

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
Y
UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS



**MÁSTER OFICIAL EN HIDROLOGÍA
Y GESTIÓN DE RECURSOS HÍDRICOS**

PROYECTO DE FIN DE MÁSTER

**ESTADO DEL ARTE DEL ENSUCIAMIENTO,
LIMPIEZA Y MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE
DE MEMBRANAS DE FILTRACIÓN PARA EL
TRATAMIENTO DE DISOLUCIONES ACUOSAS**

AUTORA:
Raquel García Pacheco

DIRECTOR:
Dr. Eloy García Calvo

Alcalá de Henares, 20 de junio de 2011

El presente trabajo de investigación *“Estado del arte del ensuciamiento, limpieza y modificación de la superficie de membranas de filtración para el tratamiento de disoluciones acuosas”* constituye la memoria que presenta D^a Raquel García Pacheco como proyecto de fin de máster bajo la dirección de Eloy García Calvo.

Y para que conste, firma la presente en Alcalá de Henares, a 14 de junio 2011.

Fdo. Eloy García Calvo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Eloy García la supervisión de este trabajo, a Javier Lillo permitirme el uso de las instalaciones de la URJC, a Shiva Teli y a Andrea Schäfer por sus consejos para la futura investigación que dará continuidad a esta revisión bibliográfica.

ÍNDICE

1. Resumen	pag. 6
2. Introducción.....	pag. 7
3. Objetivos.....	pag. 8
4. Metodología.....	pag. 8
5. Estado del arte	pag. 9
5.1. Tecnología de membranas.....	pag. 9
5.1.1 Antecedentes	pag. 9
5.1.2 Tipos de membrana	pag. 11
5.1.3 Procesos de membrana	pag. 12
5.2 Ensuciamiento	pag. 15
5.2.1 Fenómeno de ensuciamiento	pag. 15
5.2.2 Tipos de ensuciamiento	pag. 16
5.2.3. Parámetros condicionantes del ensuciamiento	pag. 19
5.3. Limpieza de membranas	pag. 25
5.3.1. Concepto.....	pag. 25
5.3.2 Tratamientos convencionales	pag. 25
5.3.2 Investigación en tratamientos de limpieza no convencional	pag. 29
5.4. Modificación de la superficie de membranas.....	pag. 33
5.4.1 Concepto.....	pag. 33
5.4.2. Modificación de la superfice de la membrana para la mejorar la resistencia al ensuciamiento	pag. 35
5.4.3 Modificación del soporte de la membrana para mejorar el flujo del permeado	pag. 37
5.4.4 Modificación de la superficie de la membrana para conferir resistencia a la clorina y capacidad biocida.....	pag. 38
5.4.5 Modificación de la superficie de la membrana para aumentar el tamaño de poro	pag. 38
6. Conclusiones.....	pag. 44
7. Bibliografía.....	pag. 45
8. Anexo: Futura investigación.....	pag 51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las membranas según su estructura.....	pag. 11
Figura 2. Izq.) Imagen SEM de la sección trasversal de una membrana comercial (usada) de ósmosis inversa	pag. 12
Figura 2 . Drcha. superior.) Estructura química de la poliamida.....	pag. 12
Figura 2 . Drcha. inferior.) Estructura química de la polisulfona	pag. 12
Figura 3. Comparación entre la filtración frontal y tangencial	pag. 13
Figura 4. Izq.) Imágen del aspecto de la biocapa en una membrana de ósmosis inversa	pag. 17
Figura 4. Drcha.) Imagen SEM de una membrana comercial de ósmosis inversa deteriorada. Ensuciamiento biológico.....	pag. 17
Figura 5. Izq.) Imagen SEM de una muestra de la membrana deteriorada	pag. 19
Figura 5. Drcha.) Aspecto visual del ensuciamiento coloidal por deposición de arcillas	pag. 19
Figura 6. Fenómeno polarización: a) sin depósito de gel, b) con depósito de gel. C_m es la concentración de soluto en las inmediaciones de la membrana y C_0 la correspondiente al seno de la solución.....	pag. 22
Figura 7: Imágenes SEM de una membrana de microfiltración sin usar (a), la misma sucia (b) y tras la limpieza a través de: c) sonicación, d) agentes químicos, e) retrolavado con agua deionizada, f) combinación de tratamientos.....	pag. 33
Figura 8. Posible esquema de la estructura química de la poliamida aromática después de la polimerización con ADMH	pag. 34
Figura 9. Esquema de una membrana modificada con polímeros dendrímeros	pag. 35
Figura 10: Esquema de preparación y modificación por baño selectivo de PDA de una membrana comercial de ósmosis inversa	pag. 37
Figura 11. Imagen SEM de la superficie de una membrana de poliimida empleada en ultrafiltración expuesta a diferentes tiempos a una solución de agua desionizada con 4% en peso de DETA. a) Sin tratamiento, b) 30 min., c) 75 min., d) 90 min.	pag. 39

Figura 12. Hipótesis del mecanismo de reacción (funcionalización y degradación) que conlleva una apertura del poro de la membrana de Poliimida.	pag. 40
---	---------

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de procesos de separación por membrana cuya fuerza impulsora es el gradiente de presión.....	pag. 15
Tabla 2. Principales parámetros condicionantes del ensuciamiento en las membranas.	pag. 24
Tabla 3. Resumen tipo de ensuciamiento y posible productos de limpieza.....	pag. 27
Tabla 4. Referencias de algunos monómeros hidrofílicos utilizados para la modificación de membranas de filtración.....	pag. 42

1. RESUMEN

Se presenta este documento con título “*Estado del arte del ensuciamiento, limpieza y modificación de la superficie de membranas de filtración para el tratamiento de disoluciones acuosas*” como trabajo fin de máster del máster en Hidrología y Gestión de Recursos Hídricos de la Universidad de Alcalá y la Universidad Rey Juan Carlos bajo la tutela de Eloy García Calvo.

Este documento se estructura de forma tal que permita al lector introducirse en la historia de la tecnología de las membranas de filtración, sus principales procesos y tipos de membranas. Tras ello, se presenta el problema fundamental de la tecnología de membranas: el ensuciamiento, analizando las causas involucradas en este fenómeno. Por último se tratan las dos principales actuaciones que mitigan el ensuciamiento: la limpieza de membranas y la modificación superficial. En el capítulo de limpieza de membranas se citan los agentes de limpieza más comunes aplicados en las plantas de tratamiento por filtración con membranas y las líneas de investigación actuales que tratan de mejorar los tratamientos comerciales. En el capítulo final se aborda la modificación de la superficie de las membranas a escala de laboratorio a través de investigaciones científicas que tratan de incrementar la eficiencia de esta tecnología (aumentar su resistencia a ensuciamiento, mejorar el flujo de permeado, etc.).

De dicha investigación se descubre un campo de investigación interesante: la modificación de la superficie activa de las membranas deterioradas con objeto de aumentar su tamaño de poro y permitir su reutilización en procesos de filtración a baja presión. Así, surge la posibilidad de desarrollar un proyecto INNPACTO enmarcado en el Programa Nacional de Cooperación Público-Privada con la empresa SADYT y VALORIZA AGUA para la reutilización, en procesos de microfiltración y ultrafiltración, de las membranas deterioradas de poliamida empleadas en procesos de ósmosis inversa, así como la colaboración con la universidad de Edimburgo mediante la realización de una estancia en el grupo de membranas de la Doctora Andrea Schäfer.

2. INTRODUCCIÓN

La tecnología de membranas constituye uno de los campos más importantes dentro de los procesos de separación. El desarrollo que ha tenido la tecnología de membranas de filtración en estas últimas décadas se evidencia en el crecimiento de un mercado sólido cada vez más maduro y más normalizado (Lee et al., 2011). La necesidad de cumplir con estrictas normas relativas a la calidad del agua, así como un creciente interés en fluidos de procesos con mayor nivel de pureza ha impulsado la demanda de las membranas en el mercado siendo las más empleadas las membranas de ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración (Drioli y Romano, 2001). La ósmosis inversa es comunmente utilizada en una amplia variedad de aplicaciones incluyendo procesos de purificación de agua, tratamiento de aguas residuales y numerosos procesos industriales (Zou et al., 2011). Se estima que en 2010, alrededor de las 15.000 plantas de desalación operativas a nivel mundial, produjeron aproximadamente 44,1 Hm³/día (Lattemann et al., 2010).

Los procesos de membranas constituyen una tecnología avanzada de regeneración de efluentes de secundario y terciario de las estaciones de depuración de agua residuales (Wintgens et al., 2005). Permiten alcanzar una calidad de depuración notablemente mayor, reduciendo el espacio necesario, la cantidad de reactivos empleados y la generación de fangos en comparación con otros tratamientos tradicionales (Juang et al., 2006). La implantación en España del RD 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de reutilización de aguas depuradas, impone criterios exigentes de calidad de agua depurada. Teniendo en cuenta que, según datos del Instituto Nacional de Estadística en 2008 se reutilizaron más de 525 Hm³ (11,6 % del volumen total de agua tratada), y que la versión preliminar del Plan Nacional de Reutilización de Agua publicada en diciembre de 2010 tiene por objeto ampliar esta cifra, parece lógico pensar que también se incrementará el uso de estas tecnologías. Además, se considera especialmente interesante el desarrollo de sistemas compactos de membranas que se adecúen a los recursos financieros de las poblaciones pequeñas (inferiores a 2000 habitantes), ya que en España, suponen el 75% del total de los municipios (Ortega et al., 2010). En este aspecto el reciclaje de las membranas y su reutilización, así como el uso de productos de limpieza de las membranas alternativos, podrían hacer de la tecnología de membranas una solución económicamente viable para todos.

Sin embargo son bien conocidos los principales problemas asociados al uso de las membranas: la reducción de flujo de permeado por ensuciamiento de la superficie de las mismas y la dependencia energética (Blanco et al., 2009; Rana y Matsuura, 2010). A pesar de que en los últimos 30 años los requisitos energéticos para la desalinización han disminuido notablemente

(Lee et al., 2011), existen otros muchos factores que optimizar. La aparición de nuevos materiales de membranas de baja presión que permitan la desalación con menores costes energéticos, la creación de membranas resistentes al ensuciamiento, la selectividad hacia los contaminantes, la resistencia al ensuciamiento, la estabilidad química, la hidrofiliidad de los soportes, la limpieza efectiva y de menor coste, la resistencia a la agresión de compuestos clorados o la combinación de producción de energía con técnicas convencionales y renovables, se presentan como formas alternativas de incurrir en la mejora de la eficiencia de las instalaciones permitiendo reducir tanto el coste como el impacto ambiental.

Actualmente la gestión de las membranas deterioradas se rige por la legislación local o nacional específica en cada caso, siendo el vertedero el destino habitual. La reutilización de las membranas deterioradas es un tema vagamente estudiado que, no obstante, podría llegar a revolucionar la tecnología de las membranas y su mercado. La investigación acerca de la modificación de la superficie de las membranas de ósmosis inversa para su reutilización en procesos de ultrafiltración y microfiltración para el tratamiento de aguas residuales podría suponer un valor añadido a los procesos de filtración y contribuiría con el esfuerzo de la Unión Europea por crear una “sociedad del reciclado” tal y como expresa la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre residuos.

3. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo es realizar la revisión bibliográfica para la identificación del estado del arte de la tecnología de membranas en el campo del ensuciamiento, limpieza y modificación de la superficie activa.

Puesto que este trabajo ha servido de base teórica para el inicio de la tesis doctoral en el campo de los tres temas que se desarrollan en este documento, se ha elaborado un programa de trabajo que se adjunta en el Anexo I.

4. METODOLOGÍA Y FUENTE DE INFORMACIÓN

Para llevar a cabo la revisión bibliográfica se siguen los criterios que se citan a continuación:

1. La temática seleccionada fue membranas implicadas en procesos de filtración de soluciones acuosas por gradiente de presión, centrándo la información en membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Se destaca mayor énfasis en estas últimas.

2. Se extrae información de libros y revistas científicas. El buscador principal utilizado ha sido Science Direct, por ser de libre acceso desde la universidad de Alcalá de Henares y el que más información acerca de membranas ofrece. También se han empleado *Scirus*, *Isi web of knowledge* y Depósitos Científicos de libre acceso (principalmente el Buscador E-ciencia de la comunidad de Madrid) donde se han adquirido tesis doctorales.

3. Se realiza una búsqueda general de *Reviews* para seleccionar artículos relacionados con las temáticas de interés.

4. Se hace especial hincapié en la búsqueda de artículos científicos publicados principalmente en *Journal of Membrane Science* con un factor de impacto en 2010 de 3.203, una media de impacto desde 2005 a 2009 de 3,7 y un total de citas hasta el 2009 de 24096.

5. Respecto a los artículos científicos anteriores al 2009 se consideran aquellos que han sido previamente citados al menos 10 veces.

4. Se intenta recopilar la máxima información acerca de limpieza y modificación de membranas de años recientes, 2010 y 2011 con objeto de identificar las investigaciones más recientes.

5. ESTADO DEL ARTE

5.1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

5.1.1. Antecedentes

Las primeras referencias existen sobre investigaciones relacionadas con el campo de las membranas datan de mediados del siglo XVIII. Jean Antoine Nollet (1700-1770), físico francés, fue el primero en acuñar la palabra “ósmosis” para describir el permeado del agua a través de un diafragma, estableciendo los principios básicos de dicho proceso en 1748 (Nollet, 1752). Durante el siglo XIX y hasta principios del siglo pasado la investigación sobre membranas estuvo centrada en el estudio de sus propiedades como “barrera física” y en el desarrollo de importantes teorías y leyes fenomenológicas relacionadas con los procesos de membrana tales como la difusión, la presión osmótica y el transporte electrolítico (Mulder, 1997). Sin embargo, no es hasta el siglo XX que comienza el desarrollo de los materiales de las membranas. Desde la década de los 60 a los 80 las investigaciones se centraron en la búsqueda de materiales con propiedades químicas apropiadas. Las primeras membranas comerciales fueron desarrolladas en Alemania en 1920 para uso en la de descontaminación bacteriológica

(Sotto, 2008). Éstas, compuestas principalmente por nitrato y acetato de celulosa, se asimilaban a las actuales membranas de ultrafiltración. Desde los años 50 a los 60 se desarrollaron las membranas del tipo asimétrica, de acetato de celulosa, consiguiendo su aplicación en osmosis inversa. El mérito es atribuido a Loeb y Sourirajan por desarrollar la técnica de inversión de fases que permitió la obtención de membranas integrales con morfología anisotrópica (con distinta composición a lo largo del espesor de la membrana), que mejoraron la permeabilidad de las membranas isotrópicas (Loeb y Sourirajan, 1963, 1964). Aunque este tipo de membranas constituyen la verdadera revolución en el terreno comercial, estaban limitadas por su gran sensibilidad al ataque biológico, a los cambios de pH, a los oxidantes y las temperaturas elevadas (Edgar et al., 2001).

Ya en la década de los 70 se vuelve a revolucionar la tecnología de membranas aplicada al tratamiento de agua con el desarrollo de las membranas compuestas de capa fina (TFC), cuya capa activa de poliamida exhibía mayores porcentajes de rechazo de sales y contaminantes orgánicos que el resto de membranas y además conseguían mayor producción de agua notablemente superior. Estas eran altamente resistentes a la temperatura y a los agentes químicos (Lau et al., 2011). Igualmente, tuvo gran importancia la llegada de las membranas de nanofiltración y de ósmosis inversa de ultra-baja presión (ULPRO). Con estas últimas se logró aumentar los niveles de rechazo con un menor gasto energético. Ambas, ofrecieron una opción viable para el tratamiento de agua pudiendo llegar a ser tan eficaces como las membranas de ósmosis inversa convencionales en la eliminación de ciertos solutos del agua utilizando menor presión de alimentación y por tanto disminuyendo significativamente el coste del proceso (Roskill Report, 2002).

Durante los últimos años los avances se han centrado en el diseño y configuración de los módulos que han permitido aumentar los niveles de producción, sobre todo en el caso de las membranas más densas (ósmosis inversa). En la actualidad, las investigaciones en este campo se centran en el diseño de elementos que optimicen características hidrodinámicas que minimicen los efectos de la concentración por polarización (Lee et al., 2011). Otro campo abierto es la modificación de la superficie activa con objeto de introducir cambios en la funcionalidad química de la membrana con vistas a mejorar la retención de determinados contaminantes (Ozaki y Li, 2002; Wang, et al., 2002) mejorar su resistencia al ensuciamiento, a compuestos clorados (Santoso et al., 2003; Albercht et al., 2007) y otros oxidantes, a la incorporación de características biocidas (Kwak et al., 2001; Kim et al., 2003, Wei et al., 2010) o al aumento del rechazo de sales sin empeorar con ello el flujo del permeado (Mickols, 1998).

5.1.2. Tipos de membranas

Los materiales y configuraciones que se utilizan en muchos procesos de membrana pueden ser muy diferentes, ofreciendo varias posibilidades de clasificación según sea el elemento de referencia (Figura 1). Así, entre otros, los criterios de clasificación pueden ser: la naturaleza (biológicas y sintéticas), la composición (inorgánicas, orgánicas o poliméricas y mixtas), función (separación de gases, destilación de agua, diálisis, ultrafiltración, electrodiálisis, etc.), forma (laminar, fibra hueca, tubular), estructura (homogénea, asimétrica o compuesta), aplicación (separación gas-gas, líquido-gas, líquido-líquido), etc. (Muñoz, 2010). En función de su morfología las membranas se clasifican en: simétricas y asimétricas. Las membranas simétricas son aquellas que mantienen homogeneidad estructural en todas las direcciones, mientras que las asimétricas poseen una estructura no uniforme en todo su espesor. A su vez, cada una de ellas puede ser de dos tipos, porosas y no porosas. Esta clasificación es importante, dado a que en función del tipo de porosidad, el mecanismo de separación será diferente (filtración, procesos de solución-difusión, procesos electroquímicos) (Sotto, 2008).

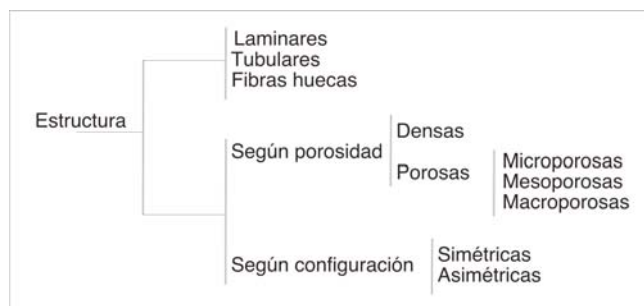


Figura 1. Clasificación de las membranas según su estructura. Adaptación de Sotto, 2008.

Entre todas ellas, por suponer un gran avance dentro de la tecnología de membranas, cabe hacer especial mención a las membranas de asimétricas y entre ellas, las membranas compuestas de capa fina, TFC (Figura 2). Estas son creadas por polimerización interfacial (Cadotte y Rozelle, 1972; Cadotte, 1985) y constituyen las llamadas membranas anisótropas formadas por láminas planas o fibras huecas desarrolladas en un diseño ultra-delgado de película cuya composición cambia a lo largo de su espesor (Petersen, 1993). Se constituyen por 3 capas: una capa de poliamida aromática (que actúa como barrera selectiva) de 0,2µm, soportada con una lámina microporosa de polisulfona (soporte) de 40 µm y un soporte estructural de poliéster con un intervalo de espesor de 120-150 µm (Lee et al., 2011). Se emplean en procesos de flujo conducido como los aplicados en nanofiltración y ósmosis inversa (Cadotte y Petersen, 1980) presentando un rendimiento excelente en muchas aplicaciones de desalación y purificación de agua (Yu et al., 2011). La estructura de la poliamida presenta ácidos carboxílicos libres y grupos primarios de amino capaces de reaccionar, confiriendo a la superficie selectiva cierta modificación potencial (Van Wagner et al., 2011). En los artículos

científicos publicados en 1993 por Petersen y recientemente por Lau y otros colaboradores se detalla la estructura y composición de las membranas TFC (Petersen, 1993; Lau et al., 2011).

