] R. Mukherjee, et al., Application of nanofiltration membrane for treatment of chloride rich steel plant effluent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 1-9. 10.1016/j.jece.2015.10.038
- [169] S. Bason, V. Freger, Phenomenological analysis of transport of mono- and divalent ions in nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 360 (2010) 389-396. 10.1016/j.memsci.2010.05.037
- [170] C. Bellona, J.E. Drewes, The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, *Journal of Membrane Science*, 249 (2005) 227-234. 10.1016/j.memsci.2004.09.041
- [171] S. Bouranene, et al., Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 150-157. 10.1016/j.memsci.2008.07.018
- [172] B. Mi, M. Elimelech, Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents, *Journal of Membrane Science*, 348 (2010) 337-345. 10.1016/j.memsci.2009.11.021
- [173] A. Rieger, et al., Mine water treatment by membrane filtration processes - Experimental investigations on applicability, *Desalination and Water Treatment*, 6 (2012) 54-60. 10.5004/dwt.2009.644
- [174] M. Mullett, et al., Nanofiltration of Mine Water: Impact of Feed pH and Membrane Charge on Resource Recovery and Water Discharge, *Membranes (Basel)*, 4 (2014) 163-180. 10.3390/membranes4020163
- [175] A.E. Childress, M. Elimelech, Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 3710-3716. 10.1021/es0008620
- [176] A.E. Childress, M. Elimelech, Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 119 (1996) 253-268. 10.1016/0376-7388(96)00127-5

- [177] L. Bruni, S. Bandini, The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes☆, *Journal of Membrane Science*, 308 (2008) 136-151. 10.1016/j.memsci.2007.09.061
- [178] A. Pérez-González, et al., Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines, *Journal of Membrane Science*, 473 (2015) 16-27. 10.1016/j.memsci.2014.08.045
- [179] A. Szymczyk, et al., Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic salts, *Journal of Membrane Science*, 287 (2007) 102-110. 10.1016/j.memsci.2006.10.025
- [180] M.D. Afonso, Surface charge on loose nanofiltration membranes, *Desalination*, 191 (2006) 262-272. 10.1016/j.desal.2005.04.127
- [181] D. Water, FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes, 2015.
- [182] H.S. William, Case study: troubleshooting problems encountered with encina power plant ro system, in, <https://www.appliedmembranes.com/case-study-troubleshooting-problems-encountered-with-encina-power-plant-ro-system.html>, 1995.
- [183] M. Duran, Diseño y construcción de una segunda unidad de desalación mediante nanofiltración, in: Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2016.
- [184] G.K. Pearce, UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs, *Desalination*, 222 (2008) 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.029>
- [185] I. Pure Aqua, Pure Aqua Inc. , in, 2020.
- [186] G. Artug, Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes, in, 2006.
- [187] S. Bandini, D. Vezzani, Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 3303-3326. 10.1016/s0009-2509(03)00212-4
- [188] C. Bellona, Nanofiltration – Theory and Application, in: *Desalination*, John Wiley & Sons, Inc., 2014, pp. 205-253.
- [189] N. García-Martín, et al., Pore size analysis from retention of neutral solutes through nanofiltration membranes. The contribution of concentration–polarization, *Desalination*, 344 (2014) 1-11. 10.1016/j.desal.2014.02.038
- [190] V.S. Kumar, et al., Volume averaged reduced order Donnan Steric Pore Model for nanofiltration membranes, *Desalination*, 322 (2013) 21-28. 10.1016/j.desal.2013.04.030
- [191] J.A. Otero, et al., Characterisation of nanofiltration membranes Structural analysis by the DSP model and microscopical techniques, *Journal of Membrane Science*, 279 (2006) 410-417. 10.1016/j.memsci.2005.12.031
- [192] I.I. Ryzhkov, A.V. Minakov, Theoretical study of electrolyte transport in nanofiltration membranes with constant surface potential/charge density, *Journal of Membrane Science*, 520 (2016) 515-528. 10.1016/j.memsci.2016.08.004
- [193] A. Simon, et al., Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals, *Journal of Membrane Science*, 447 (2013) 153-162. 10.1016/j.memsci.2013.07.013

