UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
Departamento de Ingeniería de Procesos

TESIS DOCTORAL

Caracterización del ensuciamiento en membranas de ultrafiltración mediante parámetros de medida de resistencia en operación de flujo cruzado

Manuel Hernández Navarro

Las Palmas de Gran Canaria
Abril 2015

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
Departamento de Ingeniería de Procesos

Programa de Doctorado:

"Ingeniería Ambiental y Desalinización"

Título de la Tesis:

"Caracterización del ensuciamiento en membranas de ultrafiltración mediante parámetros de medida de resistencia en operación de flujo cruzado"

Tesis Doctoral presentada por D. Manuel Hernández Navarro.
Dirigida por el Catedrático D. José Miguel Veza Iglesias.
Codirigida por el Dr. Jaime Sadhwani Alonso.

El Director	El Codirector	El Doctorando
(firma)	(firma)	(firma)

Las Palmas de Gran Canaria, 10 de Abril de 2015

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas deseo expresar mi gratitud a todas las personas que he sentido presentes durante este tiempo en el que he estado dedicado a esta tesis y que de una u otra forma me han ayudado y han contribuido a que pudiera llevarla a cabo. A todas ellas agradecer su tiempo y la atención que me han procurando siempre dándome respuesta a mis dudas, consultas o simplemente inquietudes por pequeñas o grandes que fueran. Sin llegar a nombrar a cada una, por adelantado a todas y todos mi agradecimiento.

Agradezco a mi director y codirector, Dr. D. José Miguel Veza y Dr. D. José Jaime Sadhwani, la propuesta y la oportunidad ofrecida de participar en este campo de investigación del tratamiento con membranas, aportándome su inestimable experiencia. Especialmente agradezco a D. José Miguel Veza su continua disposición y apoyo ante los problemas que han ido surgiendo. Sus cuestiones y sugerencias me han permitido reflexionar, corregir y avanzar en numerosas ocasiones en las tareas y en el trabajo de esta tesis.

Ante las diversas dificultades que se han presentado en la parte experimental ha sido valiosa e inestimable la ayuda recibida. Agradezco especialmente a Celso Argudo su valiosa aportación en la fase de montaje y pruebas de funcionamiento de la instalación de laboratorio. En buena parte de esta tarea he tenido también la suerte de trabajar y colaborar con Noemi Melián, cuya orientación y ayuda para solucionar los inconvenientes que se iban presentando me ha resultado fundamental. El que hayamos estado trabajando en la misma área ha sido un gran estímulo personal para superar los problemas y resolver las dificultades. Gracias Noemi.

De forma especial en esta última etapa quiero agradecer a las personas más cercanas con las que he tenido la oportunidad de compartir los momentos agradables del laboratorio y también los buenos ratos de café. Gracias a Pilar, Montse, Alejandro y Vicente por vuestra compañía y ánimo en todo este tiempo. Gracias también a los compañeros, profesoras y profesores del departamento que he tenido la suerte de tratar y de los que siempre he recibido gratamente sus consejos y ayuda.

Finalmente y de forma muy especial mi gratificación a todos los míos. A mi madre por su paciencia, apoyo y ánimo personal en todo momento y a toda mi familia por la confianza y comprensión que me han transmitido continuamente durante todo este tiempo.

RESUMEN

La presente tesis doctoral tiene como propósito profundizar y contribuir en aspectos relativos a la predicción y caracterización del ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración (UF) en el tratamiento de aguas y, en consecuencia, contribuir a la prevención de este problema que limita su uso y aplicación.

Para ello se ha planteado aplicar unos procedimientos de medida de parámetros definidos y característicos del ensuciamiento referidos en la bibliografía pero enfocados especialmente en una de las etapas que puede proporcionar una información relevante y significativa del ensuciamiento de la membrana: la etapa inicial de filtración o etapa transitoria de decaimiento del flujo de permeado. Los parámetros aplicados se basan en la medida de la variación de resistencias de ensuciamiento bajo determinadas condiciones.

Los índices convencionales de medida del ensuciamiento como el SDI y MFI e índices derivados del MFI se emplean generalmente para la predicción del ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa (OI). En esta tesis como objetivo se ha planteado disponer de un procedimiento predictivo del ensuciamiento en membranas de UF mediante un método de medida relativamente simple y de corta duración.

El procedimiento desarrollado determina dos parámetros de caracterización denominados R_{cfi}, resistencia inicial en flujo cruzado, y $RV\text{-}CF$, resistencia por volumen específico de permeado en flujo cruzado. Cada parámetro se determina en una fase diferente dentro de la etapa inicial de filtración, el parámetro R_{cfi} en la fase inicial y el parámetro $RV\text{-}CF$ en la fase post-inicial. Las medidas experimentales de flujo se ajustan a una ecuación empírica a partir de la cual se determinan dichos parámetros.

Se ha empleado un dispositivo experimental de laboratorio con un módulo de filtración de flujo cruzado para membranas planas. Con diferentes membranas de UF se han probado soluciones de ensayo para la evaluación del procedimiento y se ha aplicado dicho procedimiento con un tipo de agua de mar.

Los resultados obtenidos con los ensayos realizados muestran que los parámetros de caracterización planteados permiten distinguir la influencia de las características del agua y del tipo de membrana de UF empleada en el grado de ensuciamiento y de decaimiento de flujo. Con el parámetro R_{cfi} se han evaluado y comparado los resultados de los ensayos de ensuciamiento en la fase inicial y con el parámetro $RV\text{-}CF$ en la fase post-inicial.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que en el método de caracterización se pueden considerar posibles mejoras de procedimiento. Igualmente se concluye la conveniencia de seguir validando el procedimiento con más tipos de muestras de aguas naturales y de membranas de ultrafiltración.

SUMMARY

This dissertation aims to contribute in exploring aspects of prediction and characterization of membrane fouling ultrafiltration (UF) in water treatment and, consequently, contribute to the prevention of this problem which restricts its use and application.

For this purpose, some measurement procedures have been implemented for certain fouling parameters reported in the literature but especially focused in one of the stages which can provide a relevant and meaningful information of membrane fouling: the initial stage of filtration or transient stage of permeate flux decline. The applied parameters are based on the measurement of the fouling resistance variation under certain conditions.

Conventional indices such as SDI and MFI are generally used for prediction of fouling in reverse osmosis membranes. In this dissertation the goal is to reach a predictive procedure of UF membrane fouling by a relatively simple and short measuring method.

The procedure developed determines two parameters denoted as R_{cfi}, initial resistance in crossflow, and $RV\text{-}CF$, resistance increase per specific volumen of permeate in crossflow. Each parameter is determined in a different phase of the initial stage of filtration, R_{cfi} parameter in the initial phase and the $RV\text{-}CF$ parameter in the post-initial phase. Experimental measurements of flux are adjusted to an empirical equation from which these parameters are determined.

An experimental laboratory device has been used with a crossflow filtration module for flat membranes. Different solutions and UF membranes have been tested for procedure evaluation and this procedure has been applied to a sort of sea water.

The results obtained from tests show that the characterization parameters can distinguish the influence of the characteristics of the type of water and UF membrane used in the degree of fouling and flux decline. The testing results of initial phase fouling were evaluated and compared with the R_{cfi} parameter and post-initial phase fouling with the $RV\text{-}CF$ parameter.

The results conclude on potential procedure improvements in the characterization method. Likewise is concluded the convenience of further validation of the procedure with more types of natural water samples and ultrafiltration membranes.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN **1**

1.1. ANTECEDENTES 3

1.2. LA ULTRAFILTRACIÓN Y EL TRATAMIENTO DE AGUAS . . 7

1.2.1. La tecnología de membranas en el tratamiento de aguas . . . 7

1.2.2. La ultrafiltración como pretratamiento en la desalación de aguas 10

1.2.3. El ensuciamiento en membranas de ultrafiltración 14

1.2.4. Predicción del ensuciamiento en ultrafiltración 18

1.3. HIPÓTESIS 20

1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS 22

1.5. CONTENIDO DE LA TESIS 24

2. TEORÍA Y CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO **27**

2.1. PREÁMBULO 29

2.2. TEORÍA GENERAL DEL ENSUCIAMIENTO 30

2.2.1. Tipos de ensuciamiento 30

2.2.2. Modelo de ensuciamiento por resistencias en serie 32

2.2.3. Modelos dinámicos de ensuciamiento 34

2.3. ÍNDICES CONVENCIONALES DE CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO 39
2.3.1. Índices convencionales de ensuciamiento: SDI y MFI . . . 39
2.3.2. El índice de ensuciamiento I y su relación con el MFI . . . 41
2.3.3. Índices derivados del MFI 43
2.4. EL ENSUCIAMIENTO EN MEMBRANAS POROSAS 46
2.4.1. El ensuciamiento en membranas porosas y los índices de medida basados en el MFI 46
2.4.2. El decaimiento inicial de flujo de permeado en flujo cruzado 48
2.4.3. Fases inicial y post-inicial de decaimiento en flujo cruzado . 49
2.5. EL ENSUCIAMIENTO POR COLOIDES, EFECTOS Y MEDIDA 51
2.5.1. Los coloides en el ensuciamiento de membranas 51
2.5.2. Influencia del tamaño del coloide en el ensuciamiento en flujo cruzado 52
2.5.3. El parámetro de medida de potencial de ensuciamiento coloidal k 55
2.5.4. El parámetro k y el parámetro deducido equivalente k_f . . . 58
2.5.5. Relación entre el índice convencional I y el parámetro k_f 59
2.5.6. Interpretación de I y k_f como parámetros de medida por resistencia de ensuciamiento 63
2.6. PARÁMETROS APLICADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO 66
2.6.1. Parámetro de resistencia inicial en flujo cruzado R_{cfi} 67
2.6.2. Parámetros de incremento de resistencia por volumen de permeado RV y RV-CF 70

3. MATERIALES Y MÉTODOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO 75

3.1. PREÁMBULO 77

3.2. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS . 78

3.2.1. Ecuación empírica bi-exponencial del flujo de permeado . . . 79

3.2.2. Ecuaciones de resistencia y volumen total de permeado . . . 84

3.2.3. Determinación del parámetro R_{cfi} 85

3.2.4. Determinación del parámetro $RV\text{-}CF$ 87

3.2.5. Estimación de valor significativo de $RV\text{-}CF$ 88

3.3. MÉTODO EXPERIMENTAL 93

3.3.1. Instalación de laboratorio y condiciones de medida 93

3.3.2. Productos en los ensayos de ensuciamiento 98

3.3.3. Membranas de ultrafiltración seleccionadas y empleadas 98

3.3.4. Procedimiento de medida en flujo cruzado 102

4. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO CON SOLUCIONES DE ENSAYO Y CON AGUA DE MAR 105

4.1. PREÁMBULO 107

4.2. CARACTERIZACIÓN CON SOLUCIONES DE ENSAYO 109

4.2.1. Medidas de índices convencionales SDI y MFI 109

4.2.2. Combinaciones de productos y membranas de los ensayos de ensuciamiento 110

4.2.3. Ensayos de ensuciamiento con PEG 4 kDa y PEG 35 kDa 112

4.2.4. Ensayos de ensuciamiento con alginato 115
4.2.5. Ensayos de ensuciamiento con alginato y PEG 35 kDa . . . 118
4.2.6. Resultados del parámetro R_{cfi} 121
4.2.7. Resultados del parámetro RV- $CF_{t10/60}$ 124
4.2.8. Discusión de resultados 127
4.3. CARACTERIZACIÓN CON AGUA DE MAR 131
4.3.1. Medidas de decaimiento de flujo en final ciego con membranas de UF 133
4.3.2. Medidas de caracterización del ensuciamiento en flujo cruzado con membranas de UF 135
4.3.3. Interpretación y discusión de resultados 139

5. CONCLUSIONES **151**

5.1. Conclusiones procedimentales 153
5.2. Conclusiones de los resultados obtenidos 154
5.3. Posibles mejoras 155
5.4. Futuras líneas de actuación 156

Índice de figuras

1.1. Factores que influyen en el ensuciamiento de las membranas. 5

1.2. Esquema resumen de las fases de la tesis. 25

2.1. Resumen de temas principales tratados en el capítulo 2. 29

2.2. Resistencias de ensuciamiento en la membrana. 31

2.3. Representación esquemática del fenómeno de polarización por concentración y de formación de capa de gel. 32

2.4. Representación esquemática del protocolo de filtración usado para determinar las resistencias en serie. 34

2.5. Ilustración esquemática de los cuatro tipos de modelos de ensuciamiento. 35

2.6. Representación esquemática de las tres etapas de disminución del flujo de permeado en flujo cruzado. 38

2.7. Representación gráfica del MFI según pendiente de t/V frente a V. 40

2.8. Esquema del sistema de medida CFS-MFIUF. 44

2.9. Efecto del flujo cruzado en la deposición de partículas sobre la membrana. 45

2.10. Decaimiento de flujo de permeado en flujo cruzado en la filtración de partículas sintéticas con membrana de UF. 48

2.11. Figura ilustrativa de las fases inicial y post-inicial en filtración de flujo cruzado. 50

2.12. Fases de crecimiento y estabilización de la resistencia por formación de depósito o torta en flujo cruzado. 54

2.13. Relación entre diferentes índices de caracterización del ensuciamiento de medida en final ciego y en flujo cruzado. 60