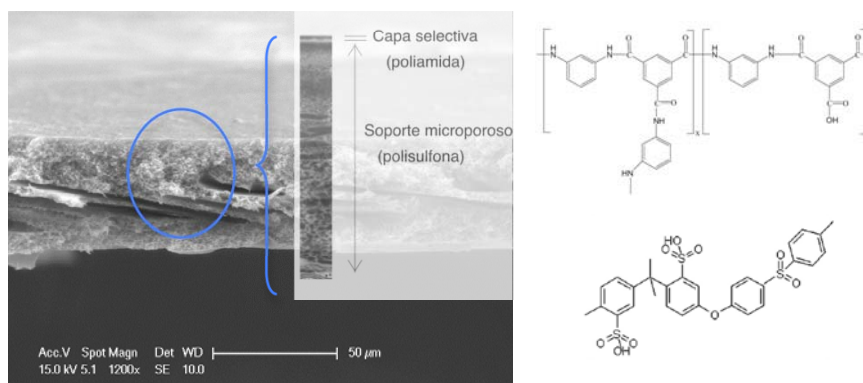


Figura 2. Izq.) IMAGEN SEM de la sección trasversal de una membrana comercial (usada) de ósmosis inversa. La parte superior, constituida por poliamida, está en contacto con el agua a tratar. La parte inferior, formada por polisulfona, está pegada al soporte de poliéster. Elaboración propia. **Drcha. superior.)** Estructura química de la poliamida. Fuente Yu et al., 2011. **Drcha. inferior.)** Estructura química de la polisulfona, Fuente: Peng et al., 2011.

Hoy en día también son muy utilizadas las membranas de ultra baja presión (ULPRO) que son consideradas membranas multicapas (compuestas de capa fina) soportadas por una capa hidrofílica que favorece el flujo de agua a través de la misma. La composición química de las actuales membranas compuestas de capa fina permite lograr valores superiores al doble del flujo que se alcanzaba con las membranas tradicionales, aplicadas al tratamiento de agua (Ozaki y Li, 2002).

Las membranas se disponen en una unidad de operación que se denomina módulo, siendo éste la unidad física que la alberga. Principalmente son cuatro los tipos de módulos: plano, enrollamiento en espiral, fibra hueca y tubular (Muñoz, 2010). Actualmente, el módulo en espiral de poliamida aromática es la configuración dominante en los procesos de ósmosis inversa y nanofiltración, seguida de las membranas de fibra hueca de acetato de celulosa (Truby, 2004), a pesar de que estas últimas tienen una resistencia mayor a la clorina permitiendo la prevención del crecimiento de microorganismos que desarrollan problemas de bioensuciamiento (Kumano y Fujiwara, 2008).

5.1.3. Procesos de membrana

La tecnología de membrana consiste en procesos de separación física a través de una membrana que actúa como una barrera física semipermeable (Petersen, 1993). La membrana separa dos fluidos e interviene de forma selectiva al flujo molecular o de especies iónicas presentes en el líquido y/o vapor en contacto con la superficie de separación (Mulder, 1997). La selectividad de la membrana permite enriquecer o empobrecer una corriente en una o varias sustancias. El transporte de sustancias a través de una membrana sólo es posible bajo la acción

de una fuerza impulsora sobre la corriente de alimentación. Entre las diferentes fuerzas motrices posibles destacan los gradientes de presión (ΔP), concentración (ΔC), temperatura (ΔT), y potencial eléctrico (ΔV) (Sotto, 2008). Los modos de filtración más frecuentes se describen a continuación (Figura 3):

- **Procesos de filtración en línea o frontal:** la fuerza impulsora es la caída de presión hidrostática de la suspensión de la alimentación (la presión sólo se aplica para acelerar el proceso) y la dirección del flujo es perpendicular al medio filtrante. En estos procesos existe una corriente de entrada (alimentación) y un efluente (permeado). Las especies quedan retenidas en la interfase membrana-disolución en una capa o torta que se opone a la fuerza impulsora y que va creciendo a medida que aumenta el tiempo del proceso. En consecuencia, el flujo de permeado va disminuyendo si la diferencia de presión se mantiene constante (o causa el aumento de la diferencia de presión si el flujo de permeado se mantiene constante) (Koros et al., 1996; Muñoz, 2010).

- **Procesos de filtración tangencial:** Se hace fluir de forma paralela a la superficie de la membrana el fluido a tratar generándose dos flujos: el rechazo (recirculante) y el permeado. El flujo tangencial reduce la formación de torta de filtrado, logrando una duración de las membranas significativamente superior (Koros et al., 1996; Membrane Technology Guide, 2009).

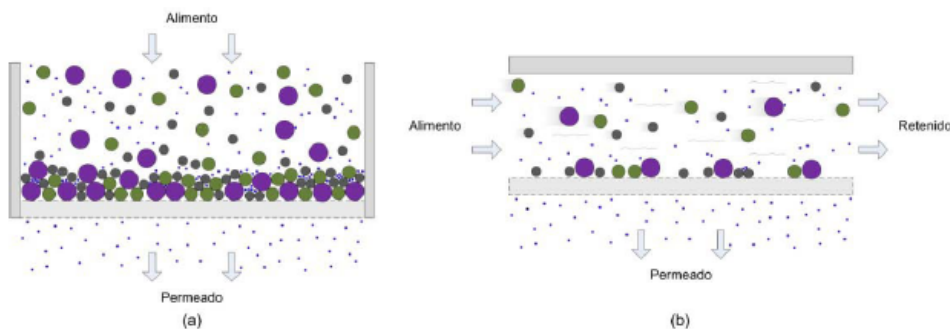


Figura 3. Comparación entre la filtración frontal (a) y tangencial (b). Fuente: Muñoz, 2010.

5.1.3.1. Clasificación de las operaciones de membrana

A nivel industrial, las operaciones de membrana cuya fuerza impulsora es el gradiente de presión generado entre ambos lados de la membrana, cubren un amplio espectro de aplicaciones consolidándose como tecnologías maduras la microfiltración (MF), la ultrafiltración (UF), la nanofiltración (NF), la osmosis inversa (OI) (Drioli y Romano, 2001). En la Tabla 1 se comparan dichos procesos.

La aplicación de tecnologías de membrana, tales como microfiltración (MF), ultrafiltración (UF) y la nanofiltración (NF), han sido intensivamente empleadas en el tratamiento de las aguas superficiales destinadas a consumo humano, así como en tratamiento terciario de aguas residuales urbanas e industriales (Van der Bruggen et al., 2008; Bonzella et al., 2010). Además se emplean con frecuencia en el pretratamiento de la desalación por ósmosis inversa, en particular cuando las aguas tienen un alto poder de atascamiento ya que permite aumentar la vida útil de estas, debido a la alta reducción de coloides inorgánicos y orgánicos, responsables en su mayor parte del SDI_{15} de las aguas de entrada. Sin embargo, la dificultad más importante que deben superar es el elevado coste (aproximadamente entre un 15 % y un 20 %) con respecto a los pretratamientos físico-químicos convencionales, que encarece los costes de inversión y de operación (Sánchez et al., 2009).

La operación de nanofiltración consiste en un proceso de filtración por membranas característico por ser un proceso de selectividad intermedia entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa. En lo que respecta al diseño, los fundamentos y los componentes para la nanofiltración, es idéntico a la ósmosis inversa. Se diferencia de esta fundamentalmente en el intervalo de presión comprendido entre 5 y 35 bar y en la selectividad de las sales disueltas, ya que el rechazo de iones monovalentes es mucho menor que en la ósmosis inversa (Sotto, 2008). Dentro de los últimos desarrollos de la nanofiltración, están las membranas selectivas de atrazinas y de plaguicidas en general, que tienen un gran campo de aplicación en los tratamientos de agua para consumo humano (Sánchez et al., 2009).

La ósmosis inversa hoy por hoy es la tecnología líder en desalación de agua que además garantiza su desinfección (Lee et al., 2011). Generalmente, este proceso se lleva a cabo mediante membranas de poliamida semipermeables, enrolladas en espiral, que actúan de filtro, reteniendo la mayor parte de las sales disueltas al tiempo que impiden el paso de las bacterias y los virus, obteniéndose un agua de alta pureza. Al ser membranas densas, no porosas, muestran una alta resistencia hidráulica. El rechazo de solutos no ocurre mediante filtración, sino que el mecanismo de transporte característico es el de disolución-difusión a través de la membrana (Petersen, 1993). En este caso, los componentes se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella. La diferente solubilidad y difusividad permiten la separación de sustancia del tamaño de moléculas e iones (Mulder, 1997). La ósmosis inversa consiste en invertir el proceso de ósmosis, de tal forma que aplicando una presión superior a la presión osmótica correspondiente en el lado de la solución más concentrada el flujo del agua se desplaza desde el lado de la solución más concentrada a la solución más diluida (Sánchez et al., 2009).

Tabla 1. Comparación de procesos de separación por membrana cuya fuerza impulsora es el gradiente de presión. Adaptación de Sotto, 2008.

	<i>Ósmosis inversa</i>	<i>Nanofiltración</i>	<i>Ultrafiltración</i>	<i>Microfiltración</i>
<i>Membrana</i>	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica Simétrica
<i>Tamaño de poro (μm)</i>	< 0,001	0,001 a 0,01	0,01 a 0,1	0,1 a 10
<i>Estructura</i>	Densa	Microporosa	Mesoporosa	Macroporosa
<i>Naturaleza química</i>	Orgánica	Orgánica	Inorgánica Orgánica	Inorgánica Orgánica
<i>Presión (bar)</i>	10-100	5-35	1-5	< 2
<i>Permeabilidad normalizada $\text{l/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$</i>	0,05 – 1,4	1,5 -15	10 y 50	> 50
<i>Retención de compuestos</i>	Sales compuesto orgánicos bajo peso molecular	Sales multivalentes, compuesto orgánicos bajo peso molecular	Contaminantes microbiológicos, coloides, macromoléculas, proteínas	Partículas en suspensión, bacterias

5.2. ENSUCIAMIENTO DE MEMBRANAS

5.2.1. Fenómeno de ensuciamiento

El ensuciamiento es definido como el proceso resultante de la pérdida del rendimiento de una membrana debido a la deposición de sustancias disueltas sobre su superficie externa y/o en sus poros (Koros et al., 1996). El ratio de ensuciamiento depende de muchos parámetros relacionados entre sí (Drews, A., 2010) lo que hace que pueda ser clasificado en tres categorías (Schäfer et al., 2004):

- Reversible, refiriéndose al ensuciamiento que es eliminado por procesos físicos.
- Irreversible, cuando solo puede ser eliminado a través de un tratamiento químico. En el caso de la ósmosis inversa, se genera una capa de ensuciamiento compacta, densa y fuertemente unida siendo difícil de eliminar con procesos físicos.
- Irrecuperable, cuando el ensuciamiento es permanente y no puede ser eliminado por ningún proceso de limpieza. Suele corresponder a largos periodos de operación.

El ensuciamiento de las membranas es considerado el mayor impedimento de esta tecnología por ser un fenómeno inevitable (Ang et al., 2011). El ensuciamiento de las membranas supone una disminución del caudal de permeado que obliga a realizar paradas en las plantas de filtración para limpiar las membranas con tratamientos físicos y químicos que perjudica la vida útil de las membranas. Esto provoca una elevada demanda energética,

disminuye el rendimiento de la planta en cuanto a la relación productividad/permeado y puede llegar a ser el principal coste de operación (Drews, A., 2010).

Para la detección del tipo de ensuciamiento, se debe realizar un estudio exhausto de la superficie de la membrana a través de autopsias (Darton et al., 2004), una técnica destructiva empleada con membranas deterioradas que supone la invalidación del uso de ese elemento tras los análisis y por tanto un coste en la planta de operación por sustitución del mismo (Darton y Fazell, 2001). El avance tecnológico ha favorecido extraordinariamente al conocimiento de la superficie de las membranas y su caracterización físico-química. Se destacan técnicas como microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía (ATR-FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de masas (SIMS) y de fluorescencia de rayos X (Rana y Matsuura, 2010).

De las investigaciones revisadas, muchos de los resultados parecen indicar que la principal causa del ensuciamiento es la interacción física y química entre la superficie de la membrana y los contaminantes (Rana y Matsuura, 2010). Según estudios realizados por Genesys International, la mayor parte del ensuciamiento de las membranas tratadas para su limpieza y regeneración desde 2001 a 2009 es a causa de coloides (depósitos arcillosos, aluminosilicatos), materia orgánica (ácidos húmicos) y actividad biológica (Chester, 2010). Sin embargo, cada membrana presentará un ensuciamiento distinto en función de tipo de agua a tratar y las sustancias inmersas en esta.

La reducción del ensuciamiento ha sido objeto de numerosas investigaciones tanto académicas como industriales desde la década de los 60, cuando emergieron los procesos de separación con membranas (Rana y Matsuura, 2010). Actualmente los esfuerzos se centran en el control del ensuciamiento, la limpieza de la membrana y la elaboración de membranas que per se no generen ensuciamiento (Lee et al., 2011). Aunque ésta última parece ser una tarea de extrema dificultad trabajar con una membrana resistente al ensuciamiento aumentaría la eficiencia de la producción de permeado y en definitiva de la tecnología de membranas (Van der Bruggen et al., 2008).

5.2.2 Tipos de ensuciamiento

A continuación se explica brevemente cuáles son los tipos de ensuciamiento más frecuentes en las membranas.

5.2.2.1 Ensuciamiento orgánico

La materia orgánica es una mezcla heterogénea de componentes orgánicos naturales, en su mayor parte, sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) así como proteínas y polisacáridos extracelulares (SPE) segregados por microorganismos (bacterias, hongos, levaduras) del agua a tratar (Sánchez et al., 2009). Generalmente el ensuciamiento orgánico es causado por adsorción entre las partículas y la superficie de la membrana de forma molecular

creando una monocapa, a través de la formación de geles o mediante la deposición de tortas (Schäfer et al., 2004). Normalmente las condiciones que provocan la deposición de materia orgánica sobre la superficie de las membranas son ambiente ácido, presencia de cationes divalentes y alta fuerza iónica (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).

5.2.2.2 Bioensuciamiento

El término de bioensuciamiento se describe como el ensuciamiento causado por organismos biológicos activos (Lappin y Costerton, 1989). Desde hace décadas se considera al bioensuciamiento como el talón de Aquiles de la tecnología de membranas por el problema técnico que genera y las grandes pérdidas económicas que supone (Flemming et al., 1997). El bioensuciamiento se diferencia del resto de ensuciamiento fundamentalmente por su naturaleza dinámica (Schäfer et al., 2004) ya que una sola bacteria que entra o no se elimina en un módulo de membrana puede dar lugar a un bioensuciamiento extensivo si la velocidad de crecimiento de la población inmóvil es alta (Whittaker et al., 1984).

Se trata de un fenómeno que ocurre sobre la superficie de la membrana (Figura 4) y que suele estar precedido de dos procesos: adhesión de microorganismos y formación y reproducción de las colonias ancladas (Schäfer et al., 2004). La adhesión es un prerequisite para la formación del biofilm e implica unas acciones de deposición no específicas entre el *sustratum* de polímero sintético y las estructuras adhesivas (flagelos, fimbrias) (Bos et al., 1999). Después del enganche inicial de los microorganismos, colonizan la superficie de la membrana generando sustancias poliméricas extracelulares (EPS) como residuo metabólico que incluyen compuestos orgánicos, proteínas, carbohidratos, DNA y RNA (Liu y Fang, 2005).

Una amplia lista de especies de hongos y bacterias han sido identificadas en biopelículas analizadas (Ridgway y Flemming, 1996) siendo *Fusarium* y *Penicillium* los hongos más usuales y *Bacillus*, *Lactobacillus*, y *Pseudomonas* las bacterias halladas con más frecuencia (Malleviale et al., 1996).

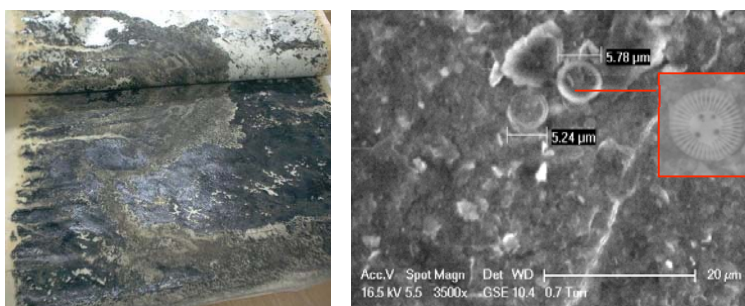


Figura 4. Izq.) Fotografía del aspecto de la biocapa en una membrana de ósmosis inversa. Fuente: www.genesysro.com. **Drcha.)** Imagen SEM de una membrana comercial de ósmosis inversa deteriorada. *Ensuciamiento biológico: Diatomeas.* Fuente: análisis propio.

5.2.2.3 Depósito e incrustaciones inorgánicas

La precipitación de sales inorgánicas a lo largo de la superficie de la membrana, tiene lugar al superar su límite de solubilidad. Este es un parámetro limitante de operación en procesos de eliminación de sales y por ello es importante conocer los valores críticos para evitar su deposición sobre las membranas (Schäfer et al., 2004). Las incrustaciones, que se suelen encontrar en membranas de ósmosis inversa y nanofiltración, incluyen las de carbonato cálcico, carbonato de bario, sulfatos de calcio, de bario y estroncio, y silicatos de calcio y magnesio y sílice coloidal reactiva. Los depósitos de hierro son también frecuentes. Otras sales menos habituales pero también existentes son el fluoruro cálcico o las precipitaciones de fosfato cálcico y la precipitación de óxidos metálicos de hierro, manganeso y aluminio (Sánchez et al., 2009).

Ensayos realizados, por Sahachaiyunta y colaboradores (Sahachaiyunta et al., 2002) con agua simulada de composición similar a las generadas en la industria minera, revelaron que la mayor precipitación de sílice se da en presencia de pequeñas cantidades de hierro en comparación con otros cationes inorgánicos tales como manganeso, níquel o bario.

5.2.2.4 Ensuciamiento coloidal

Los coloides son definidos como partículas (orgánicas e inorgánicas) en suspensión con un intervalo de tamaño entre nanómetros y micrómetros que suelen estar presentes en aguas naturales y residuales (industriales y urbanas) (Schäfer et al., 2004). En ensuciamiento coloidal se origina por la coagulación de los coloides que se adhieren a la membrana y forman una capa superficial que reduce su permeabilidad (Figura 5). La materia coloidal presente en el agua se elimina mayoritariamente en el pretratamiento, si bien ocasionalmente hay fracciones que alcanzan las membranas, provocando su ensuciamiento. Los coloides inorgánicos más frecuentes son de hierro, manganeso, sílice, arcilla fina y azufre (Sánchez et al., 2009), sin embargo también se encuentran coloides orgánicos por agregación de materia orgánica y biológicos (Al-Amoudi y Lovitt). La disminución del flujo permeado en el ensuciamiento coloidal se relaciona con el incremento de la presión osmótica de la torta (Herzberg y Elimelech, 2007).