## Capítulo IX

### Anexos

---



### Anexo I. Detalle del cálculo de los costos de una planta de NF-UF

Para los cálculos de una planta UF-NF se consideró una planta que posee una alimentación de  $3,400 \text{ m}^3/\text{h}$  con una recuperación cerca al 65% que opera 24 horas. Primero, se realizaron los cálculos recomendados por DOW Chemicals [181]. Se requiere obtener un 65% de recuperación del agua de alimentación, por lo tanto, el agua producto será:

$$Q_{\text{permeado}} = Q_{\text{alimentación}} \cdot 0.65 = 3,400 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 0.65 = 2,210 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (\text{A-IX-1})$$

$$Q_{\text{concentrado}} = (3,400 - 2,210) \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 1,190 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \quad (\text{A-IX-2})$$

Posteriormente, se seleccionó la membrana enrollada en espiral NF270-400i para ser utilizada como base de cálculo en los costos de la planta. El detalle de las características de la membrana se presenta en la Tabla IX-1.

**Tabla IX-1. Parámetros operacionales de la membrana NF270-400i [27]**

	Valor	Unidad
Área	37	$\text{m}^2$
Flujo de permeado (4.8 bar)	47	$\text{m}^3/\text{día}$
Permeabilidad hidráulica	11	$\text{L}/\text{m}^2 \text{ h bar}$

El siguiente paso es realizar el cálculo de los elementos o membranas a utilizar en el proceso. Para ello se utiliza

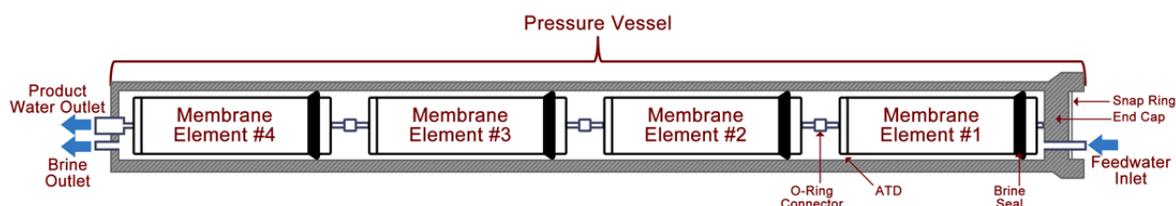
$$N_{\text{elementos}} = \frac{Q_{\text{permeado}}}{A_m \cdot f_{\text{específico}}} \quad (\text{A-IX-3})$$

donde  $A_m$  es el área activa de la membrana y  $f$  es el flujo específico de la membrana a ciertas condiciones de presión. Utilizando los parámetros operaciones de la Tabla IX-1, se obtiene:

$$N_{\text{elementos}} = \frac{2,210 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{37 \text{ m}^2 \cdot 52.91 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \text{ h}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1,000 \text{ L}}} = 1,128.89 \approx 1,129 \quad (\text{A-IX-4})$$

Es decir, que preliminarmente se necesitan al menos 1,129 membranas para el diseño de la planta. Los sistemas de membranas, los elementos son puestos en serie dentro de unos recipientes de

presión o cajas de presión. Un esquema para ilustrar las cajas presión y la disposición de las membranas o elementos se presenta en la Fig. IX-1.



**Fig. IX-1. Disposición de las membranas dentro de las cajas de presión [182].**

Los números de cajas de presión en la primera etapa deben ser seleccionados para que puedan tratar el caudal de alimentación. El rango de que poseen las cajas de presión para membranas de 8 pulgadas puede ser entre 8-12 m<sup>3</sup>/h. Probablemente, el número de cajas de presión de la última etapa deben seleccionarse dependiendo del flujo de concentrado resultante de la primera etapa. Para obtener el número de cajas de presión ( $N_c$ ) se deben seleccionar la cantidad de membranas por cajas que se desea utilizar. Para sistemas grandes, 6 elementos por caja es el tamaño estándar, sin embargo, hay cajas que pueden contener hasta 8 elementos. Para sistemas pequeños o compactos, se deben seleccionar la cantidad de cajas según los elementos requeridos. Considerando 6 elementos por caja se obtiene:

$$N_c = \frac{1,129}{6} = 188.17 \approx 189 \quad (\text{A-IX-5})$$

Una vez calculado el número de cajas de presión, se deben seleccionar el número de etapas del tratamiento. El número de etapas se encuentra en función de parámetros como la recuperación del sistema (basándose en la cantidad de agua de permeado extraído del caudal de alimentación), los números de elementos, las cajas de presión y la calidad del agua de alimentación. Cuando la recuperación es mayor y la calidad del agua es baja, se requiere mayores elementos en serie. Comúnmente, se utiliza una relación entre la recuperación del sistema en función de los elementos en serie para determinar el número de etapas del sistema de tratamiento. En la Tabla IX-2 muestra un ejemplo del número de etapas en función de la recuperación para sistemas de tratamiento de aguas de tipo salobre.