2.14. Esquema descriptivo simplificado de los parámetros de medida por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF$. 66

2.15. Ejemplo típico de decaimiento del flujo de permeado J con indicación del valor a los 10 minutos de la filtración, $J_{t=10}$. 67

2.16. Representación de valores de resistencia de ensuciamiento R_f con indicación de la medida de R_{cfi} en t=10 min. 69

2.17. Representación de la resistencia total R_t respecto al volumen total de permeado v_t. 73

3.1. Resumen de temas tratados en el capítulo 3. 77

3.2. Esquema resumen del procedimiento numérico de determinación de los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10/60}$. 78

3.3. Ejemplo de ajuste de los datos de flujo J a curvas exponenciales del tipo $J = K\, e^{-kt}$ en dos zonas de diferente decaimiento de la etapa inicial de filtración. 81

3.4. Representación de las curvas de ajuste J_2 y J_1 de los datos de flujo. 82

3.5. Ecuación de ajuste final $J = J_1 + J_2$ de los datos de flujo. 82

3.6. Ejemplos de ajuste a función $J = D\, e^{-d\,t}$ mediante dos puntos con intervalo entre medidas de Δt=40 minutos y de Δt=100 minutos. . 89

3.7. Esquema de la instalación experimental de flujo cruzado. 93

3.8. Imagen de la instalación experimental de flujo cruzado. 94

3.9. Imagen del módulo de filtración de flujo cruzado. 94

3.10. Imagen del interior del módulo de filtración de flujo cruzado. 95

3.11. Esquema de la instalación de medida de SDI. 97

3.12. Imagen del sistema de filtración en final ciego y de medida de SDI. . 97

3.13. Representación de flujos con agua limpia antes y después de ensayos de filtración con PEG en membranas C20K y C10K. 101

3.14. Representación de flujos inicial y final en ensayos con agua limpia y en ensayos de filtración con PEG en membrana PS2K. 101

4.1. Resumen de contenidos tratados en el capítulo 4 107

4.2. Medida de MFI de soluciones de alginato y de PEG 35 kDa. 110

4.3. Flujo de permeado de soluciones de PEG 4 kDa y de PEG 35 kDa con membrana C20K. 113

4.4. Flujo de permeado de soluciones de PEG 4 kDa y de PEG 35 kDa con membrana C10K. 113

4.5. Flujo de permeado de soluciones de alginato de 5, 10, 20 y 40 mg/L con membrana C20K. 116

4.6. Flujo de permeado de soluciones de alginato de 40 mg/L (nº 14) y de solución mezcla de 1 g/L de PEG y 40 mg/L de alginato (nº 15) con membrana C20K. 118

4.7. Resistencia total frente a volumen de permeado y representación gráfica de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ como pendiente en ensayos de solución de alginato (nº 14) y mezcla con PEG 35 kDa (nº 15) con membrana C20K. 120

4.8. Representación gráfica de resultados del parámetro R_{cfi} comparando el efecto del tipo de membrana, peso molecular del PEG y concentraciones. 127

4.9. Representación gráfica de resultados del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ de soluciones de alginato de 5, 10, 20 y 40 mg/L y de solución mezcla de 40 mg/L alginato y 1 g/L de PEG 35 kDa con membrana C20K. 129

4.10. Medidas de decaimiento de flujo en final ciego con agua de mar. . . 134

4.11. Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado con agua de mar. Membranas celulósicas C10K y C20K. 135

4.12. Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado con agua de mar. Membrana de polisulfona PS50K. 137

4.13. Representación del flujo de permeado frente a la resistencia total con indicación de valores en membranas PS50K, C20K y C10K. . . 141

4.14. Resistencia total frente a volumen de permeado en membranas C10K, C20K y PS50K con agua de mar. 148

Índice de tablas

1.1. Grandes plantas de desalación con pretratamientos de membrana. . 13

2.1. Ecuaciones que relacionan el volumen filtrado V con el tiempo t en los modelos de ensuciamiento. 36

2.2. Valores del índice n según modelo de ensuciamiento en Ecuación 2.4. 36

2.3. Ecuaciones linealizadas para los modelos de bloqueo completo y bloqueo intermedio de poros. 37

2.4. Modelos matemáticos empíricos simples aplicados a procesos de ensuciamiento. 37

2.5. Sumario de varios procedimientos derivados del MFI. 45

2.6. Similitud entre el índice I y el parámetro k_f. 61

2.7. Comparación de procedimientos de medida de I y k_f. 62

3.1. Significado de coeficientes en ecuación de flujo $J = B\,e^{-bt} + D\,e^{-dt}$. 83

3.2. Valor de d_{min} estimado en función del intervalo y del error de medida. 90

3.3. Membranas de UF probadas inicialmente. 99

4.1. Medidas de SDI_{15} de soluciones de PEG 35 kDa y de alginato. . . . 109

4.2. Relación de ensayos de ensuciamiento en flujo cruzado: productos y membranas. 111

4.3. Coeficientes de la ecuación de flujo J de las soluciones de PEG de 4 kDa y PEG de 35 kDa con membrana C20K. 114

4.4. Coeficientes de la ecuación de flujo J de las soluciones de PEG de 4 kDa y PEG de 35 kDa con membrana C10K. 114

4.5. Coeficientes de la ecuación de flujo J de las soluciones de alginato con membrana C20K. 116

4.6. Coeficientes de la ecuación de flujo J de solución de PEG de 35 kDa, de alginato y de mezcla de ambas con membrana C20K. 119

4.7. Valores de resistencia de membrana R_m al inicio de cada ensayo. . . 121

4.8. Valores del parámetro R_{cfi} evaluados como $R_{cfi-t10}$ y como R_{cfi-t0} en los ensayos de ensuciamiento con PEG y alginato. 122

4.9. Valores del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ en los ensayos de ensuciamiento con PEG y alginato. 125

4.10. Análisis químico de la muestra de agua de mar empleada en los ensayos de ensuciamiento. 131

4.11. Membranas de UF empleadas con agua de mar en medidas de ensuciamiento en final ciego y en flujo cruzado. 132

4.12. Coeficientes de la ecuación de decaimiento de flujo J con agua de mar en ensayos con membranas C10K, C20K y PS50K. 137

4.13. Resistencias R_m de membranas C10K, C20K y PS50K y medidas de parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$ con agua de mar. 138

4.14. Sumario de medidas y resultados de caracterización del ensuciamiento de agua de mar con membranas de UF. 139

4.15. Resistencias $R_{cfi-t10}$ y reducción de flujo de permeado en t=10 min con membranas de UF en flujo cruzado con agua de mar. 146

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

Las membranas de ultrafiltración (UF) han experimentado un uso creciente en las últimas décadas en diferentes procesos de tratamientos de aguas. La UF representa una técnica efectiva para la eliminación de pequeñas partículas, materia en suspensión, microorganismos y materia no disuelta en general. Otras sustancias presentes en forma de coloides o macromoléculas también pueden eliminarse o reducirse significativamente según el tipo de membrana y técnica empleada de UF.

La UF presenta la ventaja de requerir una presión de operación relativamente baja lo que ha propiciado su amplia utilización en la depuración de aguas continentales superficiales y subterráneas así como en la obtención de agua potable, siendo ésta una de sus principales aplicaciones [1]. Igualmente, también comienza a contemplarse con interés el uso de la UF como fase de pretratamiento en nanofiltración (NF) y en ósmosis inversa (OI) por su capacidad de eliminar o reducir en gran medida la materia y sustancias, principalmente en forma de partículas en suspensión y coloides, que contribuyen al ensuciamiento de dichas membranas [2].

El gran interés que presenta el uso eficiente de los procesos de tratamientos de aguas con membranas queda reflejado por los cuantiosos estudios e investigaciones tanto a nivel teórico como experimental que se han desarrollado y se siguen realizando en este ámbito. El tratamiento de diferentes tipos de aguas mediante diferentes tipos de membranas da lugar a diferentes situaciones y contextos de investigación específicos dentro de este campo. Igualmente, en estos procesos existe un problema que se identifica como el principal y limitante para su uso y aplicación eficiente: el ensuciamiento de las membranas, denominado también genéricamente como "fouling".

Los tipos de membranas y el problema del ensuciamiento

El fenómeno del ensuciamiento que presenta la operación con membranas produce una disminución de su rendimiento en la producción del permeado además de un posible deterioro con el tiempo, lo que incrementa los costes de operación, mantenimiento y reposición.

Dada la diversidad de los tipos de tratamiento de agua con procesos de membrana, tanto por las características propias del agua a tratar como por las característi-

cas propias de la membrana, el problema del ensuciamiento presenta características particulares en cada caso. Respecto a los tipos de membrana cabe distinguir entre las membranas de tipo poroso entre las que se encuentran las de microfiltración (MF) y las de ultrafiltración (UF), y las membranas no porosas como son las membranas de ósmosis inversa (OI). Entre ambos tipos se encuentran las membranas de nanofiltración (NF), que suelen considerarse generalmente como no porosas aunque presentan unas características intermedias entre ambos tipos de membranas.

Los índices o parámetros convencionales de medida del ensuciamiento presentan limitaciones para predecir el ensuciamiento en diferentes tipos de membranas. Esto propicia que se sigan planteando y desarrollando diferentes procedimientos de caracterización y de medida del ensuciamiento en membranas. En este trabajo se presenta una revisión de los principales índices y parámetros de ensuciamiento que se refieren en la bibliografía de la materia.

En el caso concreto de membranas de OI y de NF, los índices convencionales más utilizados para la medida de ensuciamiento son el SDI, denominado como índice de densidad de sedimentos o índice de obturación coloidal, y el MFI, denominado como índice de ensuciamiento modificado o de obturación modificado. Estos índices son ampliamente utilizados y admitidos como índices de referencia en los procesos con estas membranas. Sin embargo, en el caso del SDI varios estudios han evidenciado las limitaciones que presenta el mismo en la predicción del ensuciamiento de las membranas [3, 4]. El SDI es un índice planteado según un procedimiento empírico, no teórico, y no presenta una relación lineal con el contenido de materia coloidal que produce ensuciamiento en las membranas.

El MFI es un índice desarrollado a partir de un modelo teórico de ensuciamiento [5] y muestra una relación lineal con la concentración de sólidos en suspensión, aunque no llega a ser sensible a la medida del ensuciamiento producido por pequeños coloides. Según varios estudios presenta limitaciones para la predicción del ensuciamiento en membranas de OI y NF [6]. En ambos índices, SDI y MFI, se emplea una membrana de 0,45 micras y se realiza la medida en modo de filtración en final ciego. En diferentes trabajos se han propuesto alternativas de medida a estos índices convencionales, en numerosos casos basados en el MFI pero con otros tipos de membranas como de ultrafiltración [7] o de nanofiltración [8]. En el capítulo 2 se hace una revisión de estos tipos de índices de ensuciamiento.

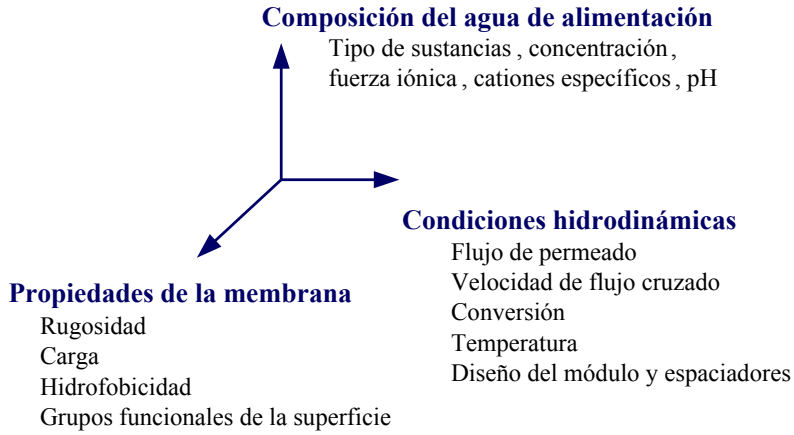

Figura 1.1: Factores que influyen en el ensuciamiento de las membranas. (Adaptado de [9])

Para el caso del tratamiento de agua con membranas porosas, MF y UF, no se emplean de forma generalizada o convencional índices para la predicción de su ensuciamiento diferentes a los generalmente aplicados para OI y NF, aún cuando las membranas porosas presentan problemas de ensuciamiento diferentes a las no porosas. Los trabajos y estudios desarrollados para las aplicaciones de MF y UF se basan generalmente en el análisis y caracterización física y química del agua a tratar y la observación del comportamiento en la operación de filtración con la membrana objeto de estudio. Algunos investigadores han planteado la posibilidad de caracterizar el ensuciamiento con un tipo de índice específico denominado SUR en la operación con membranas de UF, índice que se comenta en el capítulo 2 de teoría.