Yiantsios and Karabelas, determinaron que a parte del tamaño de partícula y la concentración, la estabilidad de los coloides juega un papel muy significativo en el ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa y ultrafiltración. A mayor estabilidad coloidal en suspensión menor ensuciamiento, por lo que el empleo de soluciones ácidas que impidan la precipitación de sales puede provocar la agregación coloidal generando depósitos sobre la superficie de la membrana (Yiantsios y Karabelas, 1998).

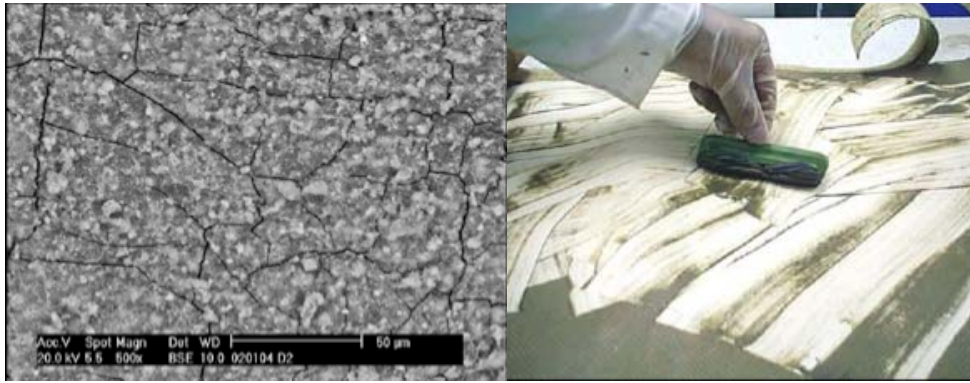


Figura 5. Izq.) Imagen SEM de una muestra de la membrana deteriorada. Drcha.) Aspecto visual del ensuciamiento coloidal por deposición de arcillas. Fuente: Chester, 2010.

5.2.3. Parámetros condicionantes del ensuciamiento

A continuación se citan e introducen brevemente los factores que hasta ahora se ha demostrado que tienen mayor efecto sobre el ensuciamiento de la superficie de las membranas. En la Tabla 2 se resume dicha información

5.2.3.1 Hidrofilidad

Los enlaces de hidrógeno vinculados con las moléculas de agua y el carácter polar de las moléculas son la base del carácter hidrófilo. Las membranas incluyen en su estructura química polímeros hidrofílicos constituidos por grupos polares de oxígeno, nitrógeno y halógenos, ya sea en la cadena principal o en grupos funcionales terminales, que facilitan la adhesión del polímero a las moléculas de agua y la mejoran la humectabilidad de la membrana (Mulder, 1997). La hidrofilidad es un parámetro limitante del tiempo de vida de las membranas (Rana y Matsuura, 2010). Se asume con frecuencia que el ensuciamiento disminuye al incrementar la hidrofilidad del material polimérico ya que las moléculas orgánicas tienden a interactuar con moléculas hidrófobas aumentando el ensuciamiento en la superficie de la membrana (Kabsch-Korbutowicz et al, 1999; Schäfer et al., 2002, Zou et al., 2011).

Aunque los polímeros hidrofílicos son ideales para la fabricación de membranas, hoy por hoy las investigaciones realizadas acerca de la generación de membranas con polímeros totalmente hidrofílicos necesitan aún madurar mucho. Los polímeros hidrofílicos, por ejemplo, no son adecuados para generar membranas anisótropas de tipo composite (TFC). Algunos científicos sostienen que si la totalidad de los poros del soporte fueran hidrofílicos podrían absorber agua y sufrir hinchamiento ante diferentes medios contribuyendo a una inestabilidad mecánica (Bert et al., 1970).

5.2.3.2 Rugosidad

La rugosidad de la superficie de las membranas influye en la morfología y en la

cantidad de ensuciamiento adherido en función de su naturaleza. Sin embargo, también hay gran controversia entorno a este término. Existen numerosas publicaciones que revelan que mayor rugosidad superficial genera menor ensuciamiento sobre las superficie de las membranas (Yan et al., 2006; Zhu et al., 2008, Rana y Matsuura, 2010). Riedl y colaboradores estudiaron el tratamiento de zumo de manzana a través de microfiltración con membranas de polisulfona, fluoruro de polivinilideno y polietersulfona, determinando que sobre las superficies lisas se produce mayor ensuciamiento que en las superficies rugosas debido a que ofrecen menor resistencia al paso del flujo (Riedl et al., 1998). Scott y su grupo de investigación obtuvieron resultados similares en su estudio e hipotetizaron que quizá el flujo en contacto con la superficie rugosa promueve la turbulencia cerca de las paredes de la superficie aumentando la mezcla sobre la capa límite y con ello reduciendo el ensuciamiento (Scott et al., 2000).

No obstante, trabajos como el realizado por Elimelech revelan lo contrario. En su estudio determinó la relación entre la rugosidad de la superficie de las membranas y el ensuciamiento coloidal sosteniendo que las partículas coloidales se acumulan preferentemente en los valles de la superficie rugosa, provocando un “bloqueo del valle” en membranas poliméricas de osmosis inversa y por ende una brusca caída en el flujo de la membrana (Elimelech, 1997).

5.2.3.3 Ángulo de contacto

El ensuciamiento varía el ángulo de contacto entre la superficie de la membrana y el flujo de la corriente (Rana y Matsuura, 2010). Menor ángulo de contacto indica mayor hidrofiliadad de la superficie de la membrana y por tanto incrementa la resistencia al ensuciamiento de contaminantes hidrofóbicos tales como los orgánicos (Sarkar et al., 2010).

5.2.3.4 Tamaño de poro y homogeneidad

El tamaño de poro de las membranas condiciona el tipo de sustancias a separar. Así, se mantiene una estrecha relación entre el ensuciamiento y el tamaño de poro. Solutos mucho más pequeños que el tamaño de poro de la membrana pueden provocar ensuciamiento mediante procesos de adsorción en el interior de los mismos. Solutos de tamaño similar a los poros de la membrana causan inmediatamente su bloqueo y la consecuente disminución del flujo, mientras que partículas de mayor tamaño podrán depositarse en forma de torta sobre la superficie de la membrana. En membranas densas, los solutos que no interaccionan con la superficie activa en los procesos de disolución-difusión, se depositan sobre la superficie de la membrana formando generalmente depósitos menos permeables que los anteriores (Schäfer et al., 2004).

Por otro lado, las superficies isoporosas facilitan el flujo homogéneo a través de los poros mientras que una distribución heterogénea de los poros puede originar un rápido ensuciamiento. (Gordon, A., 2006).

5.2.3.5 Carga superficial

Cuando los poros de las paredes de la membrana están cargados pueden intervenir una serie de procesos complejos que alteran el tamaño efectivo del poro de la membrana. El caudal del permeado a través del poro desplaza iones que se han acumulado en la capa difusa, cerca de la superficie de membrana porosa cargada. Como resultado se establece un potencial eléctrico que produce una resistencia adicional al flujo de arrastre sobre el agua que fluye a través de los capilares de la membrana (Mallevalle et al., 1996).

Las fuerzas repulsivas tienen lugar entre la superficie cargada y los co-iones de la solución a tratar y previenen la deposición de estos sobre la primera, reduciendo así el ensuciamiento (Rana y Matsuura, 2010). Sin embargo no existen claras correlaciones que permitan establecer definiciones universales aunque hay investigaciones que argumentan que el revestimiento de cargas positivas sirve como barreras para los co-iones (Ulbricht et al. 1998) y proteínas cargadas positivamente (Kato et al., 1995) debido al dominio del mecanismo de exclusión, aunque las cargas positivas interactúan fácilmente con los ácidos húmicos (Nystrom et al. 1996). Por otra parte, las superficies neutras o cargadas negativamente y con un alto contenido superficial hidrofílico tienen menor tendencia a ensuciarse con compuestos orgánicos, debido a las reducidas interacciones entre grupos funcionales de las moléculas orgánicas y los grupos polares de la superficie de la membrana (Tu et al., 2001; Lee et al., 2011).

5.2.3.6 Polarización

Actualmente se considera que el fenómeno de polarización es uno de los principales problemas detectados en las membranas comerciales ya que genera una resistencia adicional a la transferencia de materia que contribuye a disminuir el flujo de permeado (McCutcheon y Elimelech, 2006), aunque al contrario que el ensuciamiento, se le considera como un fenómeno reversible, que puede ser controlado por medio de ajustes en la velocidad del fluido (Sotto, 2008). Generalmente, el fenómeno de polarización tiene lugar en aquellos procesos que operan con flujo tangencial donde en una primera etapa se transfiere materia desde el seno de la solución concentrada hasta la pared de la membrana. La capacidad selectiva de la membrana provoca la retención de ciertas partículas que se acumulan cerca de su superficie, provocando, con el paso del flujo, un gradiente de concentración que origina una difusión en sentido contrario al flujo permeado (Figura 6.a) hasta alcanzar el estado estacionario (Hernández et al., 1990, Membrane Technology Guide, 2009).

Por otra parte, la concentración de solutos en la capa de polarización puede llegar a formar una capa de gel (Figura 6. b). Esta capa se comporta como una verdadera membrana dinámica superpuesta a la membrana de operación, lo que dificulta la transferencia de materia.

Alcanzada la concentración de gel, un aumento posterior de la presión de operación no mejora ni aumenta el flujo de permeado; su único efecto es el aumento del espesor de dicha capa (Schäfer et al., 2004).

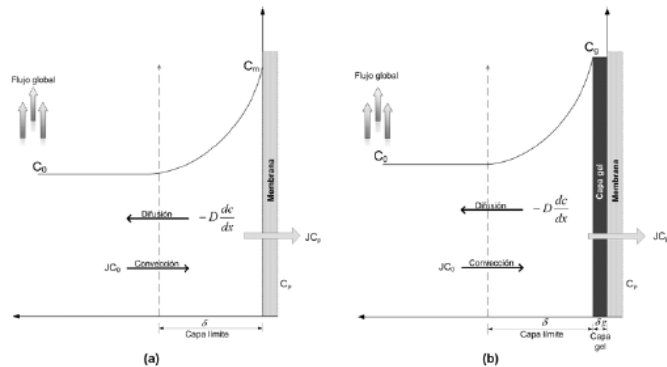


Figura 6. Fenómeno polarización: a) sin depósito de gel, b) con depósito de gel. C_m es la concentración de soluto en las inmediaciones de la membrana y C_0 la correspondiente al seno de la solución. Fuente: Muñoz, 2010.

5.2.3.7 Adsorción y potencial de adhesión

La adsorción puede ser definida como la interacción específica entre la membrana (tanto la superficie como en el interior de los poros) y los solutos del fluido. La adsorción estática (en ausencia de flujo) es generalmente menor que la adsorción dinámica, debido al incremento de la resistencia hidráulica (Schäfer et al., 2004). Los sitios individuales altamente potenciales a la adhesión de partículas juegan un papel importante ya que favorecen la adsorción provocando un aumento del ensuciamiento de la membrana y una menor eficiencia de los procesos de limpieza (Mi y Elimelech, 2010).

5.2.3.8 Parámetros hidrodinámicos

• Temperatura de trabajo

Las membranas poliméricas exhiben una alta sensibilidad en el permeado y el rechazo hacia la temperatura (Sotto, 2008). La solubilidad de los contaminantes varía con la temperatura (Carey y Sundberg, 2000), así como la reactividad de los grupos funcionales orgánicos (Lee y Elimelech, 2007). Por ello, en procesos de ósmosis inversa, para producir el mismo caudal de permeado, una carga con menor temperatura requiere un mayor diferencial de presión (Sánchez et al., 2009). Además el ensuciamiento reversible es más significativo a bajas temperaturas mientras que el irreversible se desarrolla más rápidamente con temperaturas mayores (Lyko et al., 2008).

• pH de la carga a tratar

El pH es un factor determinante de operación que condiciona la integridad de las membranas, el ensuciamiento depositado sobre su superficie y la efectividad de su limpieza. En los procesos de filtración al igual que en el empleo de los productos de limpieza se atiende al

tipo de membrana, a su fabricante y soluciones de limpieza propuestas por el mismo (Sánchez et al., 2009). Por ello no es difícil encontrar que la mayor parte de las casas comerciales de membranas de filtración (Dow, Toray, Hydranautics, Toyobo etc.) tengan sus productos propios de limpieza.

El valor del pH de la disolución determina la carga superficial de la membrana, lo cual repercute tanto en la interacción de ésta con los solutos cargados de la disolución, como en la propia interacción de los grupos funcionales que componen su capa activa (Bellona y Drewes 2005; Childress y Elimelech 2000). Un aumento de pH mayor que el punto isoeléctrico de los solutos puede incrementar el flujo crítico, generalmente definido como el flujo permeado donde el ensuciamiento comienza a ser notorio (Bacchin et al., 2006). Trabajar a pH bajos es recomendable para evitar la precipitación de sales carbonatadas (Schäfer et al., 2004) sin embargo, al trabajar con proteínas, ácidos orgánicos o soluciones coloidales, operar a estas condiciones puede aumentar notablemente el ensuciamiento (Yiantsios y Karabelas, 1998; Lee et al., 2006). Susanto y colaboradores estudiaron el ensuciamiento de polisacáridos de proteínas en membranas comerciales de polietersulfona de ultrafiltración. La adsorción de alginato sobre la membrana fue mayor a menores pH donde los grupos carboxílicos del alginato se protonan reduciéndose las repulsiones electrostáticas con la membrana. El tamaño de las moléculas también disminuye lo que las hace más accesibles a los poros de la membrana (Susanto et al., 2008).

· Presión de trabajo

Las tecnologías de membrana trabajan desde un intervalo de presión de pocos bares (MF y UF) hasta presiones de cerca de 100 bar si se desaliniza agua de mar (OI), este intervalo de presiones tan amplio condiciona las características del ensuciamiento. La formación de la torta comienza con el bloqueo de poros y ensuciamiento por adsorción de compuestos afines a la superficie de la membrana que provocan un consecuente aumento de la presión transmembrana (diferencia de presión que existe a ambos lados de la misma) (Mallevalle et al., 1996). La compactación y el espesor de la capa de ensuciamiento son factores controlantes de la disminución del flujo y dependen de la naturaleza química del contaminante y de la tecnología de membranas empleada. En procesos que requieren alta presión se generan tortas más finas y compactas (NF, OI) que otras técnicas como la ósmosis directa donde la torta generada es más gruesa y débil (Mi y Elimelech 2010). Esto repercute en el fenómeno de polarización y en la efectividad del proceso de limpieza.

Además, cuando se aplica una presión más baja que la presión crítica existe una capa de concentración por polarización sobre la superficie de la membrana. Sin embargo, cuando la

presión supera la presión crítica, la capa de ensuciamiento se forma entre la zona de polarización y la superficie de la membrana (Goosen et al 2004).

· *Flujo de trabajo*

El flujo a través de la membrana muestra la capacidad de operación de la membrana bajo ciertas condiciones específicas, y se define como el ratio de flujo volumétrico de permeado por unidad de área y tiempo (Koros et al., 1996). Así, está documentado que el flujo tiende a disminuir cuanto mayor rugosidad tiene la superficie de la membrana (Elimelech et al., 1997).

El flujo crítico es un factor importante que está estrechamente ligado a la polarización (Bacchin et al., 2006; Drews, A., 2010). Aunque las condiciones óptimas de trabajo se sitúan por debajo del flujo crítico, flujos demasiado bajos pueden favorecer la formación de capas de ensuciamiento resistentes formadas por componentes pequeños (Susanto et al., 2008). Tener un control del flujo crítico puede maximizar el control del ensuciamiento y minimizar la frecuencia de limpieza (Goosen et al., 2004).

Tabla 2. Principales parámetros condicionantes del ensuciamiento en las membranas.

Parámetros	Disminuye el ensuciamiento si:	Referencia bibliográfica
Hidrofilidad	Aumenta	Kabsch-Korbutowicz et al, 1999; Schäfer et al., 2002; Zou et al., 2011
Rugosidad	Controversia	Rana y Matsuura et al., 2010
Ángulo de contacto	Disminuye	Sarkar et al., 2010
Isoporosidad	Aumenta	Goordon, 2006
Carga de la superficie	Superficie cargada positivamente reduce el ensuciamiento de compuestos con cargas positivas	Ulbricht et al., 1998 Kato et al., 1995
	Superficie cargada negativamente y neutras reduce el ensuciamiento de materia orgánica	Tu et al., 2001 Lee et al., 2011
Polarización	Disminuye	Hernán-Patricio, 2010
Potencial de adhesión	Disminuye	Mi y Elimelech, 2010
pH	Depende del punto isoeléctrico de los solutos y la membrana	Bellona y Drewes 2005 Bacchin et al., 2006
	pH bajos evitan ensuciamiento por incrustación de sales pH >5 evitan ensuciamiento de proteínas y ácidos orgánicos	Al-Amoudi y Lovitt, 2007 Lee y Elimelech, 2006; Susanto et al., 2008
Temperatura	Baja temperatura disminuye el ensuciamiento por cristalización de sales	Al-Amoudi y Lovitt, 2007
	Alta temperatura aumenta la solubilidad de contaminantes inorgánicos disminuyendo su deposición	Carey y Sundberg, 2000
Flujo	Menor que el flujo crítico	Goosen et al 2004; Drews, A., 2010

5.3. LIMPIEZA DE MEMBRANAS

5.3.1 Concepto

La limpieza de membranas es el proceso a través del cual se eliminan sustancias ajenas a su estructura (contaminantes) y que minimizan el rendimiento del sistema (Trägårdh, 1989). La vida de las membranas y su resistencia química está asociada al ensuciamiento producido en el proceso. A pesar del desarrollo de membranas antiensuciamiento y la mejoras de las estrategias de control, el ensuciamiento es algo inevitable por lo que una de las pocas soluciones al respecto es su limpieza (Goosen et al., 2004; Ang et al., 2011). La elección de los productos y el procedimiento de limpieza más adecuado vendrá determinado por el tipo de ensuciamiento presente, los materiales constituyentes de la membrana, las condiciones de operación, el consumo de energía, los agentes de limpieza, el rendimiento del permeado y sobre todo el impacto medioambiental (Lee et al., 2001; Van der Bruggen et al., 2008).

Aunque la mayor parte de los síntomas del ensuciamiento no son siempre detectables directamente, sí es posible observarlos de forma indirecta a través de los parámetros normales de operación: diferencia de presión, flujo del permeado y su calidad. Normalmente, cuando se observan anomalías que alteran entre 10-15% de dichos parámetros con respecto a los valores de diseño, se realiza una limpieza de las membranas (Sánchez et al., 2009). Hoy en día, la limpieza de membranas se ha convertido por sí misma en un área de investigación (Van der Bruggen et al., 2008) aunque la bibliografía existente dedicada a los procesos de limpieza es menor que al de los fenómenos de ensuciamiento (Koltuniewicz y Drioli, 2008). El proceso de limpieza trata de recuperar el flujo a través de la aplicación de tratamientos físicos, químicos o combinación de ambos; aunque es difícil alcanzar el 100% del flujo inicial y no incurrir en la selectividad de la membrana (Al- Amoudi y Lovitt, 2007). En este apartado se hace diferencia entre los tratamientos de limpieza convencionales que se usan actualmente en el mercado y los estudios de investigación. Estos últimos, por un lado tratan de innovar con tratamientos no convencionales y por otro, dada la falta de transmisión de conocimiento de las empresas dedicadas a la limpieza de membranas, tratan de comprender la composición óptima de las soluciones de limpieza y el mecanismo a seguir de dicho proceso.