**Tabla IX-2. Numero de etapas de un sistema de agua salobre [181].**

Recuperación (%)	Número de elementos en serie	Número de etapas (6 elementos/caja)
40-60	6	1
70-80	12	2
85-90	18	3

Como el objetivo del tratamiento del AMD es asegurar un 65% de recuperación, se utilizó la relación de etapas ( $R_{etapas}$ ):

$$R_{etapas} = \left[ \frac{1}{1-Y} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (\text{A-IX-6})$$

donde  $Y$  es la fracción de recuperación y  $n$  es el número de etapas. El número de cajas de presión para la primera etapa  $N_c(1)$  se calcula en función de  $R_{etapas}$ . Para el sistema de dos etapas:

$$N_c(1) = \frac{N_c}{1 + R^{-1}} \quad (\text{A-IX-7})$$

Reemplazando se establece que:

$$N_c(1) = \frac{189}{1 + 1.69^{-1}} = 119 \quad (\text{A-IX-8})$$

Si el total de cajas de presión es de 189, la etapa dos tendría 70 (considerando la etapa 1 con 119). Una vez resuelto el sistema de etapas, se realizan simulaciones mediante algún software como Reverse Osmosis System Analysis (ROSA) o Water Application Value Engine (WAVE). El programa calculará principalmente el diseño de operación de sistema propuesto, flujos de permeado y concentrado, rechazo de especies, entre otros parámetros.

Los resultados entregados por el software computacional mostraron advertencias de diseño en el sistema propuesto. El caudal de alimentación supera el límite de la membrana (13.9 m<sup>3</sup>/h) y, por lo tanto, necesita una modificación en el número de elementos y cajas de presión. Si bien la propuesta anterior, no entrega los resultados esperados, mediante el software de simulación podemos realizar cambios en el sistema. Una vez realizados los cambios del sistema, se logra obtener que el número de elementos para el sistema es de 2,784, con 307 con 7 membranas y 127 con 5 membranas de cajas de presión, para la etapa 1 y 2, respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla IX-3.

**Tabla IX-3. Parámetros del resultado de la simulación de una planta de NF para el tratamiento del AMD**

Parámetro	Valor	Unidad
Recuperación total del sistema	66.2	%
Densidad de permeado promedio	21.7	L/(h m <sup>2</sup> )
Presión de operación (Etapa 1)	15	bar
Presión de operación (Etapa 2)	24	bar
Rechazo global	95	%
Caudal de concentrado global	1151	m <sup>3</sup> /h
Caudal de permeado global	2249	m <sup>3</sup> /h

A partir de la densidad de flujo promedio se puede obtener el consumo de energía del proceso de NF. Basándose en los cálculos de Aguiar et al. [21], el cálculo del consumo será:

$$Q_f = \frac{21.7 \frac{L}{h m^2} \cdot 37.2 m^2}{0.66} = 1,241.91 \frac{L}{h} = 1,241 \frac{m^3}{h} \quad (\text{A-IX-9})$$

$$E_f = \frac{15 \text{ bar} \cdot \left( \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \right) \cdot 1.24 \frac{m^3}{h}}{0.7} = 0.738 \text{ kW} \quad (\text{A-IX-10})$$

donde 0.66 es la recuperación del sistema y 0.7 es la eficiencia de la bomba. Finalmente, el consumo para la primera etapa será 0.59 kW h/m<sup>3</sup> y para la segunda etapa 0.99 kW h/m<sup>3</sup>. Utilizando sistemas de recuperadores de energía, que pueden reducir el consumo cerca de un 65 a 75% [183], por lo tanto, el consumo total será cercano al 0.55 kW h/m<sup>3</sup>. Por otro lado, el consumo de la operación de UF puede variar entre 0.25 a 0.35 kW h/m<sup>3</sup> [184]. Finalmente, el costo de energía del sistema, con un costo de energía de 0.129 US\$/kW h, será de 0.109 US\$/m<sup>3</sup>.