En algunos trabajos recientes de revisión sobre el ensuciamiento en membranas de OI y NF [9, 10] se señala que dentro de los factores físico-químicos que afectan al ensuciamiento se distinguen tres categorías: (i) las propiedades de la membrana y su morfología, (ii) la composición del agua de alimentación y (iii) las condiciones hidrodinámicas de la operación . Estos factores se ilustran en la Figura 1.1. Desde el punto de vista que se ilustra en esta Figura 1.1, el ensuciamiento que puede producir un agua en una membrana no depende exclusivamente de las características del agua sino también de los otros dos factores. Aunque este planteamiento se realiza respecto a la operación con membranas de OI y de NF, se considera igualmente válido y apropiado para las membranas porosas de MF y UF. Es más, en el caso de MF y UF el factor relativo a las características y propiedades de la membrana puede tener una influencia aún mayor en el ensuciamiento que en el caso de las

membranas no porosas. La morfología de las membranas porosas, con mayores tamaños de poro, propician otros mecanismos de ensuciamiento además de los que suelen presentarse en las membranas no porosas, como se describe en el capítulo 2.

Con el razonamiento anterior sobre los factores que influyen en el ensuciamiento, la idea de utilizar membranas porosas como las de UF para una aplicación concreta, como podría ser el pretratamiento de agua de mar, habría de evaluarse previamente con procedimientos de caracterización y de medida específicos del agua a tratar con el tipo de membrana a emplear, y no con una membrana de tipo estándar como la empleada en los índices convencionales.

El desarrollo y evaluación de dichos procedimientos específicos y su aplicación con diferentes muestras de agua son parte del objetivo principal de esta tesis.

En las últimas secciones de este capítulo se detallan las principales hipótesis de trabajo consideradas y los objetivos planteados en la presente tesis. Previamente se expone y comenta una revisión general de las principales aplicaciones y tratamientos de agua con membranas de UF y el problema del ensuciamiento de las membranas en estas aplicaciones.

1.2. LA ULTRAFILTRACIÓN Y EL TRATAMIENTO DE AGUAS

1.2.1. La tecnología de membranas en el tratamiento de aguas

El agua es un recurso básico para la vida e imprescindible para cubrir las necesidades básicas de la población humana en el planeta. Los tres grandes sectores de consumo humano en el mundo son la agricultura (70 %), industria (19 %) y uso doméstico (11 %) [11, 12]. La demanda actual de agua dulce y de agua potable de la población supera a las fuentes y recursos naturalmente disponibles, provocando serios problemas en diversas regiones del mundo y en una parte importante de la población mundial que no tiene garantizado el acceso a este recurso básico [13]. Por otro lado, existe una demanda creciente en las actividades agrícolas e industriales de agua natural limpia o tratada, lo que incrementa los problemas de escasez y disponibilidad de este recurso. La contaminación de las fuentes naturales producto de las actividades industriales y urbanas así como las alteraciones del clima que afectan a los recursos hídricos disponibles repercuten también y limitan la posibilidad de cubrir la demanda de la población humana. Ante este panorama de creciente demanda y escasez de los recursos hídricos, las tecnologías de reutilización, depuración y producción de agua son cada vez más importantes para poder cubrir las necesidades de consumo humano. En la línea de mejora y desarrollo de tecnologías de tratamiento y producción de agua en condiciones para su consumo, los procesos y tecnologías de membranas están experimentando un aumento creciente desde las últimas décadas. Dentro de estas tecnologías de membranas, el tratamiento de aguas con membranas de ultrafiltración (UF) está siendo una de las que mayor crecimiento está teniendo en diferentes procesos y aplicaciones.

La UF en el campo del tratamiento y depuración de aguas continentales (de acuíferos, ríos y lagos) para la obtención de agua potable es una tecnología empleada ya desde las últimas décadas [14] al igual que en el tratamiento y depuración de aguas residuales [15]. Otro campo de la UF relativamente nuevo es su aplicación como etapa de pretratamiento en los procesos de desalación por ósmosis inversa (OI) de agua de mar y aguas salobres [11, 16].

La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas continentales para la producción de agua potable usan métodos convencionales en sus procesos como son la coagulación-fluoculación, sedimentación, filtros de arena, desinfección y ozonización [11, 17]. Sin embargo, debido a la contaminación por vertidos de la población y por la actividad industrial que afectan a las fuentes de captación de agua, estas plantas convencionales de tratamiento presentan dificultades en la obtención de agua totalmente libre de sustancias contaminantes. Los métodos tradicionales se han mostrado poco adecuados para eliminar toxinas, residuos farmacéuticos y herbicidas presentes en las fuentes de agua [11, 17–20]. Igualmente, en algunos casos los tratamientos biológicos empleados en las plantas convencionales no evitan el crecimiento de las bacterias en los sistemas de distribución debido al alto contenido de la materia orgánica en el agua captada [21] o a la presencia de determinados microorganismos persistentes a los tratamientos [22]. Otro problema que se presenta al emplearse la cloración como método de desinfección es la formación de subproductos perjudiciales para el consumo humano y difíciles de eliminar.

Problemas como los comentados en las plantas de tratamiento convencional obligan a plantear métodos alternativos o tecnologías de mejora en dichas plantas. La integración de tecnologías de membrana, y específicamente de UF como se ha mencionado, como proceso principal o como proceso en alguna etapa del tratamiento, está resultando cada vez de mayor interés. De hecho, la integración o combinación de métodos convencionales y de tecnologías de membrana actualmente parece ser una de las mejores alternativas para solucionar en gran medida las limitaciones expuestas de los métodos de tratamiento convencionales [11].

Estos procesos de membrana alternativos o integrados con procedimientos convencionales emplean membranas de microfiltración (MF) y UF principalmente y en ciertos casos también membranas de nanofiltración (NF). Aunque los límites de distinción entre un tipo de membranas y otras es un tanto difusa, a nivel de tamaño de poro puede considerarse que las membranas de MF tienen un rango de tamaño de poro de 0,1 a 5 micras siendo capaces de eliminar partículas en suspensión y microorganismos patógenos en general, dentro de este rango. Las membranas de UF presentan un rango de tamaño de poro de 10 a 100 nm y pueden eliminar partículas no sedimentables o coloides y moléculas de alto peso molecular como determinadas proteínas, en función de peso molecular de corte (PMC) de la membrana [23]. Tanto las membranas de MF como de UF se consideran como membranas porosas, y no son capaces de rechazar sustancias en estado de disolución como sales o pequeñas

moléculas. Las membranas de NF, con un rango de tamaño de poro de 1 a 2 nm, pueden eliminar determinadas sales disueltas y pequeñas moléculas.

Los procesos de tratamiento con membranas ofrecen varias ventajas frente a los métodos convencionales como son el no requerir o requerir en menor medida productos químicos, una calidad relativamente buena del agua obtenida, una reducción de residuos o barros producidos y un menor requerimiento de espacio para la planta [24]. La facilidad de operación y mantenimiento de la planta al ser un solo proceso en lugar de diferentes procesos resulta otra ventaja frente a las plantas convencionales, teniendo también un menor coste de operación.

El tratamiento de aguas con membranas puede aplicarse como proceso único o como proceso combinado o integrado con otro proceso de pretratamiento, entendiéndose en este caso como un proceso híbrido de membrana [11]. El proceso de pretratamiento previo al tratamiento con membrana puede consistir en un tratamiento convencional (coagulación, fluoculación o sedimentación) o en otro proceso de membrana. Los procesos híbridos de membranas están empezando a ser aplicados y desarrollados al observarse que presentan ventajas frente a los procesos únicos de membrana, especialmente cuando están presentes altos contenidos de materia orgánica de origen natural (MON) o contenido orgánico en general [25,26]. En estos casos de un único proceso de membrana de MF o de UF se presentan principalmente dos problemas: el ensuciamiento de las propias membranas principalmente por la materia orgánica y la dificultad de ser eliminada totalmente dicha materia orgánica en el agua producida. La combinación del proceso de membrana con un pretratamiento convencional, proceso híbrido o combinado, proporciona una barrera adicional a dichas sustancias que puede mejorar en gran medida la efectividad del tratamiento de filtración, tanto en términos de disminución del ensuciamiento como en la calidad del agua producida. Uno de los tratamientos combinados o híbridos de membrana que parecen más prometedores en este sentido es la UF con pretratamiento de coagulación como acondicionamiento previo del agua, habiéndose observado su eficiencia en la disminución del ensuciamiento y en la mejora de la calidad del agua [11]. En estos procesos híbridos coagulación/UF la adición de productos químicos es en general muy inferior a la requerida en los procesos convencionales [16].

Como se ha mencionado, uno de los principales problemas de los procesos de membrana, tanto como proceso unitario como proceso híbrido o combinado, es el

del ensuciamiento de las propias membranas, que se trata con más detalle en la sección 1.2.3.

Los procesos de membrana de MF y de UF, además de emplearse en el tratamiento y depuración de aguas continentales, también están empezando a ser aplicados de forma creciente como procesos de pretratamiento del agua de mar en las plantas de producción de agua por OI. También en estas plantas de OI los pretratamientos con membranas se están empezando a aplicar como procesos únicos o como procesos híbridos o combinados con otro tratamiento convencional [11].

La tecnología de producción de agua por OI a partir del agua de mar resulta hoy en día un proceso fundamental para asegurar el suministro de agua en muchas regiones costeras del mundo, como es en particular el caso de las Islas Canarias [27]. La aplicación y uso de estas tecnologías de membrana como pretratamiento en la desalación de agua por OI se comenta con más detalle en la siguiente sección 1.2.2.

1.2.2. La ultrafiltración como pretratamiento en la desalación de aguas

En las plantas de desalación de agua por OI los pretratamientos convencionales han sido y siguen siendo ampliamente utilizados. Muchos de estos pretratamientos son similares a los empleados en las plantas de tratamiento y depuración de aguas como la coagulación, fluoculación o sedimentación además del uso de productos químicos específicos como antincrustantes [23]. Un tratamiento también muy empleado y que es predominante hoy en día como tratamiento convencional es la prefiltración mediante lechos de tipo granular, por gravedad o a presión [16].

No obstante, por el tipo de limitaciones que presentan los tratamientos de tipo convencional indicadas en la sección 1.2.1 anterior, las tecnologías de membrana (MF/UF/NF) como procesos de pretratamiento previo al proceso de OI en la desalación de agua de mar se encuentran actualmente en una fase de creciente aplicación y desarrollo.

El pretratamiento con membranas en la desalación por OI presenta interesantes ventajas respecto a los pretratamientos convencionales aunque aún se encuentran en fase relativamente inicial de desarrollo e implantación [11]. En el año 2010 aproximadamente poco más de una veintena de plantas de mediana y gran escala de desalación por OI contaban con este tipo de pretratramiento de MF o UF, aunque

desde entonces se ha estado optando por la implantación de este pretratamiento, en fase de montaje o de proyecto en un número creciente de plantas de desalación [16]. En algunos trabajos recientes se hace una revisión y comparación entre los métodos convencionales y los de membrana como fase de pretratamiento previo del agua de mar a la etapa de desalación por OI [16, 23, 28]. Como se ha mencionado, un pretratamiento convencional típico es la filtración sobre arena o en medio granular en general, considerando genéricamente como tales a filtros que constan de una o más capas de material filtrante y que pueden operar por gravedad o por presión [16, 29]. Los materiales más utilizados en diferentes granulometrías son la arena y la antracita, denominándose como filtros duales cuando emplean ambos tipos de lechos granulares alternados en capas (medio de filtración granular dual, MFD).

Entre los métodos de pretratamiento no convencionales por membrana, la UF se señala como un proceso de coste relativamente bajo y eficiente en la eliminación de sólidos y sustancias orgánicas en suspensión, microorganismos y virus [16, 23]. La UF tiene una capacidad mayor y más amplia de remoción de este tipo de de pequeñas partículas de rango submicrónico que los medios convencionales de filtración granular [16]. Además la UF en términos de operación y de calidad del agua se ve mucho menos afectada por los cambios estacionales que los procesos de filtración granular simples o duales. Igualmente, el acondicionamiento previo del agua ya sea por coagulación o por fluoculación no resulta ser tan crítico en los procesos de UF como en los de filtración granular, requiriendo, a nivel general y en función del tipo de agua a tratar, de una dosificación de producto notoriamente inferior.