5.3.2 Tratamiento de limpieza convencional

Las membranas deben limpiarse de forma periódica (al menos una vez al año), en función del tratamiento y el agua de trabajo. Esto supone claras ventajas para eliminar parte de la resistencia añadida a la membrana pero requiere un gasto energético y una pérdida de la producción de agua (Drew, 2010). Hay que tener presente en cualquier tipo de tratamiento cuales son las condiciones establecidas por los fabricantes de membranas para no deteriorarlas o

acortar su vida útil puesto que algunas combinaciones entre agente químico y la membrana son incompatibles y dan como resultado un deterioro de la superficie de la membrana, la pérdida de caudal o de las propiedades de rechazo del soluto (Mallevalle et al., 1996). Generalmente siempre se empieza limpiando con una solución básica con productos alcalinos y terminar con una solución ácida (Genesys AG7). Sin embargo son numerosos los parámetros a tener en cuenta a parte de la solución química. El pH, la temperatura y presión de operación, el tiempo de limpieza, la frecuencia, la concentración de reactivos y la velocidad del flujo han sido considerados en numerosas investigaciones (Chen et al., 2003; Al-Amoudi y Lovitt, 2007) siendo el primero el más determinante (Lee et al., 2001).

Es frecuente emplear tratamientos físicos tales como lavados directos, retrolavados con gases y agua, burbujeo, vibración y sonicación para la mitigación del ensuciamiento (Schäfer, 2004), aunque la técnica más extendida de limpieza es el tratamiento químico (Tabla 3) de la superficie de las membranas. En general, existen cinco categorías comunes dentro de los agentes químicos de limpieza: alcalinos, ácidos, quelantes, surfactantes y enzimas (Mohammadi, 2003; Al-Amoudi y Lovitt 2007). Las soluciones alcalinas con su elevado pH aumentan las cargas negativas de la materia orgánica y su solubilidad en el agua, eliminando así los contaminantes orgánicos mediante reacciones de hidrólisis y solubilización (Hong y Elimelech, 1997). Los agentes quelantes eliminan los cationes divalentes unidos a las moléculas orgánicas debilitando su estructura. Por ello, normalmente se emplean de forma conjunta (Genesys AG7). Los surfactantes son moléculas que solubilizan macromoléculas a través de la formación de micelas a su alrededor (Hydranautics, 2010). Los agentes de limpieza enzimáticos desestabilizan las proteínas adheridas a la superficie de la membrana a través de enlaces peptídicos específicos en los puntos activos (Li y Chen, 2010).

Tabla 3. Resumen tipo de ensuciamiento y posible productos de limpieza.

	IDENTIFICACIÓN	COMPUESTOS DE LIMPIEZA	PRODUCTOS COMERCIALES
INCRUSTACIONES INORGÁNICAS			
	<p><i>CaCO₃</i> <i>MgCO₃</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Disminuye el flujo. -Aumento ligero del paso de sales. -Se controla la presión diferencial en función del tiempo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Relativamente sencilla mediante el uso de un ácido fuerte. De no realizarse la limpieza la incrustación originará un aumento en el paso de sales irrecuperable. Ácido clorhídrico, ácido sulfámico, ácido cítrico, ácido cítrico, ácido fosfórico, hidroxido de amonio, EDTA, (Trägårdh, 1989, Sánchez et al., 2009). - Prevención con análisis del índice de Langelier. 	<p>Genesol 37 y 38 Kochkeleen L-02 AM-11-25 Hydranautics Sol. 1 y 4</p>
	<p><i>CaSO₄</i> <i>BaSO₄</i> <i>CaF₂</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -La formación de incrustaciones tiene lugar en el extremo final de las cajas de presión en el sentido del flujo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Es mucho más difícil de eliminar que los carbonatos. Son insolubles en muchas soluciones de limpieza (Hydranautics, 2010). -Ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, bisulfito de sodio, hidróxido de amonio, ácido fosfórico, ácido sulfúrico (Trägårdh, 1989; Al-Amoudi y Lovitt, 2007; Genesys AG7) . - Tripolifosfato de sodio (Hydranautics, 2010). 	<p>Genesol 50, 34 y 703 Kochkeleen L-02 Versene 100 y 220 Hydranautics Sol. 1 y 4</p>
	<p><i>CaPO₄</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Se previene con el uso de antiescalantes en el pretratamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> - Muy común en aguas residuales. - Surfactantes y soluciones ácidas (Hydranautics, 2010). 	<p>Genesol 37 y 38</p>
	<p><i>Hidróxidos de hierro, aluminio y magnesio</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Comprobación del índice de atascamiento (SDI) en el rechazo. -Localización en las últimas membranas. 	<ul style="list-style-type: none"> -El pH de la limpieza dependerá del hidróxido a limpiar (Darton, 2004). Evitar introducir sales de hierro y aluminio en los tratamientos de coagulación/floculación (Chester et al., 2010). -Ácido clorhídrico y sulfúrico (Trägårdh, 1989). -Ácido débil (ácido cítrico) junto con un surfactante no iónico (Porcelli y Judd, 2010). -Bisulfito de sodio (Hydranautics, 2010). 	<p>Genesol 37 y 38 Genesol 34 y 36 Kochkeleen L-02 Hydranautics Sol. 1 y 5</p>
	<p><i>Óxidos metálicos</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Compejos metálicos tienen lugar en las primeras etapas y generan una mayor caída de presión entre la carga y el concentrado que en el resto de casos descritos. El incremento del paso de sales también es más acusado que en el resto. 	<ul style="list-style-type: none"> -Agentes quelantes (Liikanen et al., 2002), EDTA (dispersa los metales pesados). -Bisulfito de sodio, ácido cítrico, EDTA, hidróxido de amonio (Al-Amoudi y Lovitt, 2007). 	<p>Ultrasil-10 Genesol 38 Kochkeleen UC-III</p>
	<p><i>Sílice</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Eliminar en el pretratamiento. -Bifluoruro de amonio. Daña a algunas membranas. -Sustancias quelantes y sustancias con gran alcalinidad (Sánchez et al., 2009). -Hidróxido de sodio, ácido cítrico, hidróxido de amonio (Al-Amoudi y Lovitt, 2007). 	<ul style="list-style-type: none"> -Promover la estabilidad coloidal. -Hidróxido de sodio, dodecilsulfato de sodio, bisulfito de sodio, EDTA, ácido cítrico y ácido fosfórico y clorhídrico (Sánchez et al., 2009) 	<p>Genesol 34, 40</p>
	<p><i>Coloides inorgánicos</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -Reducción importante del flujo -Aumento ligero del paso de sales -Incremento gradual de la caída de presión. 	<ul style="list-style-type: none"> -Promover la estabilidad coloidal. -Hidróxido de sodio, dodecilsulfato de sodio, bisulfito de sodio, EDTA, ácido cítrico y ácido fosfórico y clorhídrico (Sánchez et al., 2009) 	<p>Genesol 38 y 40 Hydranautics Sol. 1, 4, 6</p>
	<p><i>Arcilla</i></p> <ul style="list-style-type: none"> Comprobación del índice de atascamiento (SDI) en el rechazo -Preferentemente se desarrolla en las primeras membranas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Agentes alcalinos. También surfactantes, quelantes alcalinos. -NAOH (Hydranautics, 2010). 	<p>Genesol 703 Kochkeleen P-10 AM-99 Hydranautics Sol. 1, 4, 6</p>

Tabla 3. Resumen tipo de ensuciamiento y posible productos de limpieza.

	IDENTIFICACIÓN*	COMPUESTOS DE LIMPIEZA	PRODUCTOS COMERCIALES
ENSUCIAMIENTO ORGÁNICO			
Ácidos húmicos	-Reducción importante del caudal de permeado.	-Hipoclorito de sodio (Strugholtz et al., 2005). -El empleo de hidróxido de sodio disuelve los ácidos orgánicos (Hong y Elimelech, 1997).	Kochkeleen 630
Ensuciamiento orgánico	-Reducción moderada del paso de sales. -Incremento gradual de la caída de presión entre la carga y el concentrado. -En general, se localiza en cualquier membranas. Coloides orgánicos se localizan en las primeras etapas.	-Agentes alcalinos, surfactantes y quelantes (Ang et al., 2011). En ningún caso se debe emplear ácidos fuertes (del Vigo y Annunziata, 2003). -Hidróxido de sodio, Tripolifosfato de sodio, EDTA, Na-dodecilbenzeno sulfonado, dodecilsulfato de sodio, EDTA, dodecil benzeno sulfonado de sodio (Al-Amoudi y Lovitt, 2007; Hydranautics, 2010). -Agentes como peróxido de hidrogeno e hipoclorito de sodio se emplean en membranas tolerantes (Porcelli y Judd, 2010). Se suelen emplear de forma conjunta a los agentes alcalinos (Hong y Elimelech, 1997).	Gensol 34, 36, 40 Kochkeleen UC-III Adiclean 101 y 102 Versene100 y 220 Hydranautics Sol. 2, 3, 6 A-40, A-20
Bioensuciamiento	-Al inicio de la de la membrana, presencia de baba gelatinosa. Se detecta controlando % rechazo de sales en función del tiempo. -Se previene con biocidas en el pretratamiento y con la eliminación de nutrientes.	-Generalmente limpieza ácida y alcalina. -EDTA inhibidor de biofilm. También dificulta el desarrollo de enzimas (Tragardh, 1989). -Rápidos agentes biocidas, quelantes alcalinos, surfactantes, ácido cítrico, agentes alcalinos y enzimas (Liikanen et al., 2002; Porcelli y Judd, 2010). -Fosfato trisódico (Sánchez et al., 2009). -Hidróxido de sodio, dodecilsulfato de sodio, EDTA (Sánchez et al., 2009). -Reducción de el bioensuciamiento en RO presenta una gran dependencia con la reducción del carbón orgánico de la carga y de una adición continua de un biocida (Schneider et al., 2005). -Clorina y formalín (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).	Genesol 40 y 703 AM-55 Hydranautics Sol. 2, 3, 6 A-40, A-20 <i>Productos enzimáticos</i> Memprotech-A100 Ultrasil 67 y 69 E-70

* Las indicaciones descritas en el apartado de identificación han sido tomadas de las siguientes fuentes: (Sánchez et al., 2009 y Hydranautics, 2010).

Los productos de Genesol son de la empresa Genesys International y son creados para membranas de ósmosis inversa. Productos AM pertenecen a la empresa Applied Membrane INC, MEMPROTECH-A100 pertenece a la empresa Wessex Chemical Factors, Kochkleen son de la empresa Koch membrane system, Ultrasil pertenece a la empresa Ecolab, Versene es producto de Dow chemical; A-20, A-40 y E-70 son productos de Iberlact.

Al-Amoudi y Lovitt recogen una tabla concentraciones de los compuestos de limpieza de varias casas comerciales (Al-Amoudi y Lovitt, 2007).

5.3.3 Investigación en tratamientos de limpieza no convencional

Los productos comerciales de limpieza son fórmulas que contienen una mezcla de sustancias alcalinas, ácidos, quelantes, surfactantes y enzimas. Debido a los intereses empresariales la composición exacta de los agentes de limpieza, así como de los materiales y propiedades características de las membranas es desconocida (Porcelli et al., 2010). Muchas investigaciones se realizan en base a prueba y error (Trägårdh, 1989) y es difícil encontrar una metodología desarrollada para la limpieza de los distintos tipos de membranas (Chen et al., 2003).

Es por ello que las investigaciones en el ámbito de la limpieza de la superficie de las membranas deterioradas están enfocadas en tres grandes bloques: la mejora de tratamientos físicos, optimización de procesos químicos y la combinación de distintos tratamientos tanto físicos como químicos.

5.3.3.1 Limpieza física

Los agentes químicos de limpieza no solo perjudican la selectividad de la membrana sino que acortan su vida útil, producen una corriente de concentrado contaminada y exigen un consumo energético y el paro momentáneo del sistema que deberá ser considerado dentro de los costes adicionales de la tecnología de membranas (Van der Bruggen et al., 2008). Los tratamientos físicos, generalmente basados en fuerzas mecánicas para la eliminación de contaminantes (Chen et al., 2003), son parte de nuevas propuestas y alternativas que permitan una limpieza sin una alteración química estructural de la superficie de la membrana (Mí y Elimelech, 2010).

A) SONICACIÓN

El empleo de sonicación es una técnica relativamente joven aunque el empleo de ultrasonidos haya sido ampliamente utilizado en las autopsias de membranas para la eliminación de depósitos sobre su superficie (Lim y Bai, 2003). La sonicación es efectiva si se alcanza la energía suficiente para provocar la ruptura de los enlaces entre las sustancias que componen el ensuciamiento y la superficie de la membrana (Mallevalle et al., 1996). Lim y Bai en la Universidad Nacional de Singapur investigaron la viabilidad del empleo de diferentes tiempos de sonicación como método de limpieza de membranas de fibra hueca usadas en microfiltración para el tratamiento de fangos activados de agua residual en un birreactor. La efectividad de la eliminación de la biocapa fue dependiente a la intensidad del ultrasonido empleada, la frecuencia de limpieza y la distancia al transductor de ultrasonido (Lim y Bai, 2003). Sin embargo, la sonicación se evidencia como una técnica de limpieza no efectiva para todos los tipos de ensuciamientos, especialmente para la eliminación de compuestos localizados en el interior de los poros. No obstante, aconsejan su uso para ensuciamientos causados

principalmente por formación de torta o combinado con otro tipo de técnicas de limpieza.

C) BURBUJEO DE AIRE

Zhang y colaboradores revelaron en 2009 que el empleo de gas revolucionará las técnicas de limpieza de membranas ya que las burbujas aumentan globalmente la turbulencia y la fuerza de ruptura entre el ensuciamiento y la superficie de la membrana (Zhang et al., 2009). Existen algunos ejemplos anteriores a esta publicación que evidencian el uso de burbujas de aire como método complementario para mejorar la eficiencia de los procesos de limpieza (Cui et al., 2003). Serra y otros investigadores, evaluaron el uso de burbujas de aire para mejorar la eficiencia en el retrolavado en membranas de fibra hueca. La eficacia del desprendimiento de la capa de la torta formada en la filtración frontal de suspensiones de la bentonita se mejoró en gran medida por burbujeo de aire en el lado de la alimentación, lo que llevó a una reducción del 70% en tiempo de lavado. El flujo de aire óptimo resultó ser función de la densidad de embalaje y el diámetro del módulo (Serra et al. 1999). Existen también experiencias en sistemas de membranas tubulares de ultrafiltración empleadas con flujo frontal para el tratamiento de una corriente con elevada turbidez. La técnica *airflush* supone una intermitencia de enjuagues de dos fases (líquido-gas) a través del tubo para disgregar y eliminar la torta. Se obtuvieron mejores resultados de limpieza que el tratamiento con una sola fase (líquido) (Verbeck et al., 2001).

D) FILTRACIÓN DE FLUJO VARIABLE

Cada vez que se restablece una nueva filtración tras una operación de retrolavado se genera una nueva capa de depósitos cuya estructura depende de las condiciones hidrodinámicas cercanas a la membrana (Drews, A., 2010).

Con objeto de proteger la membrana de las partículas finas, coloides o polímeros a través de los cuales se aumenta notablemente la resistencia hidráulica, Wu y colaboradores proponen un modo nuevo de filtración con un flujo elevado instantáneo ($60 \text{ L/m}^2 \text{ h}$) durante un corto tiempo (1-2 min) seguido de un flujo bajo. Su objetivo es favorecer la creación de una biocapa con partículas gruesas (ensuciamiento reversible) minimizando con ello la deposición de las partículas finas que son causantes de gran parte del ensuciamiento irreversible (Wu et al., 2008). Esta técnica fue empleada para biorreactores de membrana. Susanto y otros llegaron a conclusiones similares en su análisis de adsorción de polímeros sobre membranas de ultrafiltración. Estos advierten que flujos demasiado bajos favorecen la formación de capas de ensuciamiento resistentes formadas por componentes pequeños (Susanto et al. 2008).

5.3.3.2 Limpieza química

A) LIMPIEZA QUÍMICA

A pesar de que compuestos básicos (NaOH), ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃), agentes quelantes (EDTA) y surfactantes aniónicos (SDS) son comúnmente empleados en los productos industriales (Tabla 3) no los eximen de ser estudiados con objeto de comprender los mecanismos de limpieza que permitan optimizar los tratamiento comerciales.

Madaeni y Samieirad estudiaron el ensuciamiento orgánico e inorgánico provocado por el tratamiento de aguas residuales con membranas de ósmosis inversa. Este principalmente tuvo lugar mediante la formación de torta en la superficie de la membrana. El proceso de limpieza llevado a cabo fue a través de compuestos convencionales, controlando factores físicos tales como la velocidad, la temperatura y el tiempo de limpieza. El uso de NaOH, y SDS seguido de HCl, produjo una alta regeneración de la membrana (Madaeni y Samieirad, 2010). En la Universidad de Yale (EE.UU.) han concluido recientemente un estudio sobre el impacto de de dichos productos junto con una solución salina concentrada (NaCl), el pH, el tiempo de contacto y la eficiencia del procesos de limpieza sobre membranas de ósmosis inversa deterioradas por ensuciamiento orgánico. Del estudio se ha concluido que el empleo exclusivo de NaOH no es suficiente para regenerar la membrana de los complejos formados entre la materia orgánica y el calcio. Sin embargo, el empleo de EDTA, SDS y NaCl son efectivos si se acompañan con largos tiempos de contacto y pH altamente básicos (Ang et al., 2011).

B) LIMPIEZA DE BIOENSUCIAMIENTO

Más allá de eliminar la biocapa se puede optimizar la limpieza si se disminuye la resistencia hidráulica y se aumenta la permeabilidad de la membrana (Flemming et al., 1997). Existen procesos que se basan en aumentar la permeabilidad de la membrana sin eliminar la biocapa para facilitar la interacción con los biocidas, como la aplicación de un campo eléctrico sobre la superficie de la membrana. Es el caso del gel de agarosa, filtros bacterianos o tortas de lodos (Mallevialle et al., 1996). Flemming y colaboradores estudiaron cómo ciertos agentes químicos (detergentes) podían ser usados para modificar las propiedades de las sustancias poliméricas extracelulares e incrementar la permeabilidad de la biopelícula (Flemming et al. 1992). Recientemente Xu y Liu han estudiado el efecto de d-tyrosina sobre el bioensuciamiento sobre membranas de nylon de microfiltración obteniendo resultados prometedores que advierten del potencial de los aminoácidos como productos de control y limpieza del bioensuciamiento. Observaron que la d-tryosinna inhibe la producción de compuestos extracelulares de los microorganismos alojados sobre la superficie de la membrana, reduce el anclaje de más colonias y promueve la eliminación de la biocapa (Xu y Liu, 2011).