Los costos de las membranas y de las cajas de presión para las membranas de UF y NF fueron de 850 y 900 US\$/mem, respectivamente, y el reemplazo de las membranas se estableció en 5 años. Los precios fueron obtenidos por medio de un gran proveedor comercial [185]. Para estimar los costos de capital por metro cúbico de efluente, el costo de capital anual fue calculado mediante el factor de amortización:

$$\frac{A}{P} = \frac{i_c \cdot (1 + i_c)^{DL}}{(1 + i_c)^{DL} - 1} \quad (\text{A-IX-11})$$

donde  $i_c$  es la tasa de inversión (10%) y  $DL$  es el tiempo de operación de la planta (10 años). Otros costos como la limpieza de las membranas y la mantención general de la planta, fueron estimados en un 22% y un 5% por año, respectivamente, del costo anual de la inversión [21, 184].



## **Anexo II. Metodología y materiales para el estudio de antiincrustantes en el tratamiento del drenaje ácido de minas mediante nanofiltración.**

Con el objetivo de evaluar el desempeño de los antiincrustantes en aumentar el tiempo de inducción de formación de incrustaciones, se evaluaron cuatro distintos antiincrustantes comerciales. Los experimentos consisten en: (1) pruebas de inducción y (2) pruebas de filtración para la recuperación de agua y un tratamiento continuo de larga duración. Se utilizaron soluciones modelos sobresaturadas (10 veces la concentración de alimentación) de composición similar al drenaje ácido de minas real. Los antiincrustantes comerciales utilizados y sus principales características se muestran en la Tabla IX-4.

**Tabla IX-4. Antiincrustantes utilizados para estudiar el efecto sobre el AMD.**

<b>Antiincrustante</b>	<b>Concentración [ppm]</b>	<b>Composición active reportada</b>	<b>Empresa</b>
Vitec 4000	5 – 20 – 35	Poliacrílico	Avista
Vitec 7000		Organo-fosforado	Avista
PC 191	5 – 20 – 35	Polielectrolito	Nalco
PC 510		Amino fofonato	Nalco

## Anexo III. Portada artículo “Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration”

Chemical Engineering Journal 345 (2018) 114–125



### Influence of operating conditions on the removal of metals and sulfate from copper acid mine drainage by nanofiltration



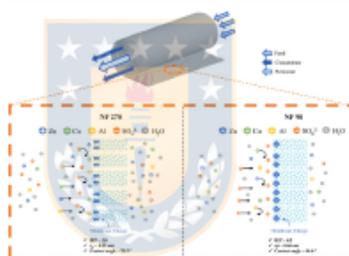
L. Pino<sup>a</sup>, C. Vargas<sup>a</sup>, A. Schwarz<sup>b</sup>, R. Borquez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Chemical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O. Box 160-C, Concepción, Chile  
<sup>b</sup>Civil Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O. Box 160-C, Concepción, Chile

#### HIGHLIGHTS

- Both spiral wound membranes demonstrated a high metal and sulfate removal capacity.
- No difference in rejections was observed at high pressures in both membranes.
- Increase Reynolds number does not significantly affect the permeate flow.
- VRF measurements provide important information for scaling up AMD treatment.
- NF270 shows excellent performance until ten days of continuous operation.

#### GRAPHICAL ABSTRACT



#### ARTICLE INFO

##### Keywords

Acid mine drainage  
 Nanofiltration  
 Spiral-wound membranes  
 Heavy metals  
 Resistance-in-series  
 Membrane fouling

#### ABSTRACT

The primary objective of this investigation was to evaluate the ability of two commercial spiral-wound membranes (NF90 and NF270) to remove metals and sulfate from acid mine drainage from an active copper mine. The structural and surface properties of the membranes, hydrodynamic conditions, polarization, and filtration resistance had a significant influence on the effectiveness of the treatment. The obtained results demonstrated a good removal capacity in both membranes (> 94%) at a low operating pressure (15 bar). The increase in pressure had a strong impact on permeate flux, concentration polarization, and contaminant removal rate; however, the increase in the value of the Reynolds number exhibited had no significant effects. The NF270 membrane was selected to perform concentration and long-term tests as it demonstrated a high treatment capacity, high rejections, low resistance, and low polarization at moderate pressures. The permeate flux in the concentration and continuous operation tests decreased by -45% and -12%, respectively, due to the increases in resistance of -63% and -13%, respectively, while rejection exhibited a slight increase in both tests. The model parameters successfully identified the convective and diffusive contributions to ions transport in all experiments.