En los procesos de filtración granular el uso de coagulante es crítico en la efectividad y funcionamiento del proceso. Sin coagulación estos filtros solo presentan capacidad de remoción de partículas superiores a 50 micras, además de verse afectados más severamente por ensuciamiento y colmatación. Con coagulación los procesos de filtración granular son capaces de llegar a eliminar partículas del orden de 0,2 micras de tamaño [16]. En casos en los que el agua de mar captada presenta altos índices de turbidez, superiores a 30 NTU de forma regular, en los procesos de filtración granular se suele requerir además de un tratamiento previo como la sedimentación o como la flotación por aireación en la que se emplean pequeñas burbujas para arrastar a la superfice partículas finas (algas, sedimentos, detritos) y sustancias orgánicas (aceites, grasas) contenidas en el agua de mar [16].

Los sistemas de pretratamiento con membrana pueden eliminar partículas más finas que los medios granulares, del orden de 0,1 micras (membranas de MF) o del orden de 0,01 micras (membranas de UF) por separación física directa. Por ello y como se ha mencionado, la dosificación previa de coagulante no resulta tan crítica como en los medios de filtración granular. Los sistemas de membranas de MF y UF se han mostrado muy eficientes en la reducción de los niveles de turbidez por debajo de 0,1 NTU, con valores regularmente por debajo de 0,03 a 0,05 NTU [16]. Los niveles del índice SDI_{15} del agua tras el tratamiento con membranas suele también estar por debajo del valor de 3 durante más del 90 % de tiempo de operación como término medio. Entre estos dos tipos de membrana, la UF está teniendo una mayor aplicación por su capacidad de eliminar partículas y sustancias más pequeñas debido a su menor rango de tamaño de poro [30]. Al final de esta sección se comentan otros detalles en relación a la comparación entre el uso de membranas de MF y de UF.

Sin embargo los procesos de membrana, considerando específicamente los más selectivos de UF, no llegan a eliminar una cantidad significativa de la materia orgánica disuelta que pueda estar presente en el agua de mar captada y que puede provocar el problema del bioensuciamiento, conocido también como biofouling, en las membranas de OI. La combinación con otro tratamiento convencional anterior o posterior a la UF puede proporcionar una mayor eficiencia en la reducción de dicha materia orgánica.

En algún caso se ha comprobado que un sistema convencional de tipo granular resulta más adecuado que el sistema de UF en la reducción del potencial de bioensuciamiento del agua de suministro a la etapa de OI [31], especialmente en periodos de presencia de alto contenido de algas y materia orgánica natural (MON) en el agua de mar. Se puede considerar, por tanto, que cada caso requiere una evaluación específica según las características del agua de mar y de su forma de captación (pozo costero o toma abierta) además del diseño y funcionamiento específico del proceso de pretratamiento. Una variante o tendencia reciente en auge en la aplicación de la UF como pretratamiento del agua de mar es la combinación o integración de un tratamiento convencional previo como la coagulación y/o fluoculación, constituyendo un sistema híbrido de membrana [11], como ya se ha mencionado en la sección 1.2.1 anterior también para las plantas de tratamiento y producción de agua tomada de fuentes continentales (ríos y lagos). Este tipo de sistema híbrido de coagulación y membrana puede mejorar dos de los principales problemas que se tienen con los procesos de pretratamiento del agua de mar con

membranas de MF o de UF que son: (i) el ensuciamiento de dichas membranas de pretratamiento y (ii) el bajo o pobre rechazo de materia orgánica disuelta.

En un estudio comparativo de MF y UF se ha observado que las membranas "finas" de UF (membranas que rechazan compuestos del tamaño de 20 kDa o menores) pueden producir un filtrado con un potencial de ensuciamiento menor de las membranas de OI que el producido por membranas de MF de 0,1 micras [16,32]. No obstante, se observaba también que estas membranas de MF producían un filtrado con una calidad respecto a la turbidez y al SDI similares al producido por membranas de UF de 100 kDa. En algunos trabajos recientes se ha probado el uso de membranas sumergidas de MF como pretratamiento en OI [11, 33, 34]. En estos sistemas se combinan tratamientos de coagulación y de adsorción llegando a poder rechazar hasta un 70 % de la materia orgánica disuelta.

Aunque la MF y los sistemas híbridos o combinados con MF están teniendo aplicación, los sistemas de pretratamiento con UF están teniendo una mayor implantación al ser membranas que constituyen una barrera de mayor rechazo de sustancias ensuciantes en OI. En algunos trabajos se muestran las ventajas que presentan en general las membranas de UF frente a las de MF [30, 35, 36].

Localización y capacidad de la planta	Tipo de pretratamiento de UF	Velocidad de carga hidráulica o flujo	Tipo de toma
Adelaida, Australia, 300000 m^3/día	Membranas de UF sumergidas	50 a 60 L/m^2 h	Toma abierta
Fukuoka, Japón, 96000 m^3/día	Membranas de UF a presión	60 a 80 L/m^2 h	Por galería de infiltración
Kindasa, Arabia Saudi, 90000 m^3/día	Medio de filtración granular a presión con membranas de UF a presión	Filtración granular: 15 a 20 m^3/m^2 h Flujo en UF: 75 a 100 L/m^2 h	Toma abierta zona de puerto
Palm Jumeirah, UAE, 64000 m^3/día	Membranas de UF a presión	55 a 65 L/m^2 h	Toma abierta
Yu-Huan, China, 34500 m^3/día	Membranas de UF sumergidas	30 a 50 L/m^2 h	Toma abierta
Colakoglu, Turquía 6700 m^3/día	Membranas de UF a presión	50 a 60 L/m^2 h	Toma abierta

Tabla 1.1: Grandes plantas de desalación con pretratamientos de membrana. (Adaptado de [16])

En procesos híbridos de coagulación con membrana se ha observado también que el uso de membranas de UF proporciona valores de SDI menores que los obtenidos con membranas de MF [37]. También se ha observado que un sistema híbrido coagulación/UF respecto a un pretratamiento convencional puede producir agua de calidad más constante y apta para OI incluso en periodos de fluctuación en la calidad del agua de mar captada [38]. Actualmente la mayoría de pretratamientos de membrana en plantas de OI emplean sistemas integrados o híbridos de UF [11]. Algunas de las plantas de medio o gran tamaño que operan hoy en día con un pretratamiento de UF se indican en la Tabla 1.1.

1.2.3. El ensuciamiento en membranas de ultrafiltración

Aún considerando que un tratamiento de UF resulte efectivo en el rechazo de las sustancias que se pretendan eliminar, un factor crítico que determina que sea viable es el ensuciamiento que pueden sufrir las membranas durante su operación, como se ha comentado en las secciones 1.2.1 y 1.2.2 anteriores.

El tipo y grado de ensuciamiento que pueden sufrir las membranas de UF depende, además de las características de la propia membrana, de las sustancias presentes en el agua a tratar que presentan características propias según el origen y tipo de tratamiento: depuración de aguas residuales, potabilización o pretratamiento en desalación de agua de mar. No obstante, aunque la composición y grado de concentración de las sustancias que pueden ensuciar las membranas de UF es variable y depende del origen del agua a tratar, hay ciertos aspectos comunes en los mecanismos de ensuciamiento que pueden ser considerados de forma general en los diferentes tratamientos mencionados. Igualmente, además del tipo de sustancias presentes en el agua a tratar, las características morfológicas de la membrana de UF, su estructura de poros y tipo de material, influyen en gran medida en el grado y tipo de ensuciamiento que se puede producir.

Las sustancias presentes en el agua que potencialmente pueden producir ensuciamiento en membranas porosas de MF o UF son partículas en estado de suspensión inorgánicas u orgánicas (de tamaño micrónico, submicrónico o coloidal) y sustancias disueltas principalmente de tipo orgánico. Las sustancias orgánicas (en estado coloidal, macromolecular o micromolecular) se identifican como causantes principales del ensuciamiento en membranas de UF, principalmente la materia orgánica de origen natural (MON) [39–44]. Se ha observado también que las sustan-

cias orgánicas que producen mayor ensuciamiento en membranas de UF no son del mismo tipo que las que producen mayor ensuciamiento en membranas de OI [45].

En el tratamiento de aguas residuales domésticas, algunos trabajos que estudian la influencia y distribución del tamaño de las partículas ensuciantes muestran que los coloides y las sustancias orgánicas disueltas contribuyen más al ensuciamiento que las partículas de mayor tamaño en estado de suspensión [15, 46]. Se observa que las sustancias de menor tamaño presentan una mayor tendencia a la obturación o restricción de los poros y a formar depósitos sobre la superficie de la membrana, produciendo una importante reducción de la permeabiliad [47]. En un estudio reciente sobre la composición de sustancias ensuciantes y su efecto en el ensuciamiento de membranas de UF con aguas residuales se ha observado que los coloides presentan mucha más irreversibilidad en el ensuciamiento que otros componentes y fracciones de sustancias orgánicas presentes en el agua tratada [48]. Se observó también que las interacciones entre coloides y otras sustancias presentes tienen influencia también en el grado de ensuciamiento de las membranas.

Otros estudios muestran que entre las sustancias orgánicas que se identifican como causantes principales del ensuciamiento se encuentran las sustancias poliméricas disueltas de origen celular o extracelulares (denominadas como EPS) y los productos microbianos solubles (denominados como SMP) normalmente proteínas y polisacáridos [15, 49]. En determinados estudios se ha observado que en presencia de determinados iones ciertas sustancias orgánicas pueden unirse formando tortas o capas que se depositan sobre la membrana [50]. También se ha observado que no puede establecerse una relación directa entre el tamaño o tipo de proteínas o polisacáridos con el ensuciamiento y disminución de permeabilidad que puede producirse en una membrana de UF [51]. Sí se ha observado, no obstante, que el nivel de concentración de estas sustancias orgánicas afecta al grado del ensuciamiento y también al grado de irreversibilidad del ensuciamiento que se produce en la membrana [15, 52, 53].

Además de la aplicación como tratamiento y depuración de aguas residuales, también en las últimas décadas la UF es una tecnología ampliamente empleada para la producción de agua potable a partir de fuentes o recursos hídricos naturales continentales (ríos y lagos). También en este campo uno de los principales factores críticos de esta tecnología es ensuciamiento de las membranas [14, 54]. El grado de ensuciamiento que puede afectar en estos casos a las membranas de UF no es tan severo como en el tratamiento de aguas residuales, si bien determinados

periodos o episodios puntuales como tormentas, proliferación de microorganismos o incremento de vertidos en las fuentes naturales pueden producir un incremento apreciable del grado de ensuciamiento de las membranas. Hoy en día se siguen estudiando e investigando los fenómenos del ensuciamiento de las membranas y su eficiencia en la eliminación de contaminantes en la producción de agua potable [1, 14, 55–59]. El efecto de tratamientos combinados con UF tanto para reducir el ensuciamiento de las membranas como para aumentar la eficiencia en el rechazo y eliminación de sustancias es un área en creciente desarrollo e investigación, como se ha mencionado en la sección 1.2.1 al comentar los tratamientos híbridos. En este sentido se están probando la combinación con pretratamientos convencionales como la coagulación, adsorción con partículas de carbón activo y procedimientos de preoxidación principalmente [14]. Para reducir el ensuciamiento también se aplican estrategias enfocadas al modo de operación de las membranas como la aplicación de diferentes condiciones de operación ya sea a presión constante o a volumen constante [60, 61] y el ensayo de ciclos diversos de lavados para la limpieza de las membranas [62]. Una adecuada frecuencia de lavado mejora la operación de las membranas de UF y se ha observado que puede resultar más efectivo fijar las frecuencias de lavado en función del volumen filtrado por las membranas que del tiempo de operación de las mismas.

Respecto al tipo de limpieza o lavados en membranas de UF se suele distinguir entre lavados de tipo físico con agua limpia o filtrada y lavados de tipo químico. Los lavados físicos se realizan usualmente mediante filtración a contracorriente de agua limpia o agua filtrada por las mismas membranas seguidos de lavados también con agua limpia o filtrada en el mismo sentido de la filtración. Estos lavados se efectúan de forma periódica y evitan la acumulación o crecimiento de sustancias ensuciantes en la membrana. Existen diversos estudios sobre la eficiencia de diferentes sistemas de lavado en membranas de UF, condiciones de operación y frecuencias, en función del tipo de sustancias ensuciantes [14, 63, 64]. Al igual que el lavado periódico de tipo físico con agua, el lavado o limpieza química de la membrana es una operación importante en el mantenimiento de las condiciones de operación y permeabilidad. El tipo de limpieza química de la membrana depende del agente químico empleado en el lavado y principalmente se consideran tres tipos de agentes o soluciones de lavado: soluciones ácidas (efectivas en ensuciamiento de tipo inorgánico), soluciones alcalinas (para ensuciamiento de tipo orgánico) y soluciones biocidas (para mitigar el bioensuciamiento por microorganismos) [14].