C) LIMPIEZA QUÍMICA CON COMPUESTOS ALTERNATIVOS

La energía eléctrica, la mano de obra y los agentes químicos constituyen cerca del 87% del coste total de procesos de ósmosis inversa (Lee et al. 2011). El desarrollo de materiales, agentes de limpieza de precio reducido y el empleo de energía alternativa podrían ayudar a que la tecnología de membranas sea viable en zonas vulnerables a la escasez de agua, sin acceso a estructuras de distribución y saneamiento, ni grandes medios económicos que puedan costear la actual tecnología.

El diseño y aplicación de plantas autónomas y portátiles de filtración mediante membranas (UF, NF y OI) que emplean energía solar para satisfacer la demanda energética de sistema, ya es un hecho (De Munari et al., 2009). Estos equipos permite alcanzar un agua de calidad apta para consumo humano y continúan despertando interés entre la comunidad científica (Blanco et al., 2009). Sin embargo, a día de hoy no se han descubierto agentes de limpieza eficientes, de bajo coste y fácilmente gestionables que faciliten el aprovechamiento de esta tecnología y garantice la sostenibilidad de las plantas implantadas en países sin recursos. Por tanto, la investigación en una nueva gama de productos químicos alternativos a los convencionales será necesaria y es planteada como un reto por investigadores que apuestan por esta tecnología (Schäfer et al., 2005).

5.3.3.3 Combinación de distintas técnicas

La combinación de métodos parece ser el procedimiento más efectivo para la limpieza de membranas (Sánchez et al., 2009). Lim y Bai evaluaron la eficiencia de la limpieza de membranas mediante métodos individuales como DI water backwashing, sonicación, tratamiento químico o una combinación de distintos métodos (limpieza química seguida de una sonicación y tras este un retrolavado) (Lim y Bai, 2003). En la experiencia de Lim y Bai (Lim y Bai, 2003) se logró una recuperación del flujo del permeado hasta un 95,7% frente a un 24,7%, 60,8% y 76,8% conseguido de forma individual mediante retrolavado, sonicación y tratamiento químico respectivamente, en membranas de microfiltración deterioradas por bioensuciamiento. El empleo de reactivos químicos interfiere en la fuerza de adhesión de los enlaces entre la biopelícula y la superficie y poros de la membrana. La sonicación fragmenta y arranca la biopelícula y la recirculación de agua desionizada (retrolavado) mejora la eliminación de la torta en la superficie. (Lim y Bai, 2003). En las imágenes de SEM (Figura 7) se puede ver como quedó la superficie de la membrana después de ser sometida con los distintos tratamientos. También se han realizado estudios similares que tratan de optimizar la eficiencia de estos métodos para la eliminación de materia orgánica procedente del tratamiento de leche en membranas de ultrafiltración industriales, concluyendo que bajas frecuencias de ultrasonidos combinadas con agentes quelantes (EDTA) a pH básicos (11) puede ser una solución efectiva

(Maskooki, 2010).

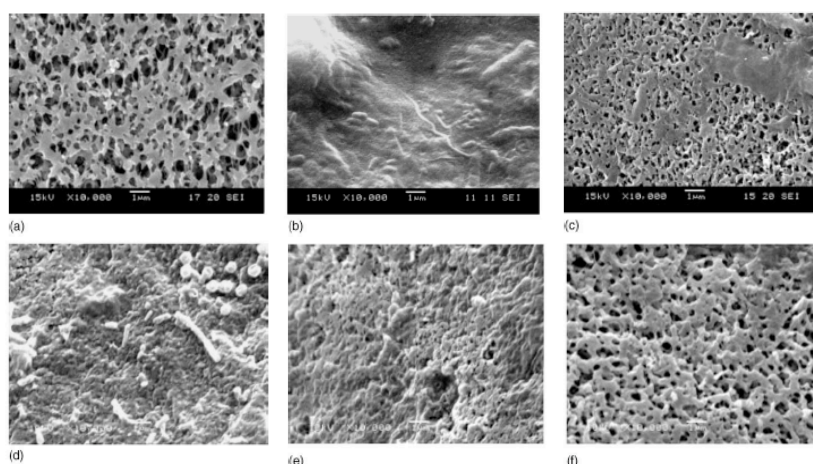


Figura 7: Imágenes SEM de una membrana de microfiltración sin usar (a), la misma sucia (b) y tras la limpieza a través de: c) sonicación, d) agentes químicos, e) retrolavado con agua deionizada, f) combinación de tratamientos. Fuente: Lim y Bai, 2003.

Mi y Elimelech estudiaron la efectividad de eliminación de alginato en membranas de poliamida de ósmosis inversa a escala de laboratorio, aplicando un flujo tangencial de distintas soluciones: agua desionizada, agua desionizada con cloruro sódico, agua desionizada con burbujas de aire. El tratamiento más efectivo fue el flujo a 21 cm/s de agua desionizada con burbujas de aire, pues bastaron 5 minutos de aplicación para obtener idénticos resultados que los observados en las otras técnicas (8,5 cm/s de NaCl 50mM durante 24 horas, 21 cm/s de NaCl 50 mM durante 15 minutos y 21 cm/s de agua desionizada durante 15 minutos) (Mi y Elimelech, 2010). Tras la evaluación de 5 tratamientos físicos aplicados sobre membranas planas de microfiltración, la combinación de retrolavados y burbujeo de gases fue el tratamiento que mejores resultados ofreció para la limpieza del ensuciamiento causado por una levadura comercial, llegando a recuperar hasta un 80% el flujo permeado de la membrana (Qaisrani y Samhaber, 2011).

5.4. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE MEMBRANAS

5.4.1 Concepto

La modificación de la superficie de las membranas es potencialmente la solución más sostenible para mejorar sus características intrínsecas (Van der Bruggen et al., 2008). La mayoría de los estudios de modificación se centran en mejorar la técnica de filtración sin provocar notables cambios estructurales (Van der Bruggen et al., 2008, Lee et al., 2011). Así, es fácil encontrar bibliografía relacionada con la mejorar las características hidrofílicas de la superficie selectiva con el fin de aumentar la permeabilidad del flujo de agua y la resistencia al ensuciamiento (Louie et al., 2006; Li-Jun et al., 2009; Van Wagner et al., 2011). Sin embargo,

también existen trabajos que tienen por objeto aumentar la eficiencia de los procesos de limpieza (Yu et al., 2011), favorecer la resistencia a compuestos clorados (Kwon, 2005; Tang et al., 2007), el aumento del tamaño de la estructura porosa (Santoso et al., 2003; Albercht et al., 2007) y la incorporación de características biocidas (Kwak et al., 2001; Kim et al., 2003, Wei et al., 2010).

Existen varias técnicas para la modificación de membranas tales como radiación, métodos con ozono, inducción térmica, redox, polimerización radical, y polimerización por plasma inducido (Lee et al., 2011). En este documento solamente se describirán casos de modificación de la superficie activa de membranas a través de procesos de polimerización. Esencialmente, la modificación de la superficie del polímero que constituye la superficie activa de la membrana de filtración mediante polimerización, consiste en aprovechar la reactividad de grupos que la constituyen (amino y carboxílicos en el caso de la poliamida) para anclar polímeros hidrofílicos que mejoran las características de la membrana (Wei et al., 2010-b). Sin embargo, en muchos casos se ha detectado que los agentes modificadores cubren bastante la superficie e incluso se insertan en los poros (reduciendo su tamaño), provocando un efecto negativo importante: la reducción del flujo permeado del agua (Li-Jun et al., 2009; McCloskey et al., 2010; Wu et al., 2010; Meng et al., 2011; Van Wagner et al., 2011).

En la Figura 8 se puede observar la estructura química de la poliamida después de su polimerización con 3-alil-5,5-dimetilhidantoin (ADMH) (Wei et al., 2010-b). Las circunferencias con líneas punteadas indican los posibles sitios activos hidrofílicos para nuevas interacciones.

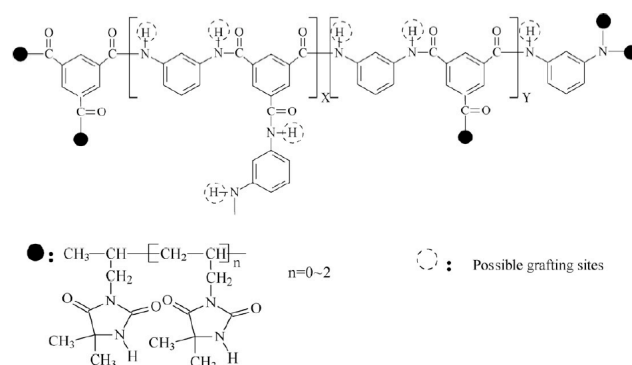


Figura 8. Posible esquema de la estructura química de la poliamida aromática después de la polimerización con ADMH. Fuente: Wei et al., 2010-b.

Como se ha comentado con anterioridad, la tecnología de las membranas está muy consolidada en el mercado y por ello la posibilidad de introducir cambios que mejoren sus propiedades características así como la eficacia de los procesos de filtración, requieren una larga trayectoria de investigación. En este sentido, se presentan algunas de las líneas actuales

relacionadas con la modificación de la superficie activa de membranas de filtración, principalmente de membranas de ósmosis inversa modificadas a través de procesos de polimerización. Dicha información queda resumida en la Tabla 4.

5.4.2 Modificación de la superficie de la membrana para mejorar la resistencia al ensuciamiento.

Mu y Zhao en 2009 presentaron un exitoso trabajo donde consiguieron aumentar la hidrofiliadad de una membrana de PES (Polietersulfona) de microfiltración mediante la modificación de su superficie de a través de un proceso sencillo de *crosslinking* por inducción térmica de dos monómeros: polietilenglicol diacrilato (PEDGA) como principal agente modificador y trimetilolpropano trimetilacrilato (TMPTMA) que aceleraba la reacción. La membrana se introdujo completamente en una solución mezcla de ambos polímeros durante 30 minutos para que los poros de la polietersulfona absorbieran el PEDGA. Tras ese tiempo se trasladó la membrana a una cámara de aire a 70°C, temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de *crosslinking*, formando una capa hidrofílica de PEDGA que aumenta el peso de la membrana. Cuanto mayor peso presente la membrana por la incorporación de polímero, mejor habrá sido la absorción y más gruesa será la capa de PEGDA. Se detectó que es importante mantener un equilibrio entre la concentración de monómero y el tamaño de nuevo poro que se quiera obtener, pues al aumentar la masa de PEGDA disminuye tanto el tamaño como el número de poros de la membrana lo cual afectará directamente al flujo del permeado. Por otra parte, la cantidad de monómero afecta a las condiciones de antiensuciamiento, siendo mayores cuanto mayor cantidad de monómero sea incluida en la membrana (Li-Jun et al., 2009).

El método de la síntesis de dendrímeros, polímeros que poseen una arquitectura tridimensional hiperramificada y nanoestructurada, se presenta como una técnica emergente para reducir el ensuciamiento de la superficie de membranas. La síntesis de estos polímeros puede ser controlada con precisión lo que confiere a los mismos propiedades únicas dependiendo del tipo de núcleo, grupos funcionales, tamaño, número y longitud de las ramas. Sarkar y colaboradores han estudiado recientemente el anclaje de poliamidoamina y poliamidoamina polietilenglicol. Como resultados obtuvieron la reducción del ángulo de contacto de la superficie de la membrana sin afectar al rechazo de sales aunque se redujo suavemente el flujo de permeado (Sarkar et al.,

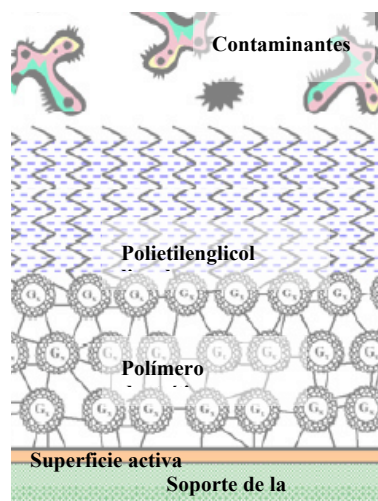


Figura 9. Esquema de una membrana modificada con polímeros dendrímeros. Adaptación de Sarkar et al., 2010.

2010). Un esquema del producto final de la modificación se presenta en la Figura 9. Se observa la membrana (soporte y superficie activa) y sobre ella un baño de polímero dentrítico altamente hidrofílico al que se anclan ramas lineales de polietilenglicol. Esta representación no está a escala, siendo el grosor añadido a la superficie activa de la membrana menor del 5% del sustrato de la membrana.

El empleo de nuevos polímeros como la polidopamina (PDOPA) también se ha utilizado como agente modificador de superficies de membranas de filtración. McCloskey y colaboradores, publicaron en 2010 un trabajo basado en la modificación de membranas de poliamida (ósmosis inversa), polisulfona (ultrafiltración) y fluoruro de polivinilideno (microfiltración) a través de reacciones de polimerización entre estos compuestos y copolímeros de polidopamina y polietilenglicol con grupos amino terminales. Obtuvieron que a pesar del aumento de hidrofiliadad de la superficie de las membranas, el flujo de permeado se vio disminuido tanto más cuanto menor es el tamaño de poro, detectando la mayor reducción en membranas densas de osmosis inversa (McCloskey et al., 2010).

Recientemente Van Wagner y colaboradores han experimentado con monómeros comerciales de polietilenglicoldiglicidileter (PEGDE) con el fin mejorar la resistencia al ensuciamiento de surfactantes cargados; SDS (Dodecil sulfato de sodio), DTAB (dodeciltrimetilamonio de bromo) y emulsiones de n-decano, en membranas comerciales de poliamida de ósmosis inversa y nanofiltración. En este caso se puso en contacto solamente la superficie activa de poliamida con una solución de PEGDE y agua mQ a 40°C evitando el contacto con el soporte poroso a fin de evitar la retención de PEGDE (tanto adsorbido como absorbido). Pasados 10 minutos la membrana fue lavada con una disolución de agua mQ e isopropanol al 25% y finalmente solo con agua pura. Tras la modificación de la superficie de la membrana el flujo del permeado disminuyó pero se mejoró el rechazo de sales (NaCl) y la resistencia al ensuciamiento de las sustancias anteriormente citadas. En parte esta resistencia es atribuida a los impedimentos estéricos generados por las moléculas de PEGDE enlazadas en la poliamida que mantienen a los componentes de la disolución a tratar afines a la superficie de la membrana más alejados que en la membrana sin modificar (Van Wagner et al., 2011).

5.4.3 Modificación del soporte de la membrana para mejorar el flujo de permeado.

Las membranas comerciales de TFC (Thin Film Composite) empleadas en osmosis inversa son altamente selectivas y permeables (Cadotte et al., 1980; Petersen, 1993). Sin embargo, presentan cierta resistencia al flujo del agua ocasionados por la polisulfona y el poliéster no tejido sobre los que se soportan (ver capítulo 5.1). Ante esta evidencia, el equipo de

Benny D. Freeman estudió la modificación del soporte de polisulfona de una membrana comercial de ósmosis inversa (TFC) mediante un baño por inmersión en una solución de polidopamina (PDA). A diferencia de los casos explicados anteriormente, se tomó una superficie de la membrana comercial y se eliminó el poliéster no tejido. Se sometió solamente a la polidopamina la cara del soporte que no está cubierta del material selectivo (poliamida). El esquema de preparación y modificación del soporte de polisulfona se muestra en la Figura 10. Los resultados fueron prometedores pues al contrario que en la mayoría de las modificaciones de las superficie de membranas revisadas en el presente trabajo, este equipo ha conseguido además de aumentar la hidrofiliidad de la superficie, incrementar entre 8 y 15 veces el flujo específico bajo condiciones de análisis comparables con membranas no modificadas, sin que con ello se alterara la selectividad de la membrana (Arena et al., 2011).

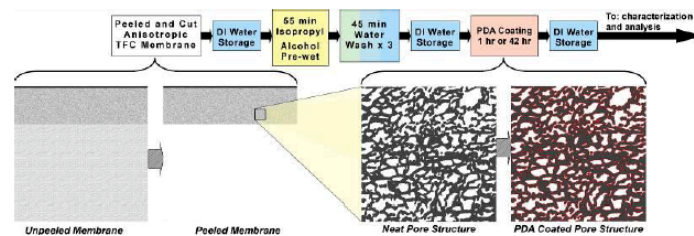


Figura 10: Esquema de preparación y modificación por baño selectivo de PDA de una membrana comercial de ósmosis inversa. Fuente Arena et al., 2011.

El éxito de estos resultados se atribuye a que la hidrofiliidad del soporte de la membrana es crítico para el flujo de agua durante la ósmosis. Aumentando las características hidrofílicas del soporte, el transporte de agua desde la capa de poliamida es más favorable quizá porque encuentre menos superficie de resistencia energética que normalmente está asociada al soporte de polisulfona no modificado y por tanto sea posible acceder a los poros de la capa del soporte que previamente eran inaccesibles. Como consecuencia se obtiene un aumento del flujo del agua en contacto con la membrana. Sin embargo, se observó un caso contrario cuando se modificó uno de los soportes estudiados (SW30-XLE), donde la inserción de PDA en la polisulfona probablemente modificó en la estructura de los poros del soporte aumentando la tortuosidad o afectando su interconexión. En este caso, se redujo el flujo de permeado (Arena et al., 2011).

5.4.4 Modificación de la superficie de la membrana para conferir resistencia a la clorina y capacidad biocida.

Una práctica habitual para prevenir el ensuciamiento en las membranas es tratar el influente con clorina durante la etapa de pretratamiento (Baker y Dudley, 1998). Con el fin de evitar el deterioro de las membranas de poliamida, Wei y colaboradores, consiguieron por

primera vez conferir a este tipo de membranas de ósmosis inversa características biocidas y resistencia a la clorina de forma simultánea a través de polimerización con compuestos derivados del hidantoin 3-monometilol-5,5-dimetilhidantoin (MDMH) (Wang et al., 2009; Wei et al., 2010-a). Recientemente han desarrollado un nuevo método para la modificación de membranas de ósmosis inversa comerciales. Este método consiste en una polimerización a través de radicales libres entre la poliamida de la membrana 3-alil-5,5-dimetilhidantoin (ADMH), usando 2,2'-azobis(isobutiramidina). Como resultado se obtuvo un aumento de hidrofiliidad y flujo de agua pero una disminución de la carga de la superficie de la membrana y del rechazo. Cuando la membrana es expuesta a la clorina, el ADMH sufre el ataque del cloro, dejando exentas a las cadenas aromáticas de poliamida de una clorinación y por tanto confiriendo a la membrana una mayor resistencia ante su exposición a la clorina. Así, se considera que los grupos de ADMH clorinados adquieren características biocidas (Wei et al., 2010-b).

5.4.5 Modificación de la superficie de la membrana para aumentar el tamaño de poro.

Como se comentó en el capítulo anterior (5.3), la limpieza de las membranas es una técnica habitual realizada cuando las membranas pierden entorno al 15% de flujo de permeado, aumenta diferencia de presión o disminuye la calidad del agua tratada (Sánchez et al., 2009) Sin embargo, todavía no existe una solución para las membranas que están absolutamente deterioradas y cuyo destino es el vertedero (Van der Bruggen et al., 2008).