#### 1. Introduction

The problem of sulfide mineral oxidation associated with acid mine drainage (AMD) has been an alarming environmental issue for the

mining industry worldwide [1]. Although the chemical composition of AMD depends on the climatological and geological conditions of the mining zone, AMD is commonly characterized by low pH and high concentrations of sulfate, heavy metals (Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co), and

\* Corresponding author.  
 E-mail address: [rborquez@udec.cl](mailto:rborquez@udec.cl) (R. Borquez).

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.070>

Received 9 January 2018; Received in revised form 11 March 2018; Accepted 13 March 2018  
 Available online 15 March 2018  
 1385-8947/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Anexo IV. Portada artículo “Optimization of nanofiltration for treatment of acid mine drainage and copper recovery by solvent extraction”



Contents lists available at ScienceDirect

Hydrometallurgy

Journal homepage: <http://ees.elsevier.com>



### Optimization of nanofiltration for treatment of acid mine drainage and copper recovery by solvent extraction

Luis Pino<sup>a</sup>, Eduardo Beltrán<sup>a</sup>, Alex Schwarz<sup>b</sup>, María Cristina Ruiz<sup>c</sup>, Rodrigo Borquez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Chemical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O. Box 160-C, Concepción, Chile

<sup>b</sup> Civil Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O. Box 160-C, Concepción, Chile

<sup>c</sup> Metallurgical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O. Box 160-C, Concepción, Chile

#### ARTICLE INFO

##### Keywords

Nanofiltration  
Solvent extraction  
Copper recovery  
Membrane filtration  
Acid mine drainage

#### ABSTRACT

The high levels of metals and sulfate ions in acid mine drainage (AMD) constitutes a severe risk to the environment. Our study evaluated at pilot-scale the operational conditions of actual AMD nanofiltration (NF) to recover water and subsequent recovery of copper from the concentrated retentate solution by a solvent extraction (SX) process. NF showed a high copper concentration capacity (0.6 to 2.4 g/L) and good total rejection of species (~82%). While NF treatment allowed a high water recovery of 80%, the polarization resistance could limit its performance. A 1.1 g/L copper retentate solution was selected for use in the SX study to prevent membrane fouling in a possible in-series process (NF-SX). Equilibrium isotherms and McCabe-Thiele diagrams obtained using LIX 84-IC as the extractant indicated that using two countercurrent extraction stages and one stripping stage, it could be recovered 97% of the copper. The use of antiscalants and CaSO<sub>4</sub> precipitates formed during NF had a negligible effect on the copper extraction yield by SX. The combined NF-SX results showed that a high recovery of water and copper from AMD is possible. This technology can have an impact on the reduction of freshwater consumption and wastewater treatment costs of mining, and its development is the subject of further research work.

#### 1. Introduction

Acid mine drainage (AMD) is formed by natural oxidation of sulfide minerals such as pyrite when placed in direct and simultaneous contact with water and oxygen (Amblado et al., 2016; Chen et al., 2014). The AMD leaches the rocks rich in minerals and releases toxic metals to the environment. All this occurs naturally, either being initiated by rainwater, melting snow, or groundwater (Amblado et al., 2016). AMD is characterized by high acidity (pH of 2–4), elevated sulfate ions concentrations (1–20 g/L), and the presence of the cations of several metals such as copper, iron, calcium, aluminum, and zinc, among others (Al-Zoubi et al., 2010a; Hurtado et al., 2018; Wadekar and Vidic, 2018).

Typical AMD treatment methods include adsorption-bioadsorption, chemical precipitation (neutralization), flocculation settling, biological treatments, and ion exchange (Chen et al., 2014; Hurtado et al., 2018; Kyriakopoulos and Doullia, 2006). However, all these technologies have disadvantages in their application; most of them have many serious economic, technical, environmental, and efficiency limitations (Barrera et al., 2017). Chemical neutralization generates

a high volume of hydroxide sludge while the effluent sulfate remains high (Kesieme and Aral, 2015; Šubrt et al., 2011). Biological treatment is difficult to adapt to seasonal change of AMD flow and composition, and the effectiveness is not high for sulfate (Al-Zoubi et al., 2010b; Amblado et al., 2016). Ion exchange is complex, requires regeneration of loaded resins after adsorption, and it is affected by the presence of competing ions and suspended solids, making its use inefficient (Al-Zoubi et al., 2010b). Adsorption treatments have a high capacity and high removal, but they require frequent maintenance, and have either high media activation and regeneration costs, or high waste generation (Kyriakopoulos and Doullia, 2007; Namasivayam and Sureshkumar, 2007; Vidal et al., 2009).