Como se ha comentado anteriormente, la aplicación de membranas de UF en el tratamiento de aguas residuales y de producción de agua potable ha sido creciente en los últimos 15 - 20 años, habiendo proporcionado una experiencia importante sobre los tipos y agentes ensuciantes que causan el ensuciamiento en las membranas de UF en estos tipos de tratamiento. Al ser más reciente la aplicación de la UF como pretratamiento en la desalación de agua de mar por OI, como se ha mencionado en la sección 1.2.2 anterior, no se tiene todavía una experiencia similar del ensuciamiento de las membranas en este campo aunque la experiencia en los otros campos de aplicación puede servir de buena orientación. Esta experiencia previa sobre los tipos de ensuciamiento y agentes ensuciantes en la depuración y potabilización de aguas puede servir para predecir posibles fenómenos de ensuciamiento en las membranas de UF cuando se emplean como pretratamiento alternativo a los pretratamientos convencionales en la desalación de agua de mar por OI [16].

A pesar de que, como se indica, su aplicación como pretratamiento del agua de mar es relativamente reciente, de poco más de un lustro en plantas de medio o gran tamaño, ya se tiene no obstante alguna experiencia a nivel industrial y también en pequeña escala de la UF con agua de mar. Se ha observado que en este caso en la captación del agua es conveniente emplear microfiltros de tamiz más fino, del orden de 80 a 120 micras, que los empleados en los tratamientos de UF con agua de ríos o lagos o con aguas residuales, normalmente del orden de 400 a 500 micras, por el tipo de pequeñas partículas capaces de dañar la membrana que pueden estar presentes en el agua de mar, según experiencias en la costa de California [16]. Igualmente, con agua de mar las membranas de MF por su mayor tamaño de poro suelen presentar mayor tendencia al ensuciamiento que las membranas de UF. Por este motivo, y por su mayor eficiencia como barrera más selectiva en el rechazo de pequeñas partículas y sustancias, las membranas de UF están teniendo mayor implantación que las membranas de MF en el pretratamiento del agua de mar. Un fenómeno específico e importante a considerar en el tratamiento con agua de mar es la posible presencia de algas y su grado de concentración, con episodios puntuales de proliferación, que provoca problemas de ensuciamiento principalmente por las sustancias extracelurares que pueden liberarse en los procesos operados a presión. Este hecho y su frecuencia puede ser importante a la hora de considerar un tipo de pretratamiento, pretratamiento convencional o con membranas de UF, o el modo de operación de las membranas de UF en caso de emplearse [16].

La filtración con membranas de UF puede realizarse por operación a presión o en vacío. Cada uno de los modos de operación al compararse presentan ventajas e

inconvenientes en términos de costes de montaje, operación y de mantenimiento. El modo de operación también puede influir en el grado de ensuciamiento de las membranas. Igualmente, las características físico-químicas del agua de mar a tratar pueden tener influencia en la conveniencia o adecuación de uno u otro modo de operación. Por ejemplo, los sistemas de UF a presión resultan más efectivos y competitivos en aguas de temperatura media relativamente baja (15ºC o menos), baja turbidez y bajo contenido en materia orgánica y algas [16]. Por otro lado, los sistemas de UF de membranas sumergidas con operación en vacío resultan más adecuados en el tratamiento de aguas con calidad variable en términos de turbidez (de más de 20 NTU) que con frecuencia se pueden tener en aguas con captación abierta cercana a la costa. Los sistemas de membranas sumergidas de UF generalmente requieren menos lavados al concentrarse menos partículas sobre la superficie de la membrana. No obstante, este tipo de membranas operadas en vacío tienen costes de montaje más altos, requieren mayor espacio para su instalación y su producción está limitada por la diferencia de presión, en un rango de 0,1 a 0,8 bar frente al rango de operación de 1 a 2,5 bar de las membranas de UF a presión.

Las condiciones específicas locales, principalmente el tamaño de la planta y la calidad del agua de mar captada, pueden favorecer la elección de un modo u otro de operación del sistema de pretratamiento de UF. En pequeñas plantas los sistemas de UF a presión son claramente más competitivos por costes de instalación, si bien también se emplean en plantas grandes como puede observarse en la Tabla 1.1.

1.2.4. Predicción del ensuciamiento en ultrafiltración

Según lo expuesto y comentado en las secciones anteriores de este capítulo en relación al problema del ensuciamiento en membranas de UF, se considera que a la hora de elegir un tipo de membrana de UF para el tratamiento de aguas o para el pretratamiento en el caso de desalación de agua de mar es conveniente realizar estudios previos de evaluación y de eficiencia con el tipo de agua a tratar en cuestión.

En diferentes trabajos se señala esta importancia de realizar experiencias previas de evaluación del ensuciamiento y de eficiencia de las membranas con el tipo de agua a tratar, tanto en ensayos a escala piloto o de laboratorio como en planta en periodos prolongados de tiempo. Un hecho constatado, según la experiencia previa del uso de membranas de UF en los últimos años con plantas de depuración y

potabilización de agua, es que no se deben emplear membranas que no hayan sido testeadas previamente con el tipo de agua a tratar [16]. Como se ha mencionado anteriormente en la sección 1.1 y como se comenta con más detalle posteriormente en las secciones 2.3 y 2.4, las técnicas de predicción del ensuciamiento basadas en la medida de índices convencionales como el SDI y el MFI que se han desarrollado y planteado principalmente para la evaluación del ensuciamiento de membranas de OI no resultan adecuadas para la predicción del ensuciamiento de membranas porosas como las de UF.

Para comprobar la eficiencia de la operación con membranas de UF es común realizar en la misma planta, o en planta piloto, una evaluación del ensuciamiento y de la eficacia de las operaciones de lavado en periodos prolongados de tiempo. El tiempo en estos ensayos suele ser del orden de semanas o meses. Para un tipo de agua a tratar con estos ensayos es posible evaluar el efecto de las condiciones de operación, del tratamiento previo del agua con aditivos o coagulantes y del tipo de limpieza o lavado.

Recientemente algunos autores han probado el ajuste de diferentes índices de ensuciamiento referidos en la bibliografía en este tipo de ensayos de larga duración [65–67]. Este tipo de ensayos son prácticos y permiten evaluar de forma aproximada el funcionamiento de una planta de UF respecto a los fenómenos de ensuciamiento. No obstante, estos ensayos requieren periodos relativamente prolongados de tiempo, con el inconveniente de orden práctico que ello supone. Por otro lado, durante ensayos a escala piloto es bastante posible que se presenten fluctuaciones en la composición del agua a tratar de forma que el efecto en el ensuciamiento de las condiciones de operación o de los pretratamientos puede verse afectada o alterada.

Dentro del ámbito planteado en este trabajo de tesis, se considera que el creciente uso de de membranas de UF en diferentes campos de tratamiento de aguas, y más recientemente en el pretratamiento del agua de mar, hace necesario que se desarrollen técnicas específicas de predicción del ensuciamiento en este tipo de membranas. En los últimos años ha habido algunos trabajos y propuestas en la línea de mejora en la predicción del ensuciamiento basados en determinados índices, que se describen en la sección 2.3.3. Se considera, no obstante, que es necesario mejorar el enfoque general sobre la evaluación del ensuciamiento en membranas de tipo poroso como las de UF, procurando una base teórica simple y comprensiva en los parámetros o índices de medida del ensuciamiento que se puedan emplear así como la propuesta de métodos experimentales prácticos y sencillos con los que puedan ser medidos.

1.3. HIPÓTESIS

Para el desarrollo del presente trabajo de tesis se han tenido en cuenta una serie de hipótesis que a su vez se han considerado para establecer los objetivos planteados que se indican en la siguiente sección 1.4. Las hipótesis se han tomado a partir de aspectos tratados en la revisión teórica del ensuciamiento de membranas porosas que se realiza en el capítulo 2 y de aspectos generales comentados en las secciones anteriores en este capítulo de introducción.

Así, se plantean a priori las siguientes hipótesis de trabajo:

1. Las medidas de decaimiento de flujo en la etapa inicial de la filtración pueden ofrecer una información significativa del ensuciamiento de la membrana, siendo ésta una etapa menos estudiada y tratada en el problema del ensuciamiento que las etapas siguientes o estacionarias de la filtración.

2. Además de las características del agua, en las que se basan los índices convencionales, en el ensuciamiento y su caracterización han de considerarse también los factores relacionados con la propia membrana y con las condiciones hidrodinámicas observando la conveniencia de plantear o redefinir medidas de caracterización que contemplen estos factores.

3. La operación de flujo cruzado en la membrana puede ofrecer información diferente y más específica respecto a la caracterización del ensuciamiento que la obtenida en operación en final ciego. Esta información más específica se tiene en diferentes aspectos:

   a) La disminución inicial de flujo de permeado cuando la membrana opera en flujo cruzado es específica de este modo de operación y determina el flujo operacional efectivo inicial en este modo de operación.

   b) El tipo de sustancia que produce mayores problemas de ensuciamiento, tanto en membranas porosas como no porosas, es la identificada genéricamente como materia coloidal. Las sustancias coloidales son las que presentan mayor influencia y tendencia al ensuciamiento en las fases iniciales de filtración en operación de flujo cruzado. En operación de final ciego no llega a distinguirse esta diferencia selectiva en el ensuciamiento de las sustancias coloidales.

c) En la fase inmediatamente posterior al decaimiento inicial de flujo y en el mismo modo de operación de flujo cruzado se puede llegar a detectar y evaluar otros fenómenos también presentes en el ensuciamiento de la membrana.

4. El uso de un módulo de flujo cruzado no diseñado y fabricado específicamente puede ser apto para la determinación de las medidas de ensuciamiento planteadas. No obstante, los resultados y conclusiones pueden indicar la conveniencia de un tipo de módulo de flujo cruzado de diseño más específico.

5. Las medidas de caracterización con determinadas membranas y efluentes a escala de laboratorio y con periodos limitados de tiempo de ensayo, aunque no lleguen a reproducir las condiciones de planta, sí pueden proporcionar información sobre los fenómenos de ensuciamiento que se pueden presentar a mayor escala. Esta hipótesis podría verificarse con ensayos a escala piloto.

1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS

En la sección 1.2.4 se ha mencionado brevemente el área de trabajo en el que se enfoca esta tesis y en la anterior sección 1.3 se han indicado una serie de hipótesis de trabajo que se han tenido en cuenta para establecer los objetivos que se plantean.

En esta tesis se ha establecido un objetivo general y otros objetivos más específicos implicados o relacionados con dicho objetivo general y que se indican seguidamente.

Objetivo General:

- Disponer de un procedimiento predictivo del ensuciamiento de membranas de ultrafiltración mediante la medida de parámetros específicos para este tipo de membranas y que requieran un tiempo corto o limitado de ensayo.

Objetivos Específicos:

1. Implementar un sistema de laboratorio de filtración con un módulo convencional de flujo cruzado para medida de flujo de permeado con membranas planas porosas.

2. Desarrollar procedimientos de caracterización del ensuciamiento a partir de la medida de parámetros de incremento de resistencia en la etapa inicial de filtración empleando un periodo de tiempo limitado de ensayo, entre 1 y 2 horas por consideración práctica.

3. Determinar la influencia del tipo de membrana y del tipo de contenido del agua en los parámetros de caracterización del ensuciamiento empleados.

4. Determinar las limitaciones de los procedimientos de medida y de los parámetros de caracterización empleados. Principalmente, la comprobación de:

   a) La adecuación del tiempo de medida de corta duración establecido en la obtención de resultados.

   b) Tipos de agua en los que se obtienen medidas significativas.

5. Aplicar los procedimientos y parámetros empleados para la posible caracterización del ensuciamiento con agua de mar en membranas de ultrafiltración.

6. Indicar posibles mejoras en función de los resultados de los procedimientos de caracterización empleados, método y técnica experimental.

1.5. CONTENIDO DE LA TESIS

El estudio y la investigación que se lleva a cabo en la presente tesis doctoral tiene como propósito profundizar y contribuir en aspectos relativos a la predicción y caracterización del ensuciamiento de las membranas de UF y, en consecuencia, contribuir a la prevención de este problema que limita su uso y aplicación.

Para ello se ha planteado aplicar unos procedimientos de medida de parámetros definidos y característicos del ensuciamiento referidos en la bibliografía pero enfocados especialmente en una de las etapas que puede proporcionar una información relevante y significativa del ensuciamiento de la membrana: la etapa inicial de filtración o etapa transitoria de decaimiento del flujo de permeado. Los parámetros aplicados se basan en la medida de la variación de resistencias de ensuciamiento bajo determinadas condiciones. La teoría considerada y la metodología aplicada se detallan en los capítulos y secciones correspondientes.