Un caso particular y muy interesante de la modificación de la superficie de las membranas es aquel que tiene por objeto aumentar el tamaño de poro medio de la misma con el fin de otorgar un uso diferente al ya empleado. Investigaciones han mostrado que dependiendo de la naturaleza de la sustancia de modificación, del tiempo y tipo de tratamiento, los poros del sistema de la capa activa pueden ser parcialmente abiertos durante la funcionalización de la superficie de la membrana. Así, las membranas de menor tamaño de poro y porosidad simétrica requieren mayor intensidad de tratamiento mientras que las membranas asimétricas y de mayor tamaño de poro son más fácil de modificar. Esto implica que es posible transformar una membrana de ultrafiltración a microfiltración de un modo sencillo convirtiéndose en candidatas apropiadas para una reutilización a corto plazo como membrana de bajo coste (Santoso et al., 2003).

Esta teoría ha sido desarrollada en membranas de ultrafiltración de poliimida por un grupo de investigadores del Instituto de química y de Centro de Investigación Geesthacht GMBH (GKSS) de Teltow (Alemania) y la Universidad Técnica de Berlín (Alemania), quienes

han estudiado este proceso de apertura de poros en una membrana de ultrafiltración de poliimida usando varios modificadores con alto contenido de nitrógeno amínico a través de un tratamiento corto a la membrana que consiste en la inmersión de la membrana en un reactor batch a 90°C en una solución con 4% (peso) de un agente modificador y 96% (peso) de agua desionizada (Santoso et al., 2003). Se realizaron ensayos de permeabilidad en celdas de ultrafiltración y se observó la morfología a través de imágenes SEM además de calcular el tamaño de poro con los equipos porosímetro tipo 500PSI de la casa americana Porous Material Inc. y Porosímetro II de la casa inglesa Beckman & Coulter. La mayor apertura de poro se obtuvo al emplear aminas alifáticas de bajo peso molecular (DETA, MAPA) y etanolaminas (2-eaminoetanol), observándose tamaños de poro característicos de las membranas de microfiltración. Además, como se observa en la Figura 11, la modificación fue dependiente al tiempo de interacción entre el agente modificador y la membrana (Santoso et al., 2003).

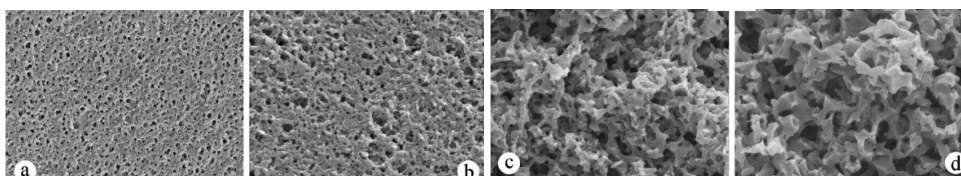


Figura 11. Imagen SEM de la superficie de una membrana de poliimida empleada en ultrafiltración expuesta a diferentes tiempos a una solución de agua desionizada con 4% en peso de DETA. a) Sin tratamiento, b) 30 min., c) 75 min., d) 90 min. Fuente: Santoso et al., 2003.

El mecanismo del proceso se basan en reacciones de sustitución nucleófilas de grupos amino que atacan al carbono funcional activo (C*) de los grupos electrofilicos de la imida. Este ataque depende fuertemente de las interacciones estéricas que presente el agente de modificación. Como resultado, el anillo del polímero principal se abre generando 2 grupos amida. Tras ello, Santoso y colaboradores proponen dos rutas posibles de degradación del polímero principal; por una lado la hidrólisis de la amida provocada por un exceso de grupos amina del agente modificador y por otro, una transaminación (Figura 12) (Santoso et al., 2003). Tras el éxito de esta investigación, en 2007 este equipo publicó un nuevo avance de la técnica del aumento del tamaño de poros que incluye una mayor funcionalización de la membrana con grupos amina (Albercht et al., 2007). En este caso, emplearon membranas de polieterimida. La técnica consistió en dos pasos. La primera etapa estaba basada en la apertura de poros a través de la inmersión de la superficie activa de la membrana en una solución de 4% en peso de dietilentriamina (DETA), la amina alifática con la que mejores resultados obtuvieron en investigaciones anteriores (Santoso et al., 2003). En la segunda etapa, se sugiere hacer reaccionar los grupos funcionales imida de la membrana con una poliamida con el fin de aumentar su contenido en grupos amina que confieren una mayor hidrofiliidad y resistencia al ensuciamiento orgánico. Sin embargo, esta última etapa dependiendo de la morfología de la

estructura porosa de la membrana provocó la reducción del tamaño de los poros y su permeabilidad. Así, en la tipología de esponja, una segunda funcionalización reduce dichos parámetros en mayor medida que en la tipología macrohuecos.

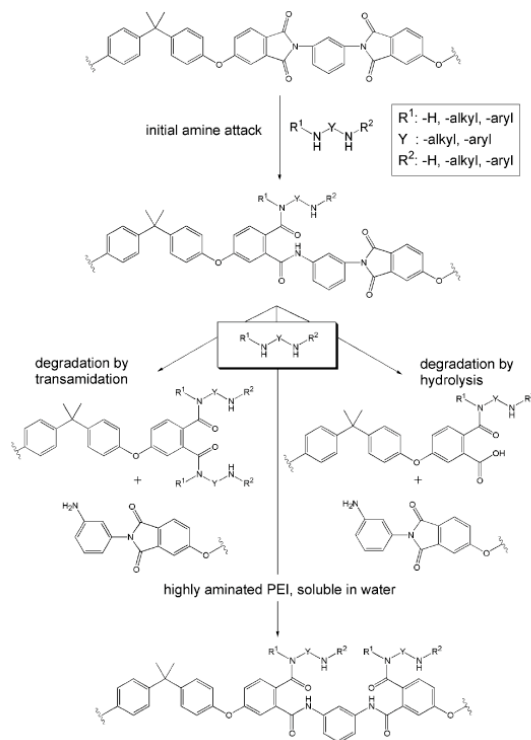


Figura 12. Hipótesis del mecanismo de reacción (funcionalización y degradación) que conlleva una apertura del poro de la membrana de Poliimida. Fuente: Santoso et al., 2003.

Más recientemente, Chinpa y colaboradores (Chinpa et al., 2010) modificaron la superficie de una membrana asimétrica de ultrafiltración compuesta por polieterimida (PEI) a través de la interacción con compuestos de polietilenglicol en un reactor batch a 88°C y durante diferentes tiempos de reacción (0.5, 1.3 y 5 horas). En ambiente acuoso agresivo, hicieron interactuar la membrana con un copolímero de óxido de polipropileno y óxido de polietileno con grupos terminales funcionales amino (PEG-amina). El objeto de este trabajo fue aumentar la hidrofiliadad de la membrana de poliimida a través de la interacción sus grupos electrofílicos mediante reacciones de aminación (Albercht et al., 2003; Santoso et al., 2003; Albercht et al., 2007) dando lugar grupos amida y otros enlaces covalentes con dichos grupos aminados (PEG-amina). Se observó que bastaba emplear un 2% en peso de PEG-amina y más de 3 horas para obtener resultados satisfactorios en la modificación teniendo evidencia de que altas concentraciones (10% en peso) aumentaban el tamaño de poro. Así se constató que la concentración de compuestos de polietilenglicol aminados es un parámetro significativo del control de la morfología de la membrana a modificar.

Cabe destacar que durante la revisión bibliográfica no se han encontrado casos de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa en las que se emplee este tipo de técnicas u otras que permitan aumentar el tamaño de poro de la membrana selectiva. Sin embargo, existe un estudio realizado por investigadores españoles de la Universidad de las Palmas de Gran Canaria que, basándose en el concepto de la reutilización, eliminan la capa activa de membranas comerciales de ósmosis inversa usadas de 3 a 5 años en procesos de desalación, mediante ataque químico con soluciones oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico, ácido sulfúrico, hidróxido sódico y permanganato de potasio, a distintas concentraciones y con diferente procedimiento experimental: inmersión de la membrana en un baño con la solución oxidante o recirculación de la misma en la planta piloto (Rodríguez et al., 2002). Tras la identificación del agente oxidante que presentó mejor efectividad de eliminación de la capa selectiva (permanganato de potasio), se inició un estudio en una planta piloto cuyo objetivo era reutilizar las membranas comerciales modificadas químicamente, pero manteniendo intacta su estructura física, en el tratamiento terciario de agua residual. Al eliminar la capa activa, la membrana adquiere característica porosas típicas de la microfiltración que posibilita el empleo de la misma a menores presiones que las requeridas en procesos de ósmosis inversa y, aunque se reduce la capacidad de rechazo en sales, permite obtener buenos resultados en la eliminación de sólidos en suspensión (Veza y Rodríguez-González, 2003). Uno de los problemas detectados fue que al trabajar con el soporte de la membrana, normalmente de características hidrofóbicas, se prevé un rápido ensuciamiento orgánico de las membranas modificadas. Para remediar esto, el equipo de investigación realizó procesos continuos de limpieza: Flushing y limpieza química con detergentes alcalinos (Veza y Rodríguez-González, 2003).

Tabla 4. Referencias de algunos monómeros hidrofílicos utilizados para la modificación de membranas de filtración.

Monómeros Hidrofílicos	Características	Referencia bibliográfica
<p>Aminas alifáticas: DETA, MAPA</p> <p>2-aminoetanol (AEOH)</p> <p>Dietilenetriamina (DETA)</p> <p>Óxido de polipropileno y óxido de polietileno con grupos amino terminales</p>	<p><u>Modificación de la superficie para aumentar su tamaño de poro</u></p> <p>Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de poliimida.</p> <p>Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de poliimida.</p> <p>Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de polieterimida.</p> <p>Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de poliimida a través de la interacción sus grupos electrofílicos mediante reacciones de aminación. Concentración de PEG-amina es un parámetro significativo del control de la morfología de la membrana a modificar.</p>	<p>Santoso et al., 2003</p> <p>Santoso et al., 2003</p> <p>Albercht et al., 2007</p> <p>Chinpa eta al., 2010</p>
<p>Poli(etil)enimina (PEI)</p> <p>Poliéter-poliamida</p> <p>Poli(amido)amina polietilenglicol (PAMAM-PEG)</p> <p>Poli(etil)englicol diglicidil éter (PEGDE)</p> <p>Poli(etil)englicol diacrilato (PEDGA)</p> <p>Poli(2-(N,N dimetilamino) etilmetacrilato) (PDMAEMA), Poli(2-oligo(etilenglicol) monometil éter metacrilato) (POEGMA) y Poli(2-hidroxyetil metacrilato) (HEMA)</p> <p>Ácido acrílico (Aac)</p>	<p><u>Modificación de la superficie para aumentar la resistencia al ensuciamiento</u></p> <p>Aumenta la hidrofiliidad de la membrana de poliamida, aumenta la resistencia a ensuciamiento a contaminantes catiónicos.</p> <p>Copolímero usado para disminuir hacer la rugosidad y aumenta la neutralidad e hidrofiliidad de la membrana de poliamida. Aumenta la resistencia al ensuciamiento de emulsiones aceite/agua.</p> <p>La impregnación del PAMAM-PEG puede regular la hidrofiliidad de la poliamida de membranas de ósmosis inversa, reduce el ángulo de contacto de la superficie de la membrana sin afectar al rechazo de sales pero reduce 20% el flujo de permeado.</p> <p>Monómero principal. Mejorar la resistencia al ensuciamiento de surfactantes cargados (Dodecilsulfato de sodio, dodeciltrimetilamonio de bromo) y emulsiones de n-decano con estos surfactantes en membranas comerciales de poliamida de ósmosis inversa (XLE) y nanofiltración (NF90).</p> <p>Monómero principal. Proceso de crosslinking por inducción térmica. Emplean monómero de trimetilptopano trimetilacrilato (TMPTMA) acelera la reacción de crosslinking. Aumenta la hidrofiliidad de la membrana de polietersulfona por absorción de grupos de polietilenglicol diacrilato.</p> <p>Monómero de AGET ATRP. Copolimerización por radicales sobre membrana de difluoruro de polivinilideno (PVDF). Aumenta la hidrofiliidad y disminuye la rugosidad. Disminuye el tamaño de poro.</p> <p>Disminuyen el flujo de permeado de sales NaCl, Na₂SO₄ bajo condiciones alcalinas y MgCl₂ en condiciones ácidas. Aumenta la resistencia al ensuciamiento de proteínas (BSA) y facilita la limpieza de la membrana</p>	<p>Zhou et al., 2009</p> <p>Louie et al., 2006</p> <p>Sarkar et al., 2010</p> <p>Van Wagner et al., 2011</p> <p>Li-Jun et al., 2009</p> <p>Meng et al., 2011</p> <p>Yu et al., 2011</p>

Tabla 4. Referencias de algunos monómeros hidrofílicos utilizados para la modificación de membranas de filtración.

Monómeros Hidrofílicos	Características	Referencia bibliográfica
3-alil-5.5-dimetilhidantoin (ADMH)	<p><u>Modificación de la superficie para aumentar la resistencia a la clorina</u></p> <p>Polimerización sobre superficie de membranas aromáticas de poliamida (RO) a través de radicales libres que usa como iniciador 2.2'-azobis(isobutiramidina). Aumenta el flujo de agua pero disminuye el rechazo de sales. Resistencia a la Clorina por sacrificio de grupos de ADMH en lugar de cadenas aromáticas de poliamida. Resistencia al ensuciamiento biológico. Los grupos de ADMH clorinados adquieren características biocidas debido a la liberación de radicales libres de cloro.</p>	Wei et al., 2010 b
Poli(N,N-dimetilaminoetil metacrilato)	<p>Polímero resistente a la clorina que cubren los sitios activos de la poliamida dotando a la membrana de resistencia a la clorina residual del agua a tratar.</p>	Kang et al., 2007
Polivinil alcohol (PVA)	<p>Polímero resistente a la clorina que cubren los sitios activos de la poliamida dotando a la membrana de resistencia a la clorina residual del agua a tratar.</p>	Kwon, 2005, Tang et al., 2007
Polidopamida (PDA)	<p><u>Modificación de la superficie para aumentar la resistencia al ensuciamiento</u></p> <p>Nuevo polímero hidrofílico bio-inspired. Modificación del soporte de polisulfona de un TCF de una membrana comercial de poliamida de ósmosis inversa mediante un baño por inmersión en una solución de polidopamida (PDA). Aumenta la hidrofiliidad del soporte y mejoran el flujo de permeado.</p>	Arena et al., 2011

6. CONCLUSIONES

La investigación realizada sobre el ensuciamiento, limpieza y modificación de la superficie de membranas de filtración permite extraer las siguientes conclusiones:

- El ensuciamiento de la superficie de las membranas aun a día de hoy sigue siendo uno de los factores limitantes de la tecnología de membranas, a pesar de los esfuerzos en el control del ensuciamiento y el estudio de nuevos materiales más resistentes, debido a que se trata de un factor irremediable.

- Tanto la limpieza de membranas como la modificación de su superficie activa son campos ampliamente estudiados, sin embargo se encuentra dificultad para tener acceso público a protocolos claros y a mecanismos de limpieza que revelen los procedimientos y composiciones exactas de los productos empleados. Por ello, numerosas investigaciones se centran en la optimización de las condiciones de limpieza y procesos que son usados convencionalmente en la industria.

- No se han descubierto, al menos en esta revisión bibliográfica, agentes de limpieza eficientes, de bajo coste y fácilmente gestionables que faciliten el uso de la tecnología de membranas y garantice la sostenibilidad de las plantas implantadas en comunidades sin recursos. Por tanto, se considera necesaria la investigación en una nueva gama de productos químicos alternativos a los convencionales.

- No existe una solución para las membranas que están absolutamente deterioradas y cuyo destino es el vertedero. Ante el gran consumo membranas de ósmosis inversa a nivel mundial, se propone la investigación sobre la valorización de membranas de ósmosis inversa para su reutilización en procesos de microfiltración y ultrafiltración, que permita establecer un sistema de gestión integral del proceso de reutilización y reciclaje de las membranas usadas y minimizar el impacto ambiental de la tecnología. Se considera imprescindible tener en cuenta que para que las membranas modificadas sean competitivas con el resto, se deberá obtener un flujo similar a sus homólogas (ultrafiltración o microfiltración), selectividad y resistencia al ensuciamiento, de lo contrario no tendrán futuro en el mercado.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Amoudi, A.; Lovitt, R.W. 2007. *Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, Review*. Journal of Membrane Science, 303, 4-28.
- Albrecht, W., Santoso F., Lützow, K., Weigel, Th., Schomäcker, R., Lendlein, A. 2007. *Preparation of aminated microfiltration membranes by degradable functionalization using plain PEI membranes with various morphologies*. Journal of Membrane Science 292, 145-147.
- Albrecht, W.; Seifert, B.; Weigel, T.; Schosssing, M.; Holländer, A.; Groth, T.; Hilke, R. 2003. *Amination of poly(etherimide) membranes using di- and multivalent amines*. Macromolecular Chemistry Physics, 204, 510-521.
- Ang, W-S.; Tiraferri, A.; Chen, K-L.; Elimelech, M. 2011. *Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent*. Journal of Membrane Science 376, 196-206.
- Arena, J.T.; McCloskey, B.; Freeman, B.D.; McCutcheon, J.R. 2011. *Surface modification of thin film composite membrane support layers with polydopamine: Enabling use of reverse osmosis membranes in pressure retarded osmosis*. Journal of Membrane Science, 375, 55-62.
- Bacchin, P.; Aimar, P.; Field, R.W. 2006. *Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications*. Journal of Membrane Science, 281, 42-69.
- Baker, J.S.; Dudley, L.Y. 1998. *Biofouling in membrane Systems, review*. Desalination, 118, 81-90.
- Blanco, J.; García-Rodríguez, L.; Martín-Mateos, I. 2009. *Seawater Desalination by Innovative Solar-Powered Membrane-Thermal Distillation System: MEDESOL project*. Desalination, 246, 567-576.
- Bellona, C.; Drewes, J. 2005. *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, 227-234.
- Bert, J.L.; Fatt, I.; Saraf, D. 1970. *Dynamics of Water Transport in Cellulose Acetate*. The Swelling Phenomenon, 13, 105-119.
- Bolzonella, D.; Fatone, F.; di Fabio, S.; Cecchi, F. 2010. *Application of membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse in the Mediterranean region: Focusing on removal efficiency of non-conventional pollutants*. Journal of Environmental Management, 91 2424-2431.
- Bos, R.; van der Mei, H.C.; Busscher, H.J. 1999. *Physicochemistry of initial microbial adhesive interactions - its mechanisms and methods of study*. FEMS Microbiology Review, 23, 179-230.
- Cadotte, J.E. 1985. *Evaluation of composite reverse osmosis membranes*, in: D.R. Lloyd (Ed.), Materials Science of Synthetic Membranes, American Chemical Society, Washington, DC.
- Cadotte, J.E.; Petersen, R.J.; Larson, R.E.; Erickson, E.E. 1980. *A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane*. Desalination, 32, 25-31.
- Cadotte, J.E.; Rozelle, L.T. 1972. *In situ formed condensation of polymers for reverse osmosis membranes*, OSW PB-Report, No. 927.
- Carey, F.; Sundberg, R. *Advanced Organic Chemistry: Reactions and Synthesis*, 4th ed., Springer, New York, USA, 2000.
- Chen, J.P.; Kim, S.L.; Ting, Y.P. 2003. *Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach*. Journal of Membrane Science 219, 27-45.
- Chesters, S.; 2010. *Recent Innovations to keep membranes clean*. World Water Congress and Exhibition, Montreal 19-24 September. Genesys International Ltd.
- Childress, E.; Elimelech, M. 2000. *Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics*. Environmental Science Technology 34, 3710-3716.