Solvent extraction (SX) processes are widely used to recover and remove metals from aqueous leaching solutions in the hydrometallurgical treatment of ores and secondary materials (Hedrich et al., 2018); however, copper recovery by SX from solution with concentrations below 1 g/L is not considered economically attractive (Sole et al., 2016). The SX process uses an organic phase containing a reagent, usually an hydroxyoxime extractant, to transfer copper from a dilute and impure leaching solution to a pure electrolyte solution from which cop-

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [luispino@udec.cl](mailto:luispino@udec.cl); [alexschwarz@udec.cl](mailto:alexschwarz@udec.cl); [marutz@udec.cl](mailto:marutz@udec.cl) (M.C. Ruiz); [rborquez@udec.cl](mailto:rborquez@udec.cl) (R.)

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105361>

Received 24 January 2020; Received in revised form 22 April 2020; Accepted 8 May 2020

Available online xxx

0304-3866/© 2019.

**Anexo V. Estado del estudio “Influence of polyvalent-electrolyte metal solutions on the superficial properties and performance of a polyamide nanofiltration membrane”**

Pendiente el envío.



**Anexo VII. Trabajo colaborativo****Assessment and Modeling of Nanofiltration of Acid Mine Drainage**

Javier Andalaft<sup>a</sup>, Alex Schwarz<sup>a,c</sup>, Luis Pino<sup>b</sup>, Paula Fuentes<sup>a</sup>, Rodrigo Bórquez<sup>b,c</sup>, and Marcelo Aybar<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Civil Engineering, Universidad de Concepción, P.O. Box 160-C, Concepción 4030000, Chile

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Universidad de Concepción, P.O. Box 160-C, Concepción 4030000, Chile

<sup>c</sup> Center for Water Resources in Agriculture and Mining, CRHIAM, P.O. Box 160-C, Concepción 4030000, Chile

DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03576

**Abstract**

The main objective of the present investigation was to analyze, evaluate, and model the behavior in the treatment of real acid mine drainage (AMD) with commercial spiral-wound nanofiltration membranes (NF270 and NF90). Both membranes showed operational differences regarding the effect of pH, temperature, continuous operation, concentration polarization, and fouling. Both NF90 and NF270 presented a high rejection of divalent ions (~100%); however, NF90 showed a greater fouling with AMD. Adjustment of pH in the continuous tests reduced the precipitation of aluminum, and gypsum was identified as the main compound generating a significant decrease in the permeate flow in the membrane. The Spliegler–Kedem model was used to represent rejection and permeate flows, identifying the contribution of convective and diffusive transport in both membranes with a good fit of the model. The results obtained represent important information for a future industrial application to the treatment of AMD by means of commercial NF membranes.

**Anexo VIII. Evaluación del ensuciamiento durante la nanofiltración de drenaje ácido de minas (Trabajo en redacción)**

**Control of inorganic fouling during the nanofiltration of Acid Mine Drainage.**

Luis Pino<sup>a</sup>, Francisco Jara<sup>a</sup>, Alex Schwarz<sup>b</sup>, Rodrigo Bórquez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Chemical Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile*

<sup>b</sup> *Civil Engineering Department, Universidad de Concepción, P.O Box 160-C, Concepción, Chile*

**Abstract**

Acid mine drainage (AMD) corresponds to one of the main environmental problems of mining activity, acidifying soils and contaminating ground and surface water. During recent years membrane treatment has gained ground, especially nanofiltration (NF), due to its low operating costs, high flow density and high removal rates. One of the main problems of the NF corresponds to the precipitation and incrustations of salts due to supersaturation of ions present in AMD. In this context, the research aims to improve the process, studying the effect of four different commercial anti-foulants. From the laboratory tests, the antifouling that showed a better performance corresponds to Vitec 4000, increasing the crystallization induction time by 80%. Regarding the nanofiltration tests, it was found that the optimum operating pressure corresponds to 15 bar at a flow rate of 700 L/h of feed and in terms of concentration, at a VRF of 4 the membrane continues to deliver total removals of nearby 99% ions. The presence of incrustations was detected for a recovery rate of 70% and once a dose of 10 and 20 ppm of Vitec 4000 was added, no incrustations were detected at recovery rates above 85%. The continuous operation test showed a decrease in permeate flow of 6% and 12%, for the test with and without antifouling, respectively. In addition, the antifouling modified the type of soiling, making it more reversible.