La metodología desarrollada se ha evaluado a escala de laboratorio con productos comerciales ensuciantes comúnmente empleados en este tipo de ensayos. Tras la evaluación de la metodología con estos productos, se ha planteado también como objetivo de este trabajo iniciar el estudio y evaluación de estos procedimientos de caracterización y predicción del ensuciamiento en la aplicación concreta del pretratamiento del agua de mar con membranas de UF como etapa previa a la desalación por OI.

El interés del uso de la UF como etapa previa de la OI se centra en que, según las características de la propia membrana, permite la eliminación o reducción significativa de sustancias presentes en forma de coloides, macromoléculas y materia orgánica disuelta de origen natural (MON) que contribuyen en gran medida en los procesos de ensuciamiento de las membranas de OI. El principal inconveniente que puede presentar, como se ha comentado, son los posibles problemas de ensuciamiento que pueden producirse en las propias membranas de UF.

Como se indica, el campo de estudio de esta tesis se centra en aspectos de determinación y caracterización del posible ensuciamiento que se puede producir en membranas de UF. En el capítulo 2 de teoría general sobre el ensuciamiento de membranas se hace una revisión teórica de índices y parámetros de ensuciamiento y se determina a partir de ellos un tipo de parámetro que se considera que puede ser adecuado en la evaluación de una de las fases del ensuciamiento en membranas

de UF. En la teoría se revisa también el comportamiento de las membranas de UF en el modo de operación en flujo cruzado que presenta unas características y fases específicas de decaimiento de flujo de permeado, concretamente en la etapa inicial de filtración. En determinadas secciones de este capítulo 2 se incluyen como comentario final aspectos circunstanciales no implicados en el desarrollo teórico fundamental de la tesis aunque considerados de interés y relacionados con el tema.

En el capítulo 3 se detallan las condiciones específicas de medida de los parámetros propuestos, el procedimiento de cálculo de los parámetros y el método experimental en el que se emplea un equipo de filtración de laboratorio en flujo cruzado para membranas planas. En el capítulo 4 se muestran y se comentan los resultados obtenidos en la caracterización del ensuciamiento con diferentes tipos de soluciones de ensayo y con una muestra de agua de mar. En el capítulo 5 se exponen las conclusiones principales a nivel de resultados obtenidos, evaluación del procedimiento, aspectos de mejora y futuras líneas de actuación. En la Figura 1.2 se muestra un esquema simplificado que resume las fases principales de trabajo de esta tesis.

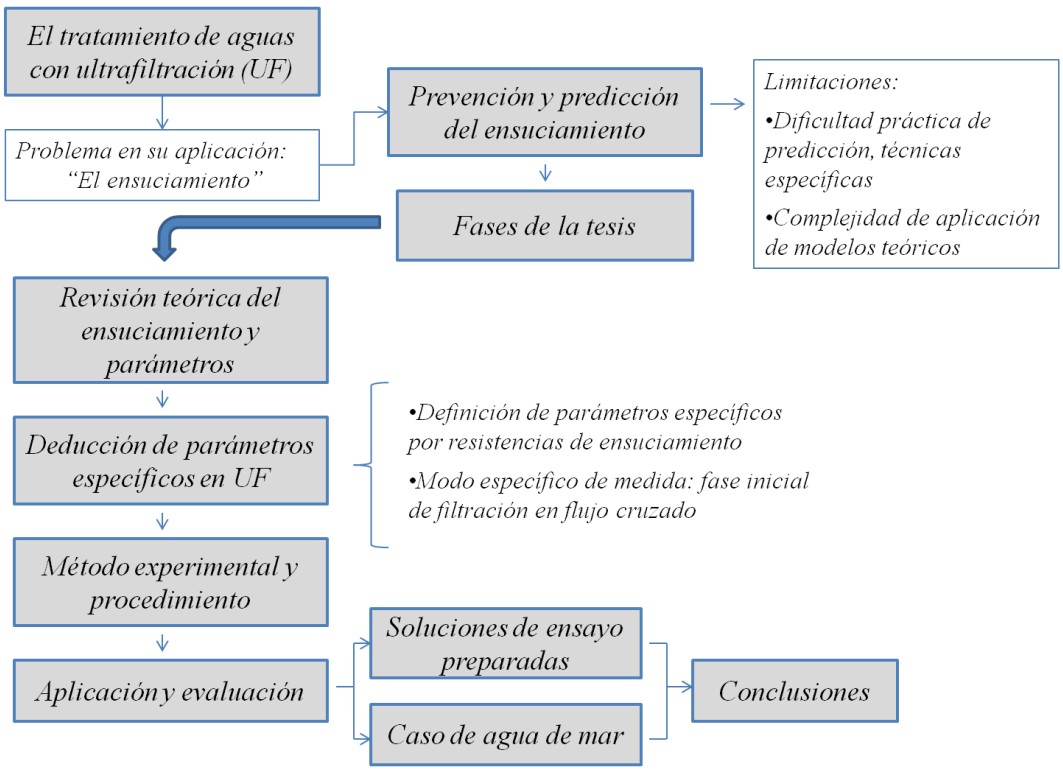

Figura 1.2: Esquema resumen de las fases de la tesis.

Capítulo 2

TEORÍA Y CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO

2.1. PREÁMBULO

En este capítulo se comentan y describen conceptos teóricos generales y también específicos sobre el ensuciamiento de membranas que se han considerado de interés y relevancia en el desarrollo de esta tesis.

A modo de guía en la Figura 2.1 se muestra un esquema con los temas y conceptos principales tratados en las diferentes secciones de este capítulo.

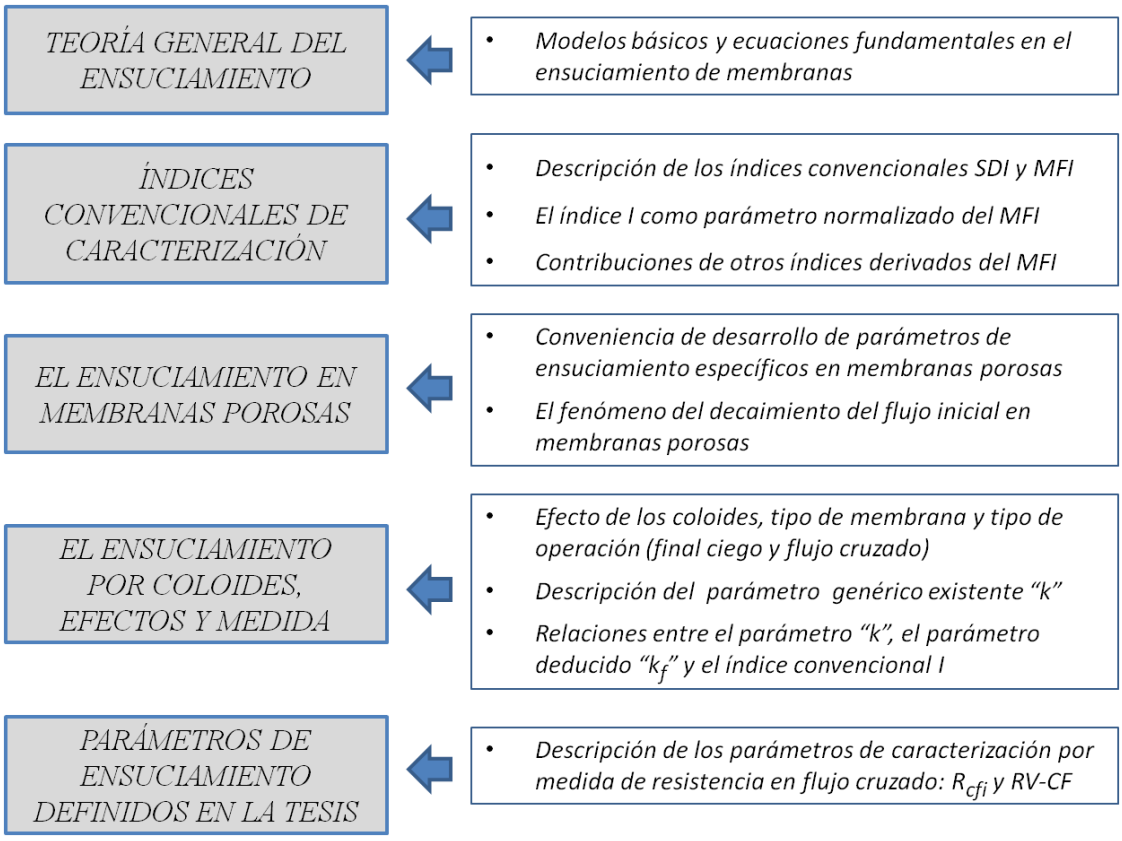

Figura 2.1: Resumen de temas principales tratados en el capítulo 2.

2.2. TEORÍA GENERAL DEL ENSUCIAMIENTO

2.2.1. Tipos de ensuciamiento

Uno de los principales fenómenos que dificultan y limitan los procesos de filtración con membranas como las de ultrafiltración (UF) es la disminución del flujo de permeado que experimentan en mayor o menor medida durante su tiempo de operación. Esto se debe al fenómeno que comúnmente se denomina ensuciamiento o "fouling" y que globalmente hace referencia a los diferentes mecanismos que producen un incremento de resistencia adicional al de la propia membrana durante el proceso de filtración.

El ensuciamiento de la membrana provoca una dificultad añadida en su operación, siendo necesario realizar procedimientos de limpieza para eliminar o reducir dicho ensuciamiento. El coste elevado de estas operaciones puede hacer menos viable el proceso de UF en muchos procesos de separación o purificación [68]. La disminución del flujo de permeado en el proceso de filtración debido al ensuciamiento puede atribuirse a dos fenómenos principales: el incremento de resistencia en la propia membrana y la formación de una capa adicional de resistencia sobre la misma. El ensuciamiento producido por bloqueo o restricción de poros incrementa la resistencia de la membrana mientras que la formación de depósitos crea una capa de resistencia adicional al paso del flujo. De esta forma, el bloqueo de poros y la formación de depósitos se pueden considerar como dos mecanismos esenciales del ensuciamiento [68]. Otros factores, como la adsorción de moléculas o deposición de partículas dentro de los poros o los cambios en las características de la capa de depósito superficial formada pueden afectar al ensuciamiento por incremento o modificación de los dos mecanismos esenciales señalados anteriormente.

En la Figura 2.2 se ilustran diferentes tipos de resistencias de ensuciamiento en una membrana. Cuando se filtra agua limpia, la resistencia de la membrana R_m es la única resistencia presente. La acumulación de partículas en la superficie de la membrana produce una resistencia por formación de depósito o formación de capa R_c. Otros mecanismos y resistencias que afectan a la resistencia propia de la membrana son la resistencia por obstrucción o bloqueo de poros R_{pb} y la resistencia por adsorción de sustancias en el interior de los poros R_a.

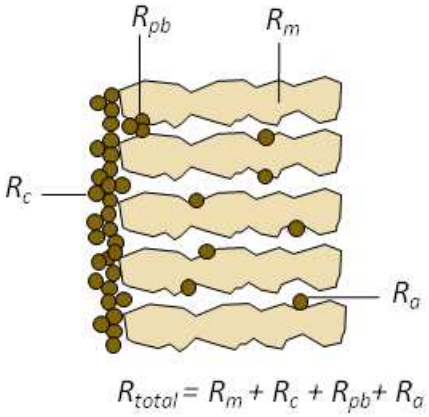

Figura 2.2: Resistencias de ensuciamiento en la membrana.

Otro fenómeno que también puede provocar una disminución del flujo es el fenómeno de *Polarización de la Concentración*, denominado comúnmente como reducción de flujo por CP según el término equivalente en inglés ("Concentration Polarization"). Este fenómeno se produce por un incremento de la concentración de soluto en las cercanías de la superficie de la membrana, sin llegar a formar depósito sobre la misma. Por las condiciones de operación de presión transmembrana y flujo de permeado en el proceso de filtración se puede llegar a un límite de concentración en la superficie de la membrana que puede dar lugar a una formación de depósito en forma de *Capa de Gel* y resistencia R_g, denominada en inglés como "Gel Layer". Este fenómeno se ve ilustrado en la Figura 2.3.

Aunque la capa de polarización de concentración puede provocar una disminución de flujo, no se considera propiamente como un mecanismo de ensuciamiento. El ensuciamiento requiere limpieza para su eliminación mientras que la polarización por concentración desaparece al parar el proceso de filtración.

Los procesos de ensuciamiento se suelen caracterizar mediante diferentes tipos de modelos, entre los que principalmente se distinguen:

- El modelo de ensuciamiento por resistencias en serie.
- Los modelos dinámicos según diferentes mecanismos de ensuciamiento.