- Chinpa, W.; Quémener, D.; Bèche, E.; Jiratananon, R.; Deratan, E. 2010. *Preparation of poly(etherimide) based ultrafiltration membrane with low fouling property by surface modification with poly(ethylene glycol)*. Journal of Membrane Science, 365, 89–97.
- Cui, Z.F.; Chang, S.; Fane, A.G. 2003. Review. *The use of gas bubbling to enhance membrane processes*. Journal of Membrane Science, 221, 1-35.
- Darton E.G.; Fazell M. 2001. *A statistical review of 150 membrane autopsies*. 62nd Annual International Water Conference, Pittsburgh, October.
- Darton, T.; Annunziata, U.; del Vigo Pisano, F.; Gallego, S. 2004. *Membrane autopsy helps to provide solutions to operational problems*, 167, 239-245.
- De Munari, A.; Capao, D.P.S; Richards, B.S.; Schäfer, A.I. 2009. *Application of solar-powered desalination in a remote town in South Australia*. Desalination 248, 72-82.
- Drews, A. 2010. *Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures*. Journal of Membrane Science, 363, 1-28.
- Drioli, E.; Romano, M. 2001. *Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth Industrial Engineering Chemistry Research*, 40, 1277-1300.
- Edgar, K.J.; Buchanan, C.M.; Debenham, J.S.; Rundquis, P.A.; Seiler, B.D.; Shelton, M.C.; Tindall, D. 2001. *Advances in cellulose ester performance and application*. Progress in Polymer Science, 26, 1605-1688.
- Elimelech, M.; Zhu, X.; Childress, A.E.; Hong, S. 1997. *Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science, 127, 101-109.
- Flemming, H.C.; Schaule, G.; Griebe, T.; Schmitt, J.; Tamachkiarowa, A. 1997. *Biofouling the Achilles hell of membrane processes*. Desalination, 113, 215-225.
- Genesys Internationa AG7 – *Cleaning reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes*. <Accesible en URL: <http://www.genesysro.com/>.
- Goosen, M.F.A.; Sablani, S.; Al-Hinai, H.; Al-Obeidani, S.; Al-Belushi, R.; Jackson, D. 2004. *Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranas: A critical Review*. Separation Science and Technology, 39, 10, 2261-2298.
- Gordon, A. 2006. *Future Outlook for Microfiltration and Ultrafiltration Technology*. The National Water Research Institute. Microfiltration IV. Orange, California USA.
- Hernández, A.; Tejerina, F.; Arribas, J.I.; Martínez, L.; Martínez, F. 1990. *Microfiltración, ultrafiltración y osmosis inversa*. Secretariado de publicaciones de la Universidad de Murcia, Murcia.
- Herzberg, M.; Elimelech, M. 2007. *Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure*. Journal of Membrane Science, 295, 11-20.
- Hong, S.; Elimelech, M. 1997. *Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranas*. Journal of Membrane Science 132,159-181
- Hydranautics Membrane. 2010. *Foulants and Cleaning Procedures for composite polyamide RO Membrane Elements (ESPA, ESNA, CPA, LFC, NANO and SWC)*. Technical Service Bulletin, 1-15.
- Juang, L-C.; Tseng, D-H.; Lin, H-Y. 2006. *Membrane processes for water reuse from the effluent of industrial park wastewater treatment plant: a study on flux and fouling of membrane*. Desalination, 202, 302–309.
- Kabsch-Korbutowicz, M.; Majewska-Nowak, K.; Winnicki, T. 1999. *Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts*. Desalination, 126,179-185.
- Kato, K.; Sano, S.; Ikada, Y. 1995. *Protein adsorption onto ionic surfaces*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 4, 221-230.

- Kim, S.H.; Kwak, S.Y.; Sohn, B.; Park, T.H. 2003. *Design of TiO₂ nanoparticles self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem*. Journal of Membrane Science, 211, 157-165.
- Koltuniewicz, A.B.; Drioli, E. 2008. *Membranes in Clean Technologies: Theory and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania.
- Koros, W.J.; Ma, Y.H.; Shimizu, T. 1996. *Terminology for membranes and membrane processes -IUPAC recommendations*. Journal of Membrane Science 120, 149-159.
- Kumano, A.; Fujiwara, N. 2008. *Cellulose triacetate membranes for reverse osmosis*, in: Advanced Membrane Technology and Applications. Normam, N. Li, W.S. Winston Ho, Matsuura Takeshi (Eds.), John Wiley & Sons, New Jersey, 21-43.
- Kwak, S.Y.; Kim, S.H.; Kim, S.S. 2001. *Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles self-assembled aromatic polyamide thin-film composite (TFC) membrane*. Environmental Science Technology, 35, 2388-2394.
- Kwon, Y.-N. 2005. *Change of surface properties and performance due to chlorination of crosslinked polyamide membranes*, Ph.D. Dissertation, Stanford University.
- Lappin-Scott, H.M.; Costerton, J.W. 1989. *Bacterial biofilms and surface fouling*. Biofouling, 1, 323-342.
- Lattemann, S.; Kennedy, M.D.; Schippers, J.C.; Amy, G. 2010. Global desalination situation, Sustainability Science and Engineering, in: Sustainable Water for the Future: Water Recycling versus Desalination, Escobar, I.; Schäfer, A.I. (Eds.). Elsevier, Chapter 2, 7-39.
- Lau, W.J.; Ismail, A.F.; Misdan, N.; Kassim, M.A. 2011. *A recent progress in thin film composite membrane: A review*. Desalination. doi:10.1016/j.desal.2011.04.004
- Lee, H.; Amy, G.; Cho, J.; Yoon, Y.; Moon, S.H.; Kim, S. 2001. *Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter*. Water Research, 35, 3301-3308.
- Lee, K.P.; Arnot, T.C.; Mattia, D. 2011. *A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential*. Journal of Membrane Science, 370, 1-22.
- Lee, S.; Seng-Ang, W.; Elimelech, M. 2006. *Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse*. Desalination, 187, 313-321.
- Lee, S.; Elimelech, M. 2007. *Salt cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes*. Water Research, 41, 1134-1142.
- Li, H.; Chen, V. 2010. *Membrane fouling and cleaning in food and bioprocessing*. Membrane Technology. Elsevier Ltd, Chapter 10, 214-254.
- Li-Jun, M., Wen-Zhen, Z., 2009. *Hydrophilic modification of polyethersulfone porous membranes via a thermal-induced surface crosslinking approach*. Applied Surface Science, 255 (2009) 7273–7278.
- Lim, A.L.; Bai, R., 2003. *Membrane fouling and Cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater*. Journal Membrane Science, 216, 279-290.
- Liu, H.; Fang, H.H.P. 2005. *Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges*. Journal of Biotechnology, 92, 249–256.
- Loeb, S.; Sourirajan, S. 1963. *Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane*. in: Saline Water Conversion (Ed.), American Chemical Society, Chapter 9, 117-132.
- Loeb, S., Sourirajan, S. 1964. *High flow porous membranes for separating water from saline solutions*, US Patent 3,133,132. Washington, D. C., 1963, 117-132.
- Louie, J.S., Pinnau, I., Ciobanu, I., Ishida, K.P., Ng, A., Reinhard, M. 2006. *Effects of polyether polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science, 280, 762-770.

- Lyko, S.; Wintgens, T.; Al-Halbouni, D.; Baumgarten, S.; Tacke, D.; Drensla, K.; Janot, A.; Dott, W.; Pinnekamp, J.; Melin, T. 2008. *Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor-characterisation of foulants and operational performance*. Journal of Membrane Science, 317, 78-87.
- Madaeni, S.S.; Samieirad, S. 2010. *Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater*. Desalination, 257, 80-86.
- Mallevalle, J., Odendaal, E.; Wisner, P.; Mark, R. 1998. Tratamiento del agua por procesos de membrana. Principios, procesos y aplicaciones. Traducido por Claudio Míguez Gómez, Madrid, McGraw-Hill, 1998.
- Maskooki, A., Mortazavi S.A., Maskooki, A. 2010. *Cleaning of spiralwound ultrafiltration membranes using ultrasound and alkaline solution of EDTA*. Desalination, 264, 63-69.
- McCloskey, B.D., Park, H.B., Ju, H., Rowe, B.W., Miller, D.J., Chun, B.J., Kin, K., Freeman, B.D. 2010. *Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes*. Polymer, 51,15, 3472-3485.
- McCutcheon, J.R.; Elimelech, M. 2006. *Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis*. Journal of Membrane Science 284, 237-247.
- Membrane Technology Guide, 2009. *Federating Membrane Activities in Europe. Final Dissemination Report*. NanoMemPro, France.
- Meng, J-Q.; Chen, C-L.; Huang, L-P.; Du, Q-Y.; Zhang, Y-F. 2011. *Surface modification of PVDF membrane via AGET ATRP directly from the membrane surface*. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.062
- Mi, B.; Elimelech, M., 2010. *Organic of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and Cleaning without Chemicals reagents*. Journal of Membrane Science, 348, 337-345.
- Mickols, W.E. 1998. *Method of Treating Polyamide Membranes to Increase Flux*, Patent Application No. 5755964.
- Mohammadi, T.; Madaeni, SS.; Moghadam, MK. 2003. *Investigation of membrane fouling*. Desalination. 153, 155-60.
- Mulder, M. 1997. *Basic Principles of Membrane Technology*, (2Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Muñoz, H.P. 2010. *Gestión medioambiental de salmueras de desalado de bacalao. Tratamiento mediante tecnología de membranas*, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.
- Nollet, JA. 1752. *Investigations on the Causes for the Ebullition of Liquids*. Paris. Histoire de l'Academie Royale des Sciences, 57-104.
- Nystrom, M.; Ruohomaki, K.; Kaipa, L. 1996. *Humic acid as a fouling agent in filtration*. Desalination, 106, 78-86.
- Ortega, E., Ferrer, Y., Salas, J.J, Aragón, C., Real A. (2010). *Manual para la implantación de sistemas de depuración en pequeñas poblaciones*. Ministerio de Medioambiente, Medio Rural y Marino (1ed.), Madrid, 25-46.
- Ozaki, H.; Li, H. 2002. *Rejection of organic compounds by ultralow pressure reverse osmosis membrane*. Water Research 36, 123-130.
- Peng, K.; C-Arnot, T.; Mattia, D. 2011. *A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potencial*. Journal of Membrane Science 370, 1-22.
- Petersen. R.J. 1993. *Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes*, Journal of Membrane Science,83, 81-150.
- Porcelli, N.; Judd, S. 2010. *Chemical cleaning of potable water membranes: A review*. Separation and Purification Technology, 71, 137-143.
- Qaisrani, T.M.; Samhaber, W.M. 2011. *Impact of gas bubbling and backflushing on fouling control and membrane Cleaning*. Desalination 266, 154-161.

- Rana, D.; Matsuura, T. 2010. *Surface Modifications for Antifouling Membranes*. Chemical Review, 110, 2448-2471.
- Ridgway, H. F.; Flemming, H.C. 1996. *Membrane biofouling*, in: Water Treatment Membrane Processes, McGraw Hill, New York.
- Riedl, K., Girard, B., Lencki, W. 1998. *Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification*. Journal of Membrane Science, 139,155-166.
- Rodríguez, J.J., Jimhez, V., Trujillo, O., Veza, J.M. 2002. *Reuse of reverse osmosis membranas wastewater treatment in advanced*. Desalination 150, 219-225
- Roskill Report, *The Economics of Iodine*, 8th ed., 2002.
- Sahachaiyunta P.; Koo T.; Sheikholeslami, R. *Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membranes*. Desalination, 144, 373-378.
- Sánchez, J.M.; Casañas, A.; Sánchez-Colomer, M.R.; Zarzo, A.J.; Gonzalo, M.; Gallego, S.; Marcó, J.; Benito, B.; Monforte, L.; Urgoiti, N.; Pérez, M.R.; Aznar, R.; Guerrero, L.; Roset, J. 2009. *Guía de Desalación: aspectos técnicos y sanitarios en la producción de agua de consumo humano*. Informes, Estudios e investigación. Ministerio de Sanidad y Política Social. Madrid.
- Santoso, F.; Albrecht, W.; Schroeter, M.; Weigel, Th.; Paul, D.; Schomäcker, R. 2003. *A novel technique for preparation of aminated polyimide membranas with microfiltration characteristics*. Journal of Membrane Science, 223, 171-185.
- Sarkar, A.; Carver, P.I.; Zhang, T.; Merrington, A.; Bruza, K.J.; Rousseau, J.L.; Keinath, S.E.; Dvornic, P.R. 2010. *Dendrimer-based coatings for surface modification of polyamide reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science. 349, 421-428.
- Schäfer, A.I.; Andritsos, N.; Karabelas, A.J.; Hoek, E.M.V.; Schneider, R.; Nyström, M. 2004. *Fouling in Nanofiltration, in: Nanofiltration – Principles and Applications*, Schäfer A.I., Waite T.D., Fane A.G. (Eds). Elsevier, Chapter 20, 169-239.
- Schäfer, A.; Broeckmann, A.; Richards, B. 2005. *Membranes and renewable energy-a new era of sustainable development for developing countries*. Membrane Technology, 11, 6-10.
- Schäfer, A.I., Martrup, M., Lund-Jensen R. 2002. Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters, Desalination, 147, 243-250.
- Scott K.; Mahood A.J.; Jachuck R.J.; Hu, B. 2000. *Intensified membrane filtration with corrugated membranes*. Journal of Membrane Science, 173, 1-16.
- Serra, C.; Durand-Bourlier, L.; Clifton, M.J.; Moulin, P.; Rouch, J.C., Aptel, P. 1999. *Use of air sparging to improve backwashing efficiency in hollow-fibre modules*. Journal of Membrane Science. 161, 95-113.
- Sotto, A. 2008. *Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos*. Tesis doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid.
- Susanto, H.; Arafat, H.; Janssen, E.M.L.; Ulbricht, M. 2008. *Ultrafiltration of polysaccharide-protein mixtures: elucidation of fouling mechanisms and fouling control by membrane surface modification*. Separation and Purification Technololly, 63, 558-565.
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N., J.O. 2007. *Leckie, Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—a comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements*. Journal of Membrane Science, 287, 146–156.
- Trägårdh, G. 1989. *Membrane cleaning*. Desalination, 71, 325-335.
- Tu, S.C.; Ravindran, V.; Den, W.; Pirbazari, M. 2001. *Predictive membrane transport model for nanofiltration processes in water treatment*. AIChE Journal, 47, 6, 1346-1362.

- Truby, R. 2004. *Market Outlook for RO/NF and UF/MF Membranes Used for Large-Volume Applications*. Water Executive, 9-11.
- Ulbricht M.; Richau K.; Kamusewitz H. 1998. *Chemically and morphologically defined ultrafiltration membrane surfaces prepared by heterogeneous photo-initiated graft polymerization*. Volume 138, 353-366.
- Van der Bruggen, B.; Mänttari, M.; Nyström, M. 2008. *Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review*. Separation and Purification Technology, 63, 251-263.
- Van Wagner E.; Alyson S.; Sharmab M.; Young-Hye L.; Freeman B. 2011. *Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance*. Journal of Membrane Science, 367, 273-287.
- Verbeck, J.; Worm, G.I.M.; Futselaar, H.; van Dijk, J.C. 2001. *Combined air-water flush in dead-end ultrafiltration*. Water Supply, 1 No 5-6, 393-402.
- Veza, J.M.; Rodríguez-Gonzalez, J.J. 2003. *Second use for old reverse osmosis membranes: wastewater treatment*. Desalination 157, 65-72.
- Wang, XL.; Wang, WN.; Wang, DX. 2002. *Experimental investigation on separation performance of nanofiltration membranes for inorganic electrolyte solutions*. Desalination 145, 115-122.
- Wei, X.; Wang, Z.; Chen, J.; Wang, J.; Wang, S. 2010. *A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting hydantoin derivative*. Journal of Membrane Science, 346, 152-162. (a)
- Wei, X.; Wang, Z.; Zhang, Z.; Wang J.; Wang, S. 2010. *Surface modification of commercial aromatic polyamide reverse osmosis membranes by graft polymerization of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin*. Journal of Membranes, 351, 222-233. (b)
- Whittaker, C.; Ridgway, H.; Olson, B.H. 1984. *Evaluation of Cleaning Strategies for Removal of Biofilms from Reverse-Osmosis Membranes*. Applied and Environmental Microbiology, 48, 395-403.
- Wintgens, T.; Melin, T.; Schäfer, A.; Khan, S.; Muston, M.; Biio, D.; Thoeys, C. 2005. *The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse*. Desalination, 178, 1-11.
- Wu, D.; Liu, X.; Yu, S.; Liu, M.; Gao, C. 2010. *Modification of aromatic polyamide thin-film composite reverse osmosis membranes by surface coating of thermoresponsive copolymers P(NIPAM-co-Am). I. Preparation and characterization*. Journal of Membrane Science, 35, 76-85.
- Xu, H.; Liu, Y. 2011. *d-Amino acid mitigated membrane biofouling and promoted biofilm detachment*. Journal of Membrane Science 376, 266-274.
- Yan, L.; Li, Y-S.; Xiang, C-B.; Xianda, S. 2006. *Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance*. Journal of Membrane Science, 276, 162-167.
- Yiantsios, S.G.; Karabelas, S. 1998. *The effect of colloid stability on membrane fouling*. Desalination, 118, 143-152.
- Yu, S.; Lü, Z.; Chen, Z.; Liu, X.; Liu, M.; Gao, C. 2011. *Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes by coating N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties*. Journal of Membrane Science 371, 293-306.
- Zhang, K.; Cui, Z.; Field, R.W. 2009. *Effect of bubble size and frequency on mass transfer in flat sheet MBR*. Journal of Membrane Science, 332, 30-37.
- Zou, L.; Vidalis I.; Steele D.; Michelmores A.; Low S.P.; Verberk J.Q.J.C. 2011. *Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling*. Journal of Membrane Science, 369, 420-428.
- Zhu, L.P.; Dong, H-B.; Wei, X.Z.; Yi, Z.; Zhu, B.K.; Xu, Y.Y. 2008. *Tethering hydrophilic polymer brushes onto PPESK membranes via surface-initiated atom transfer radical polymerization*. Journal of Membrane Science 320, 407-415.

ANEXO I: FUTURA INVESTIGACIÓN

ANEXO I: FUTURA INVESTIGACIÓN

Gracias a la revisión bibliográfica realizada se ha identificado una nueva línea de trabajo en el instituto IMDEA Agua: la investigación y desarrollo de proceso de tratamiento de membranas desechadas para su reciclaje y reutilización (RECMEMB) que consistirá en el estudio de métodos de limpieza y modificación de la superficie de las membranas comerciales de ósmosis inversa deterioradas para su reutilización como membranas de ultrafiltración y microfiltración en procesos de depuración de aguas residuales. Así, surge la posibilidad de desarrollar un proyecto INNPACTO enmarcado en el Programa Nacional de Cooperación Público-Privada con la empresa SADYT y VALORIZA AGUA, y la colaboración con la universidad de Edimburgo mediante la realización de una estancia en el grupo de membranas de la Doctora Andrea Schäfer.