### Anexo X. Modelo de poro estérico de Donnan (Donnan Steric Pore Model – DSPM)

Como se había mencionado anteriormente, la modelación actual a las membranas de NF se basa en el uso de la ecuación extendida de Nernst-Planck (ENP). Su uso, desarrollo y modificación en el tiempo ha permitido comprender y optimizar la separación con NF. Uno de los primeros modelos utilizados fue el DSPM, la cual describe el transporte de soluto a través de la membrana por medio de mecanismos de partición estérica y electrostática entre la membrana y el seno de la alimentación. El flujo de soluto ( $J_i$ ) puede ser descrito como:

$$J_i = -K_{i,d} D_{i,\infty} \frac{dc_i^m}{dx} - \frac{z_i c_i^m K_{i,d} D_{i,\infty}}{R \cdot T} F \cdot \frac{d\varphi^m}{dx} + K_{i,c} \cdot c_i^m \cdot J_v \quad (\text{IX-12})$$

donde  $D_{i,\infty}$  es la difusividad en el seno de la alimentación,  $c_i^m$  es la concentración del ion en la membrana,  $z_i$  es la valencia del ion,  $d\varphi^m/dx$  es el gradiente de potencial eléctrico a través de la membrana,  $J_v$  es el flujo de permeado y  $K_{i,d}$  y  $K_{i,c}$  son los factores de impedimento para la convección y difusión, respectivamente. Así como está descrita la Ec. (IX-12), los términos de izquierda a derecha describen el flujo de iones a través del mecanismo difusivo, electromigrativo y convectivo. El signo negativo de los términos difusivo y electromigrativo, se establecen debido a que los mecanismos ocurren bajo un gradiente de concentración o un potencial eléctrico. El transporte convectivo a través de la membrana, ocurre como resultado de la naturaleza del poro de la membrana de NF [87]. Dada la escala de los poros de la membrana, el transporte de los solutos en el espacio confinado se vuelve reducido en comparación a seno de la solución externa se utilizan los factores de impedimento. La corrección del transporte de solutos considera un factor para los términos del coeficiente difusivo y convectivo, expresándolos en función de la razón entre el radio del soluto de Stokes y el radio del poro ( $\lambda_i$ ), además de considerar los efectos de sustentación y arrastre a través del poro. La razón  $\lambda_i$ , se define como:

$$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (\text{IX-13})$$

Siendo los coeficientes de corrección para el coeficiente convectivo ( $K_{i,c}$ ) y difusivo ( $K_{i,d}$ ) cuando  $0 < \lambda_i \leq 0.8$ :

$$K_{i,c} = 1 + 0.054 \cdot \lambda_i - 0.988 \cdot \lambda_i^2 + 0.441 \cdot \lambda_i^3 \quad (\text{IX-14})$$

$$K_{i,d} = 1 - 2.3 \cdot \lambda_i + 1.154 \cdot \lambda_i^2 + 0.224 \cdot \lambda_i^3 \quad (\text{IX-15})$$

para  $0.8 < \lambda_i \leq 1$ :

$$K_{i,c} = -6.830 + 19.348 \cdot \lambda_i - 12.518 \cdot \lambda_i^2 \quad (\text{IX-16})$$

$$K_{i,d} = -0.105 + 0.318 \cdot \lambda_i - 0.213 \cdot \lambda_i^2 \quad (\text{IX-17})$$

Comúnmente el modelo DSPM utiliza un coeficiente de partición en el equilibrio de Donnan (Ec. (II-17)) incorporando los coeficientes de partición de exclusión estérica y dieléctrica [67, 86, 89, 186-193]:

$$\frac{Y_{iF} C_{iF}}{Y_{iM} C_{iM}} = \phi_i \cdot \phi_B \cdot \exp\left(\frac{-z_i \cdot F}{R \cdot T} \Delta\varphi_D\right) \quad (\text{IX-18})$$

$$\phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (\text{IX-19})$$

$$\phi_B = \exp\left(\frac{-\Delta W_i}{kT}\right) \quad (\text{IX-20})$$

$$\Delta W_i = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_P} - \frac{1}{\epsilon_F}\right) \quad (\text{IX-21})$$

donde  $\phi_i$  es el término de partición estérico,  $\Delta W_i$  es la energía de solvatación,  $e$  es la carga elemental ( $1.602 \times 10^{-19}$  C),  $r_i$  es el radio de Stokes del soluto y  $\epsilon_P$  y  $\epsilon_F$  es la constante eléctrica del poro y de la alimentación, respectivamente.