En las secciones siguientes se describen los aspectos principales de estos tipos de modelos.

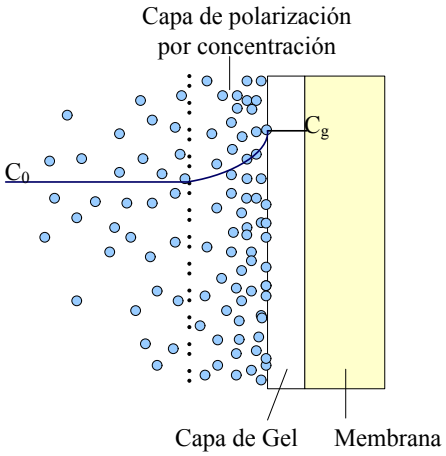

Figura 2.3: Representación esquemática del fenómeno de polarización por concentración y de formación de capa de gel.

2.2.2. Modelo de ensuciamiento por resistencias en serie

Flujo de permeado y ecuación de Darcy

El caudal de permeado Q ($m^3\ s^{-1}$) viene dado por la variación o incremento del volumen permeado V respecto al tiempo t ($Q = dV/dt$). Al dividir el caudal Q por la superficie de la membrana A se tiene el flujo de permeado J ($m\ s^{-1}$) según se expresa en la Ecuación 2.1. El flujo de permeado J también se denomina en la bibliografía como densidad de flujo de permeado o "flux" en terminología inglesa. Puede observarse que el flujo J se expresa en unidad de velocidad.

$$J = \frac{Q}{A} = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} \tag{2.1}$$

En los modelos de ensuciamiento por resistencias en serie se pueden considerar uno o más tipos de resistencias de ensuciamiento, atendiendo a los diferentes mecanismos o tipos de ensuciamiento y considerando la resistencia total como la suma de todas ellas como se ilustra en la Figura 2.2. La ecuación básica denominada como ley de Darcy, Ecuación 2.2, es la que se considera para los modelos de resistencias en serie [69].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu\, R_t} \tag{2.2}$$

En la Ecuación 2.2, ΔP (Pa) es la presión transmembrana o diferencia de presión entre el lado de alimentación y de permeado, μ (Pa s) es la viscosidad dinámica del fluido y R_t (m^{-1}) es la resistencia total al paso del fluido.

Formas de expresar las resistencias de ensuciamiento

La resistencia total R_t según la ecuación de Darcy será la suma de la resistencia de la membrana R_m más las resistencias debidas a los tipos de ensuciamiento considerados presentes. Si se denomina R_f a la resistencia total por ensuciamiento o "fouling", la Ecuación 2.2 queda expresada según la Ecuación 2.3.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \left(R_m + R_f\right)} \tag{2.3}$$

Considerando la Ecuación 2.3, inicialmente la resistencia de ensuciamiento R_f es nula y la permeabilidad de la membrana y su resistencia R_m se determinada a partir de la medida del flujo con agua limpia o flujo inicial J_0. A partir de los valores conocidos de J_0, ΔP y viscosidad μ del agua se determina por la ecuación la resistencia de la membrana R_m.

La resistencia total por ensuciamiento R_f se suele expresar a su vez como suma de diferentes resistencias según los tipos o mecanismos de ensuciamiento considerados presentes en la filtración. Existen dos enfoques, en términos generales, para considerar las resistencias de ensuciamiento que dan lugar a la resistencia total de ensuciamiento R_f [70]. Un primer enfoque se basa en el punto de vista conceptual de los mecanismos, considerando las resistencias según los diferentes mecanismos individuales de ensuciamiento que se presentan en las membranas porosas. Así, como se ilustra en la Figura 2.2 y en Figura 2.3, suelen considerarse las resistencias debidas a la formación de un depósito de capa o torta ("cake" en inglés) R_c o de formación de capa de gel R_g, por concentración de polarización R_{cp}, ensuciamiento por bloqueo de poros R_{pb} o adsorción en los poros R_a.

Otro enfoque respecto al tipo de resistencias de ensuciamiento consiste en considerarlas según el tipo de limpieza requerido para la eliminación de las mismas. Es un enfoque más práctico u operacional, al menos para determinados tipos de procesos de filtración [70], pudiendo clasificarse los tipos de resistencias como reversible R_r, que puede eliminarse por limpieza simple con agua, como irreversible R_{ir}

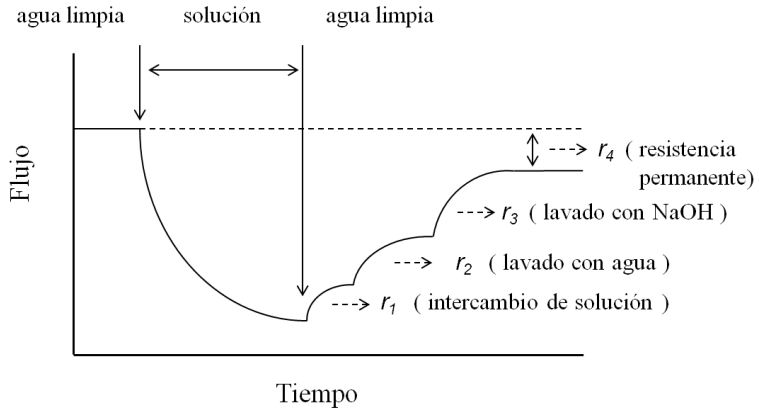

Figura 2.4: Representación esquemática del protocolo de filtración usado para determinar las resistencias en serie.
(Adaptado de [71])

que puede eliminarse por limpieza química y como irrecuperable o permanente R_p que no puede eliminarse por limpieza química y que determina el periodo de funcionamiento o vida de la membrana. Dentro de este enfoque, la denominación de cada resistencia puede variar según los procedimientos de limpieza determinados en cada estudio o trabajo. En la Figura 2.4 se ilustran diferentes resistencias que se pueden determinar en casos concretos a partir de la recuperación del flujo con diferentes tipos de lavado [71].

2.2.3. Modelos dinámicos de ensuciamiento

Otro tipo de modelos empleados son los de tipo dinámico. En estos modelos se pretende predecir el decaimiento de flujo con el tiempo según el tipo de mecanismo de ensuciamiento considerado para cada uno de los modelos. En el desarrollo de los modelos se suelen diferenciar cuatro tipos básicos de mecanismos de ensuciamiento que se ilustran en la Figura 2.5.

Los tres primeros mecanismos que se ilustran en la Figura 2.5 se consideran como mecanismos de bloqueo de poros: bloqueo completo, bloqueo estándard y bloqueo intermedio. El cuarto mecanismo corresponde al mecanismo de deposición superficial o formación de torta o capa. La relación entre el volumen filtrado V y el tiempo de filtración t para cada uno de los cuatro mecanismos en modo de filtración a presión constante se muestra en las ecuaciones de la Tabla 2.1 [72].

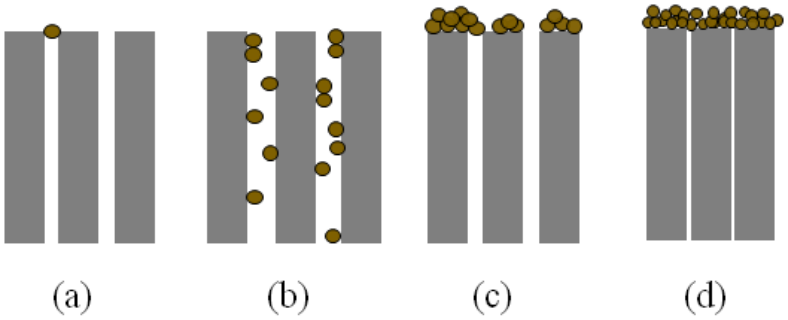

Figura 2.5: Ilustración esquemática de los cuatro tipos de modelos de ensuciamiento. (a) bloqueo completo, (b) bloqueo estándard, (c) bloqueo intermedio, (d) formación de torta.
(Adaptado de [72])

En las ecuaciones que se muestran en la Tabla 2.1, Q_0 es el caudal inicial de permeado y K es una constante con un subíndice que indica el tipo de mecanismo. Hermia [73] determinó una ecuación común característica para los cuatro tipos de mecanismos de ensuciamiento, Ecuación 2.4, determinada por diferenciación de las ecuaciones de la Tabla 2.1.

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K\left(\frac{dt}{dV}\right)^n \tag{2.4}$$

En la Ecuación 2.4, K es una constante general y n el parámetro o índice que define el modelo de ensuciamiento, siendo n=2 para los modelos de bloqueo completo de poros, n=1,5 para el modelo de bloqueo estándar, n=1 para el modelo de bloqueo intermedio y n=0 para el modelo de formación de torta, como se indica en la Tabla 2.2.

La Ecuación 2.4 ha sido empleada en diversos trabajos para identificar el mecanismo de ensuciamiento representando los valores de d^2t/dV^2 frente a los de dt/dV para determinar el valor del parámetro n que indica a su vez el modelo de ensuciamiento. Uno de los inconvenientes de este procedimiento es que requiere realizar cálculos de derivadas a partir de los datos experimentales, siendo sensible a los errores de medida o "ruido" de los datos [72].

Otro procedimiento alternativo para identificar el mecanismo de ensuciamiento es utilizar expresiones o ecuaciones lineales de cada uno de los mecanismos, con la ventaja de no requerir un tratamiento adicional de los datos experimentales, salvo

Modelo	Ecuación	
Bloqueo completo	$K_b\,V = Q_0\,(1 - e^{-K_b t})$	(2.5)
Bloqueo estándard	$\frac{K_s\,t}{2} = \frac{t}{V} - \frac{1}{Q_0}$	(2.6)
Bloqueo intermedio	$K_i\,V = \ln(1 + K_i\,Q_0\,t)$	(2.7)
Formación de torta	$K_c\,V = \frac{2\,t}{V} - \frac{2}{Q_0}$	(2.8)

Tabla 2.1: Ecuaciones que relacionan el volumen filtrado V con el tiempo t en los modelos de ensuciamiento.

una regresión lineal por mínimos cuadrados. En la Tabla 2.1 las expresiones para los mecanismos de bloqueo estándar, Ecuación 2.6, y de formación de torta , Ecuación 2.8, ya se encuentran linealizadas para los valores de volumen de permeado V y de tiempo t. Las ecuaciones linealizadas para los mecanismos de bloqueo completo y de bloqueo intermedio de poros se muestran en la Tabla 2.3 [72].

El principal problema para la identificación de los mecanismos ajustando los modelos a los datos experimentales es que en muchos casos se presentan simultáneamente más de un mecanismo de ensuciamiento. También el propio error de medida de los datos experimentales puede dificultar la identificación clara del tipo de mecanismo. La dificultad de determinar el mecanismo de ensuciamiento ha sido ob-

Modelo	n
Bloqueo completo	2
Bloqueo estándard	1,5
Bloqueo intermedio	1
Formación de torta	0

Tabla 2.2: Valores del índice n según modelo de ensuciamiento en Ecuación 2.4.

Modelo	Ecuación	
Bloqueo completo	$Q = Q_0 - K_b\, V$	(2.9)
Bloqueo intermedio	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + K_i\, t$	(2.10)

Tabla 2.3: Ecuaciones linealizadas para los modelos de bloqueo completo y bloqueo intermedio de poros.

servada por algunos autores [74]. No obstante en muchos trabajos, especialmente en condiciones controladas de la composición y tipo de la materia presente en el agua y de las características de la membrana, se determina con claridad el tipo de mecanismo de ensuciamiento [75].

Además de los modelos conceptuales o con significado físico, en la bibliografía pueden encontrarse modelos empíricos que ajustan los datos experimentales a ecuaciones empíricas consiguiendo buena aproximación entre los datos y el modelo [76]. Algunas ecuaciones empíricas simples que se utilizan en procesos de filtración se presentan en la Tabla 2.4 [77].

La experiencia previa con procesos de filtración similares a los que se pretenda estudiar puede ayudar a elegir una ecuación de modelización bien de tipo teórico o bien de tipo empírico. El modo o procedimiento de filtración, a final ciego o en

$J = J_0\, e^{-b\, t}$	(2.11)
$J = A + B\, e^{-b\, t}$	(2.12)
$J = J_0\, V^{-b}$	(2.13)
$J = e^{a}\, V^{-b}$	(2.14)

Tabla 2.4: Modelos matemáticos empíricos simples aplicados a procesos de ensuciamiento.

.

flujo cruzado, influye también en la elección más adecuada del modelo o ecuación. Por ejemplo, en filtración a final ciego cuando el tiempo tiende a infinito el flujo tiende a cero, mientras que en flujo cruzado el flujo de permeado tiende a un valor estacionario distinto de cero.