La planificación de la investigación se centra en 2 pilares básicos, por un lado la valorización de la membrana para su posible reutilización a escala laboratorio y piloto, y por otro la planificación del reciclaje de los plásticos excedentes con objeto de minimizar los residuos sólidos. Así, en este documento solo se dedicará descripción de la experimentación a escala laboratorio que tendrá lugar en la fase inicial del proyecto. Se prevé realizar ensayos a escala laboratorio con membranas planas adquiridas de las láminas que componen el módulo en espiral de una membrana comercial de ósmosis inversa facilitada por la empresa SADYT (0,2 m de diámetro y 1 m de longitud) que hayan tratado aguas subterráneas, agua de mar y agua depurada. Las membranas comerciales serán almacenadas en una columna de metacrilato con agua desionizada y biosulfito sódico con el fin de garantizar su completa humedad y evitar la aparición de microorganismos que puedan deteriorarla.

Cada ensayo de caracterización de flujo de permeado y rechazo en sales, limpieza y modificación se realizarán con un recorte de membrana de 10 x 15 cm de superficie en una planta piloto de filtración por membranas planas de flujo tangencial de la casa Iberlact, cuya placa plana permite trabajar con 91 cm² de superficie de la membrana (superficie específica). Se caracterizarán las membranas sucias, limpias y modificadas para determinar los principales parámetros característicos de la superficie. Por último, se comprobará la efectividad de la modificación y tiempo de vida útil a través de ensayos de permeado/rechazo.

1. Caracterización de las fuentes de agua tratada por las membranas

Se realizarán ensayos con membranas de ósmosis inversa empleadas en el tratamiento de agua de mar, aguas subterráneas y aguas depuradas (de tratamiento secundario). Por ello será preciso un estudio analítico de la composición de la fuente de agua que permita identificar las posibles causas del ensuciamiento en cada una de las membranas analizadas.

2. Caracterización del tipo de ensuciamiento.

Se realizarán pruebas de caracterización de la superficie de las membranas usadas para comparar con las características de las mismas antes de ser empleadas en ningún proceso. A continuación se describe brevemente las técnicas y los parámetros característicos que cada una revela.

- **Microscopio electrónico de barrido ambiental y microscopía analítica de transmisión (EDAX).** Esta técnica ofrece información morfológica del material analizado e incluye análisis de la composición elemental (EDAX). Se realizarán análisis de la sección superficial y transversal de las membranas con objeto de determinar la estructura superficial e interna de las mismas, así como, mediante el procesado de las imágenes y el empleo de programas de tratamiento estadístico, se estimará la porosidad y la distribución de tamaño de poro mediante el uso de las membranas.

- **Analíticas en laboratorio del sólido depositado en las membranas (químicos y microbiológicos)**

- **Microscopía de fuerza atómica (AFM):** Las imágenes de AFM permiten analizar la rugosidad de la superficie. Es un método rápido que provee información acerca de las interacciones membrana-soluto bajo condiciones de proceso.

3. Caracterización del flujo de permeado y rechazo de la membrana sucia

Para poder comparar las membranas sucias con las membranas limpias y también con las modificadas se realizarán ensayos en planta piloto de filtración por membranas planas de flujo tangencial de la casa Iberlact, cuya placa plana permite trabajar con 91 cm² de superficie de la membrana (superficie específica). Para determinar su permeabilidad ante agua desionizada y el rechazo en sales con una disolución de NaCl en agua desionizada.

• Caracterización del flujo de permeado y del rechazo de sales de la membrana

Se realizarán test de ósmosis inversa en las mismas condiciones de presión y temperatura con las que se operara en los respectivos procesos de tratamiento de agua correspondientes a las distintas membranas de estudio. Para calcular el permeado de cada membrana bastará emplear una solución de agua desionizada, contabilizando el caudal por superficie de membrana que pasa en un determinado tiempo de análisis. Se procederá de igual forma para caracterizar el rechazo en sales empleando una disolución de salina de concentración conocida.

$$f_{\text{flujo permeado}} = \frac{\text{Caudal}}{\text{Área de membrana}} \quad \text{Rechazo(\%)} = \left(1 - \frac{\text{Conductividad permeado}}{\text{Conductividad inf luenta}} \right) \cdot 100$$

4 Desarrollo de protocolos y mecanismos de limpieza y evaluación de su impacto en la integridad de las membranas

Atendiendo a la revisión bibliográfica en función del tipo de ensuciamiento que presenten las membranas se seleccionará el tratamiento físico y/o químico pertinente. Se propone una limpieza sencilla que favorezca la posterior interacción de los agentes de modificación con la superficie de la membrana.

De forma paralela a la revisión bibliográfica se realizaron análisis en el microscopio electrónico de barrido de la superficie membrana de poliamida (TFC) de la marca Toray de la desaladora el campillo de la empresa Valoriza Agua (SADYT), que estuvo operando en la misma más de 7 años. Puesto que en dichos análisis se observó que sobre la superficie de la membrana existe presencia de una matriz aluminosilicatos (Al, O y Si), azufre, metales pesados como hierro y titanio y materia orgánica (bioensuciamiento), la limpieza de esta membrana podría basarse en el empleo de NaOH y EDTA aplicado normalmente para eliminar sulfatos de la superficie de la membrana, sílice, microorganismos y disolver metales pesados, según lo revisado en la bibliografía (Al-Almoudi y Lovitt, 2007; Genesys AG97; Hydranautics, 2010). Además, se determinará como influyen en el tratamiento el uso o no de ultrasonidos y cómo se puede mejorar dicho tratamiento físico a través de la introducción de una serie de variables física (difusores de aire que favorezcan el burbujeo) y químicas (control de pH, empleo de otros compuestos alternativos) o la combinación de ambos. Este trabajo se desarrollará en la Universidad de Edimburgo.

Así, se realizarán ensayos de permeado y rechazo como se describió en el punto 3 y se volverán a ser examinadas para identificar la rugosidad, la hidrofiliidad de la superficie, que tipo de sustancias que quedan todavía en la superficie y cómo afectan los tratamientos de limpieza a su integridad estructural. Se emplearán las siguientes técnicas:

- **Microscopio electrónico de barrido ambiental y microscopía analítica de transmisión**

- **Microscopía de fuerza atómica (AFM).**

- **Medida del ángulo de contacto (tensiómetros y pruebas de mojabilidad):** En el caso de membranas la medida del ángulo de contacto resulta útil en el estudio del grado de hidrofiliidad / hidrofobidad que manifiestan la superficie de las mismas. Este análisis dará una idea del resultado de la limpieza y puesto que emplearemos grupos hidrofílicos.

5. Desarrollo de protocolos y mecanismos de modificación de la superficie de las membranas y evaluación de su impacto en la integridad de las membranas

La modificación de la superficie de las membranas es un aspecto es la clave para la reutilización de las mismas y por ello, se considerará el centro de la investigación. Atendiendo a la bibliografía revisada relacionada con la modificación de la superficie de las membranas para su

posible reutilización, en este proyecto se propone emplear dos técnicas: una basada en la eliminación de la capa de poliamida y la modificación del soporte de polisulfona con polímeros hidrofílicos y otro método basado en aumentar el tamaño de poro de la capa de la poliamida a través de compuestos alifáticos aminados.

5.1 Propuesta para la eliminación de la capa selectiva y modificación del soporte

Eliminación de la capa selectiva

Se propone la eliminación de la capa selectiva de poliamida con agentes oxidantes a través de dos procesos. Por un lado, el empleo de un baño de ultrasonidos con distintas soluciones de agua desionizada y 3 agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno, clorina y permanganato de potasio. El procedimiento experimental propuesto para la eliminación de la capa selectiva de poliamida en ambos casos es un diseño factorial a 2 niveles (-1, +1) y 3 factores (tiempo de contacto de agente oxidante, concentración de agente oxidante y temperatura) con el fin de optimizar las condiciones de ensayo. Por otro lado, a fin de reconocer que proceso (batch o recirculación continua) es mejor para la eliminación de la capa selectiva de la membrana, se realizarán ensayos en continuo mediante la recirculación de estos agentes oxidantes a través de la planta piloto de filtración, empleando idénticas condiciones de operación que en el diseño factorial.

Modificación del soporte sulfonado

Tras la eliminación de la poliamida será la polisulfona quien ejerza el control de la filtración (ultrafiltración, microfiltración) y como es bien sabido, se trata de un compuesto altamente hidrofóbico que durante el proceso de filtración favorecerá un rápido ensuciamiento (fundamentalmente orgánico) sobre la superficie de la membrana. Por ello, se estudiará, la modificación química de la capa de polisulfona con el fin de aumentar su hidrofiliidad y alargar el tiempo de vida útil de la membrana. La experiencia será basada en las investigaciones realizadas por Arena y colaboradores (Arena et al., 2011), quienes emplean polidopamida como agente modificador del soporte de polisulfona. Se hará reaccionar por inmersión el soporte con distintos agente modificantes (Tabla 1) y nuevamente, para completar el análisis de las condiciones óptimas de operación, se llevará a cabo un diseño experimental a 2 niveles (-1, +1) y 2 dos factores (concentración de agente modificador y tiempo de reacción).

Tabla 1. Referencias de algunos compuestos propuestos para modificación de la superficies de polisulfona

<i>Compuestos utilizados en otras investigaciones</i>	<i>Características</i>
Polidopamida	Modificación del soporte de polisulfona de membranas comerciales de poliamida para aumentar el flujo de permeado (Arena et al., 2011).
Metilmetacrilato combinado con oligoetilenglicol	Modificación de membranas de polisulfona para aumentar su resistencia al bioensuciamiento e hidrofiliidad, consiguiendo un aumento de flujo permeado con respecto a las membranas sin modificar (Hyun et al., 2006).
Óxido de propileno	Aumenta la hidrofiliidad de la membrana de polisulfona y permite la separación de proteínas en procesos de ultrafiltración (Higuchi et al., 1991).
Óxido de polietileno con grupos amino terminales	Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de poliimida a través de la interacción sus grupos electrofílicos mediante reacciones de aminación (Chinpa et al., 2010). La concentración de PEG-amina es un parámetro significativo del control de la morfología de la membrana a modificar.

5.2 Propuesta para la modificación de la capa selectiva de la membrana para el aumento de tamaño de sus poros.

En este caso se estudiará la modificación de membranas de poliamida con compuestos aminados (Tabla 2), aprovechando la reactividad de los grupos amino y carboxílicos que constituyen la poliamida para producir sobre la membrana reacciones de aminación y degradación. El mecanismo del proceso se basa en reacciones de sustitución nucleófilas de grupos amino que ataquen al carbono funcional activo (C*) de los grupos de la poliamida.

En base a la investigación realizada por Santoso y colaboradores (Santoso et al., 2003), se hará interaccionar la membrana con el agente modificante aminado en un reactor batch a 90°C con y sin ultrasonidos. Con en fin de optimizar las condiciones de ensayo realizará un diseño factorial a 2 niveles (-1, +1) y 2 factores (concentración del compuesto aminado y tiempo de reacción).

Tabla 2. Referencias de algunos compuestos aminados propuestos para modificación del tamaño de poro de la membrana de ósmosis inversa de poliamida.

<i>Compuestos utilizados en otras investigaciones</i>	<i>Características</i>		
Aminas alifáticas:	Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de poliimida (Santoso et al., 2003).		
2-aminoetanol (AEOH)	Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de poliimida (Santoso et al., 2003).		
Dietilenetriamina (DETA)	Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de polieterimida (Albercht et al., 2007).		
Óxido de polipropileno	Reacciones nucleófilas para apertura de poro de membranas de poliimida a través de la interacción sus grupos electrofílicos mediante reacciones de aminación (Chinpa et al., 2010). La concentración de PEG-amina es un parámetro significativo del control de la morfología de la membrana a modificar.		
Óxido de polietileno con grupos amino terminales			
Otros posibles compuestos:			
Hidrazina	Fosfinato	Etilendiamina	1,3 Butandiamina
Hidroxilamina	Etanolamina	Isopropanolamina	Propilamina

5.3 Caracterización de las membranas modificadas

Las membranas modificadas volverán a ser examinadas para identificar y evaluar el impacto de la modificación en su estructura, sobre todo a diferencia del resto de las caracterizaciones descritas anteriormente, para identificar la adhesión de grupos funcionales a la superficie selectiva o al soporte y el tamaño de poro que serán determinantes para la obtención de buenos resultados en cuanto al flujo permeado, selectividad y tiempo de vida de la membrana reutilizadas.

- **Microscopio electrónico de barrido ambiental y microscopía analítica de transmisión**

- **Microscopía de fuerza atómica (AFM).**

- **Espectroscopía (ATR-FTIR).** Esta técnica permitirá conocer mediante reflectancia total atenuada, la cantidad de grupos funcionales anclados sobre la superficie de la membrana.

- **Medida del ángulo de contacto.** Este análisis dará una idea del resultado de la modificación y puesto que emplearemos grupos hidrofílicos se pretende obtener mayor hidrofiliidad que en las membranas sin modificar.

5.4 Caracterización del flujo de permeado y rechazo de las membranas modificadas

Tal y como se indicó en el punto 3 las membranas se realizarán ensayos de flujo de permeado y rechazo de sales de la misma forma que se explicó con anterioridad, en condiciones de ósmosis inversa.

5.5 Ensayos de reutilización

• Caracterización del flujo de permeado y rechazo de las membranas modificadas

Puesto que el objetivo de la modificación de la superficie de las membranas es su reutilización en procesos de microfiltración y ultrafiltración para la depuración de aguas residuales se estudiará el comportamiento de las membranas modificadas en ensayos con presiones inferiores a las empleadas en ósmosis inversa con una solución de agua desionizada. Tras ello, se caracterizará el flujo de permeado y rechazo de las membranas modificadas con el empleo de un efluente de tratamiento secundario de aguas depuradas amén de determinar cual es la presión óptima de operación y estimar el tiempo de vida de las membranas modificadas se realizará un nuevo diseño factorial de 2 niveles (-1,+1) y 2 factores (presión y temperatura).

- **Análisis del tiempo de vida útil de las membranas modificadas en procesos de ultrafiltración/microfiltración como tratamiento terciario de efluentes de EDAR.**

Con las condiciones óptimas de operación obtenidas en el análisis del permeado/rechazo del apartado anterior se llevarán a cabo análisis con agua simulada de características similares a las del efluente de tratamientos secundario de las estaciones de depuración de agua residuales (EDAR), con objeto de determinar la vida útil de las membranas modificadas.

5.6 Ensayos a escala piloto

Si los resultados obtenidos a escala laboratorio resultan prometedores, se dará un siguiente paso a través de dos modelos experimentales realizándose ensayos tanto de limpieza como de modificación de la superficie de la membrana empleando las condiciones óptimas obtenidas en el diseño factorial realizado a escala laboratorio. Así se propone estudiar por un lado, la reutilización de las membranas comerciales de poliamida en procesos de filtración de baja presión (ultrafiltración, microfiltración) usadas en procesos de ósmosis inversa a través de la modificación de su superficie mediante métodos destructivos, para lo cual se diseñará un birreactor de membranas (MBR) con las membranas planas extraídas de los módulos comerciales desechados y por otro se pretende simular la modificación en un módulo comercial sin destruir, mediante la recirculación de forma continua de las soluciones óptimas empleadas en los estudios de laboratorio. Para dicho diseño se prevé también la construcción de una planta piloto que permita trabajar con los módulos comerciales.

5.7 Análisis económico y financiero del reciclaje y reutilización de membranas

La Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos considera que la Unión Europea debe contribuir a la creación de una “sociedad del reciclado” que trate de evitar la generación de residuos y que utilice los residuos como un recurso. Así, la preparación para la reutilización de las membranas (modificación de la superficie activa) y el reciclaje de los plásticos no aprovechables englobados en el presente proyecto contribuirían a alcanzar los objetivos planteados para el 2020.

- ***Análisis económico y financiero de los procesos de reutilización de las membranas a escala piloto***

Normalmente el 10% de las membranas instaladas en una planta de tratamiento se suelen reemplazar por ejemplares nuevos para mantener la calidad del producto de agua tratada (Al-Amoudi y Lovitt, 2007). Puesto que en este proyecto se pretende reintroducir en el mercado las membranas comerciales de ósmosis inversa deterioradas, que tras un tratamiento vuelven a ser un activo y no un residuo, será interesante valorar desde un punto de vista financiero que beneficios, en unidades monetarias, supondría la reutilización en comparación con la situación actual. Además,

se considera muy conveniente realizar una valoración económica, que contemple el grado de bienestar que generan ambas situaciones (no reutilización vs reutilización) en la sociedad. La integración del coste de oportunidad en términos de la no generación de plásticos y por tanto, de reducción de emisiones de carbono; la mejora de la calidad de agua de vertido de las depuradoras, o incluso, la preservación de la diversidad biológica, podrían revelar que llevar a cabo la reutilización de las membranas, es una actividad altamente beneficiosa para la sociedad.

- ANALISIS FINANCIERO

Se distinguirán 2 tipos de análisis financiero:

A) Análisis de la actividad que genera el residuo membrana.

A continuación se citan las variables que se tendrán en cuenta para poder valorar cuál es la situación actual para una empresa desaladora en el ámbito financiero:

- Número de membranas empleadas en desaladoras (en función de su tamaño).
- Coste unitario de las membranas.
- Coste de reposición considerado en los proyectos.
- Vida útil de la membrana.
- Coste unitario de envío de membrana a vertedero.

Para cuantificación en unidades monetarias de lo que supondría financieramente la reutilización de las membranas se tendrán en cuenta los ingresos generados en la empresa que venden sus membranas deterioradas.

B) Análisis de la actividad que modifica el residuo (membrana) y lo transforma en un activo.

Se estudiarán:

- Costes que genera la compra de membranas deterioradas (podría darse que la modificación se hiciera en la misma empresa y por tanto este coste se eliminaría).
- Costes que genera la modificación de la membrana: compra de reactivos, proceso y tratamiento de los efluentes contaminados generados.
- Ingresos generados en la empresa que venden sus membranas modificadas.

- ANÁLISIS ECONÓMICO

Se realizará un único análisis económico que valore los impactos en términos de bienestar que genera la reutilización de las membranas en la sociedad. Se tendrán en cuenta los siguientes ítems:

- Reducción del plástico generado (reuso membranas reutilizadas en sustitución de la compra de membranas nuevas) que revierte en la disminución de CO₂ emitido para la generación del mismas.
- Inclusión de las membranas en tratamientos terciarios de depuración de agua que antes no se realizaban y que conduzca a la mejora de la calidad de vertido al río, consiguiendo una mejora ambiental.
- Reducción de espacio en vertederos.
- Externalidades generadas en el proceso de modificación de las membranas.

• *Análisis económico y financiero del reciclaje de los materiales plásticos excedentes de las membranas modificadas*

- ANÁLISIS FINANCIERO

Se tendrán en cuenta:

- Costes que genera la compra de materiales plásticos no aprovechables en la reutilización de la membrana.
- Costes que genera el proceso de valorización de los plásticos.
- Ingresos generados en la venta de los nuevos productos.

- ANÁLISIS ECONÓMICO

Se realizará un único análisis económico que valore los impactos en términos de bienestar que genera la reutilización de las membranas en la sociedad. Se tendrán en cuenta los siguientes ítems:

- Reducción del plástico generado (reutilización del nuevo producto plástico en sustitución de la compra de nuevas unidades) que revierte en la disminución de CO₂ emitido para la generación del mismo.
- Reducción de espacio en vertederos.
- Externalidades generadas en el proceso de valorización de los plásticos.