El modelo DSPM es particularmente interesante y altamente eficaz. Desafortunadamente, el modelo sufre de dos problemas. El primero, es la extensa caracterización que requiere realizar para diferentes electrolitos en la separación por la membrana. Segundo, el DSPM no posee una buena predicción para el rechazo de iones divalentes que generen adsorción específica en la superficie, en el caso de compuestos como el  $\text{CaCl}_2$ , Vezzani y Bandini [86] demostraron que el rechazo no logró un buen ajuste..

Cuando la polarización por concentración se toma en cuenta sobre la interfase alimentación/membrana, Geraldés y Afonso [90] incorporaron al transporte de Nernst-Planck el efecto de la contradifusión. La modificación de la ecuación se establece como:

$$J_i = -k_{c,i}^* (c_{i,w} - c_{i,b}) - \frac{z_i \cdot F \cdot c_{i,w} \cdot D_{i,\infty}}{R \cdot T} \cdot \xi + c_{i,w} \cdot J_V \quad (\text{IX-22})$$

donde  $\xi$  representa el gradiente de potencial eléctrico de la interfase alimentación/membrana,  $c_{i,w}$  es la concentración de soluto en la interfase alimentación/membrana fuera de los poros. En estado

estacionario, la ecuación por continuidad de soluto para la especie  $i$  expresada en términos de la concentración de permeado:

$$J_i = J_V \cdot c_{i,p} \quad \text{(IX-23)}$$

El coeficiente de transferencia de masa  $k_{c,i}^*$  es determinado por medio de correlaciones tipo Sherwood y corregido por los efectos “succión” causados por la permeación de la membrana en la interfase a través de del factor de corrección de flujo dependiente  $\Xi$ .



**Anexo XI. Congresos y participación de actividades de divulgación de la ciencia**

1. Pino Luis, Vargas Catalina, Schwarz Alex y Borquez Rodrigo (2017, 14 - 17 mayo). Caracterización operacional del tratamiento del drenaje ácido de minas por nanofiltración. XX Congreso Chileno de Ingeniería Química 2017. Santiago, Chile.
2. Borquez Rodrigo, Schwarz Alex, Andalaf Javier y Pino Luis (2017, 26 mayo). Workshop: Aplicación de Nano Filtración y Ósmosis Inversa en el Tratamiento de Agua de Mar y Aguas Salobres en Minería. Santiago, Chile.
3. Pino Luis, Vargas Catalina, Schwarz Alex y Borquez Rodrigo (2017, 29 mayo - 2 junio). Operational characterization of Acid Mine Drainage treatment using Nanofiltration Membranes. The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies. Florianopolis, Brasil.
4. Pino Luis, Vargas Catalina, Schwarz Alex y Borquez Rodrigo (2017, 29 mayo - 2 junio). Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) by Forward Osmosis. The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies. Florianopolis, Brasil.
5. Pino Luis, Vargas Catalina, Schwarz Alex y Borquez Rodrigo (2017, 1 – 5 Octubre). Operational characterization of Acid Mine Drainage treatment using Nanofiltration Membranes. 10th World Congress of Chemical Engineering. Santiago, Chile
6. Pino Luis, Vargas Catalina, Florencia Saravia, Harold Horn, Schwarz Alex y Borquez Rodrigo (2019, 10-17 Abril). Efecto de la concentración y carga de iones en el tratamiento de metales pesados utilizando nanofiltración. Primer encuentro de estudiantes e investigadores postdoctorales CRHIAM. Concepción, Chile.
7. Pino Luis, Vargas Catalina, Florencia Saravia, Harold Horn, Schwarz Alex y Borquez Rodrigo (2019, 15 – 19 septiembre). Concentration and charge effect of metal ions in the treatment of heavy metals using nanofiltration. European Congress of Chemical Engineering -12th. Florencia, Italia.