En la Figura 2.6 se muestra una curva típica de la evolución del flujo de permeado con el tiempo en modo de flujo cruzado para un proceso de ultrafiltración [68].

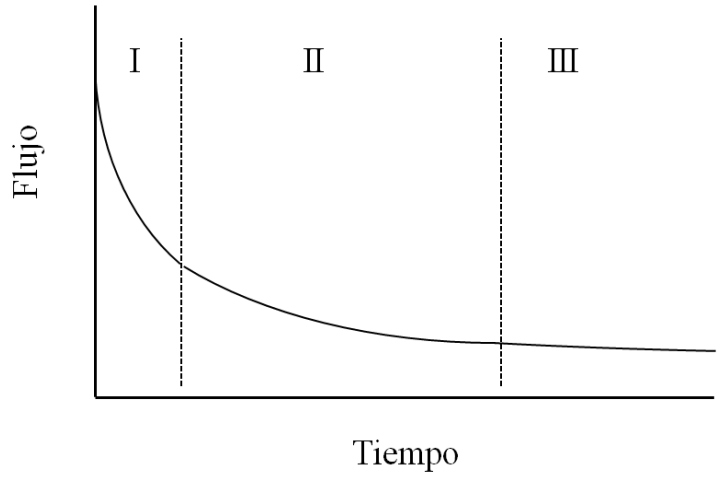

Figura 2.6: Representación esquemática de las tres etapas de disminución del flujo de permeado en flujo cruzado.
(Adaptado de [68])

2.3. ÍNDICES CONVENCIONALES DE CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO

2.3.1. Índices convencionales de ensuciamiento: SDI y MFI

El SDI, índice de densidad de sedimentos o índice de atascamiento ("silt density index" en inglés), y el MFI, índice de ensuciamiento modificado ("modified fouling index"), son parámetros comúnmente empleados para determinar el potencial de ensuciamiento de aguas en procesos de membrana de ósmosis inversa (OI). Para su medida estos índices convencionales emplean membranas de microfiltración (MF) con un tamaño de poro de 0,45 micras que es mayor en varios órdenes de magnitud al tamaño de poro de las membranas de OI [78]. Aunque estos índices se desarrollaron para evaluar el ensuciamiento en membranas de OI también pueden servir de referencia en la evaluación del ensuciamiento que se puede producir en membranas porosas de MF y UF y en la calidad del agua obtenida con las mismas.

La medida del SDI se realiza por un procedimiento estándar según norma ASTM D4189-95. El agua de alimentación es filtrada a través de una membrana de MF de 47 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0,45 micras ubicada en una carcasa circular a una presión constante de 207 kPa (30 psi) en modo de filtración en final ciego. En el procedimiento se mide el tiempo inicial de duración de la filtración de 500 mL de permeado (t_i) y el tiempo final de duración de la filtración del mismo volumen de 500 mL de permeado (t_f). El intervalo de tiempo (t) entre la primera y última medida de filtración se fija convencionalmente en 15 minutos. No obstante, en caso de aguas que producen una rápida obturación del filtro, el tiempo entre medidas se puede reducir a 10 o a 5 minutos. El valor del SDI se determina a partir de los valores de t_i, t_f y de t según la Ecuación 2.15.

$$SDI = \frac{1 - \dfrac{t_i}{t_f}}{t} \cdot 100 \tag{2.15}$$

El MFI se determina usando el mismo equipo y condiciones de operación que el SDI con la diferencia de que el volumen total filtrado V de agua es medido cada

30 segundos en diferentes instantes del tiempo de filtración t durante un periodo de 15 minutos de filtración [5]. Durante ese periodo se registran los valores de volumen de permeado V recogido con respecto al tiempo t. Para interpretar los datos experimentales obtenidos por el procedimiento, se emplea la Ecuación 2.16 desarrollada por Schippers y Verdouw [5] siguiendo el modelo de resistencias en serie y considerando que la resistencia de ensuciamiento es debida a la formación de depósito superficial o torta. El valor del MFI viene dado por el coeficiente de V en la Ecuación 2.16, definiéndose como tal en la Ecuación 2.17.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu\, R_m}{\Delta P\, A} + \frac{\mu\, \alpha\, C_b}{2\, \Delta P\, A^2} \cdot V \tag{2.16}$$

$$MFI = \frac{\mu\, \alpha\, C_b}{2\, \Delta P\, A^2} \tag{2.17}$$

Las magnitudes y unidades en S.I. de las ecuaciones 2.16 y 2.17 son el instante de filtración t (s), la presión transmembrana ΔP (Pa), la viscosidad dinámica del agua μ (Pa s), la resistencia hidráulica de la membrana R_m (m^{-1}), la resistencia específica del depósito o torta α ($m\,kg^{-1}$), el área de la membrana A (m^2), la concentración de partículas en agua C_b ($kg\,m^{-3}$) y el volumen filtrado V (m^3). El valor del MFI tiene la dimensión de $T\,L^{-6}$ (unidad $s\,m^{-6}$ en S.I.).

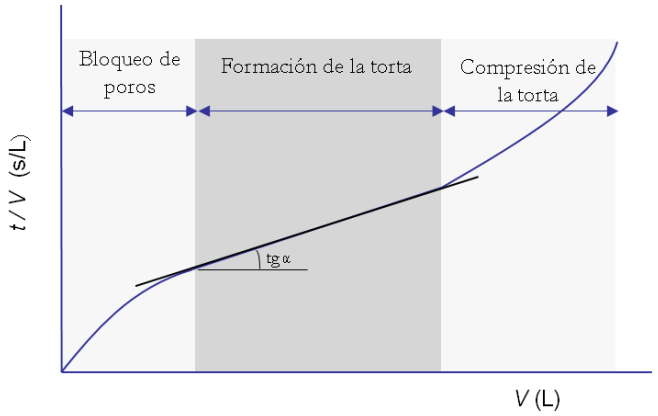

Figura 2.7: Representación gráfica del MFI según pendiente de t/V frente a V.

De forma típica, la representación del término t/V frente a V de la Ecuación 2.16 suele presentar en la práctica tres regiones según se ilustran en la Figura 2.7. La pendiente en la región lineal indicada en la Figura 2.7, región que corresponde a la expresión lineal de la Ecuación 2.16, representa el valor del MFI.

Comentario sobre el significado y unidades del MFI

El MFI se determina como la pendiente de la región lineal, región que responde al modelo de deposición por capa que determina la Ecuación 2.16.

La Ecuación 2.16 representa una recta entre el término o variable t/V y el volumen de permeado V. El primer sumando de la ecuación representa la ordenada en el origen y en el segundo sumando el coeficiente o término que multiplica a V representa la pendiente de la recta que a su vez es el valor del MFI. Como esta ecuación sigue el modelo de deposición por capa superficial o torta, al representar los datos experimentales de t/V frente a V en la primera región de la Figura 2.7 hay una desviación de la ecuación lineal al no producirse normalmente este mecanismo de ensuciamiento por torta en la fase inicial. En la región en la que los datos experimentales se ajustan a una recta el mecanismo principal es el de formación de torta y es la región en la que se determina el MFI. Cuando los datos experimentales se desvían de la recta se considera que se está produciendo un fenómeno de compactación del depósito o torta. Al realizarse normalmente las medidas de volumen de permeado V en litros (L) y del tiempo t en segundos (s), la representación de t/V ($\mathrm{s\,L^{-1}}$) frente a V(L) determina la medida del MFI como valor de la pendiente expresándose en la unidad $\mathrm{s\,L^{-2}}$ de forma convencional.

2.3.2. El índice de ensuciamiento I y su relación con el MFI

En la Ecuación 2.16 el producto $\alpha \cdot C_b$ del segundo término se denomina como índice de ensuciamiento FI ("fouling index" en inglés) o simplemente y de forma más común como índice I. Por tanto, si se conocen los valores de α y C_b de la sustancia ensuciante presente en el agua se puede determinar el valor del índice I según la Ecuación 2.18 [79].

$$I = \alpha\, C_b \tag{2.18}$$

El índice de ensuciamiento I se relaciona a su vez con la resistencia de ensuciamiento R_c del modelo de deposición de torta o capa desarrollado para el MFI según la Ecuación 2.19 [5, 79].

$$R_c = \frac{I\ V}{A} = \frac{\alpha\, C_b\, V}{A} \tag{2.19}$$

Según la Ecuación 2.19, la resistencia de la torta R_c dependerá de la concentración C_b y resistencia específica α de las partículas que se depositan en la superficie de la membrana, aumentando dicha resistencia con el volumen específico (V/A) o volumen filtrado por unidad de área de membrana.

Considerando la Ecuación 2.18 que define el índice I y la Ecuación 2.17 que expresa el valor del MFI puede observarse que el índice de ensuciamiento I se relaciona directamente con el MFI. Es interesante considerar que el valor del MFI dependerá de las condiciones de operación, en concreto, de la viscosidad del agua μ, que varía en función de la temperatura, de la presión transmembrana ΔP y del área A de la membrana empleada, mientras que el valor de I teóricamente es independiente de estas condiciones, si se considera idealmente que la resistencia específica α de las partículas mantiene valor constante e independiente de la presión.

Dada esta influencia de las condiciones de operación para determinar el MFI, Ecuación 2.17, su medida está normalizada y debe realizarse en unas condiciones que son las mismas condiciones de operación que las del ensayo de medida del SDI (207 kPa de presión y membrana de 47 mm de diámetro).

Teniendo en cuenta de nuevo las Ecuaciones 2.17 y 2.18 y según el razonamiento anterior, el MFI y el índice I se pueden considerar índices equivalentes. Como se ha comentado, el valor del MFI para un mismo proceso de ensuciamiento varía según las condiciones de operación mientras que el valor de I teóricamente es el mismo e independiente de dichas condiciones. El índice de ensuciamiento I puede considerarse como un índice normalizado del MFI respecto a las condiciones de operación y puede determinarse a partir del valor experimental del MFI según la Ecuación 2.20 que se determina a partir de las Ecuaciones 2.17 y 2.18.

$$I = MFI \cdot \frac{2\,\Delta P\, A^2}{\mu} \tag{2.20}$$

El índice I tiene la dimensión L^{-2} y unidad m^{-2} en S.I., considerando la dimensión y unidades de las magnitudes ΔP, A, μ y del MFI ($\mathrm{s\,m}^{-6}$ en unidad S.I.) en la Ecuación 2.20. En caso de determinarse I a partir de los valores conocidos

de α ($\mathrm{m\,kg^{-1}}$) y de C_b ($\mathrm{kg\,m^{-3}}$), según la Ecuación 2.18, el valor de I presenta de forma lógica y coherente la misma dimensión y unidad.

Puede considerarse que el índice I se define por la Ecuación 2.18 y que normalmente su valor se obtiene de forma experimental a partir del valor medido del MFI según la Ecuación 2.20. Generalmente se desconoce a priori el valor de la resistencia específica α y de la concentración C_b de las partículas ensuciantes para poder determinar a partir de la Ecuación 2.18 el valor de I.

El índice I es un parámetro que expresa de forma específica el potencial de ensuciamiento de la materia presente en el agua al estar definido como producto de dos características de la misma: α y C_b.

El índice de ensuciamiento I, también denominado como FI ("fouling index"), es empleado en ocasiones para caracterizar el ensuciamiento junto con la medida del MFI. Algunos autores [8] le dan también un significado físico denominándolo Resistividad ("Resistivity"). En conclusión, el índice de ensuciamiento definido como el producto $\alpha \cdot C_b$, Ecuación 2.18, y denominado indistintamente como I, FI o Resistividad y con la dimensión $\mathrm{L^{-2}}$ se determina de forma práctica generalmente a partir del valor obtenido de MFI y de las condiciones de operación según la Ecuación 2.20, como se ha comentado.

El índice de ensuciamiento I se considera en esta tesis un parámetro básico de referencia que se encuentra relacionado a nivel teórico con otros parámetros de caracterización, además del MFI, como se detalla y se ilustra más adelante en la sección 2.5.5.

2.3.3. Índices derivados del MFI

Hace tiempo, Schippers y colaboradores [80] ya demostraron que el valor del MFI depende del peso molecular de corte PMC (kDa) de la membrana empleada. En trabajos más recientes Boerlage y colaboradores [7] también comprobaron que la membrana empleada de microfiltración de 0,45 micras no resulta adecuada para detectar el ensuciamiento que puede producir en membranas de OI la materia en estado de suspensión o coloidal de pequeño tamaño que no llega a ser retenida por la membrana de microfiltración. Por esta razón, varios autores han desarrollado procedimientos de medida del MFI empleando membranas de menor tamaño de poro. Boerlage y colaboradores [7] establecieron un procedimiento para la medida

del MFI empleando membranas de ultrafiltración y, después de comprobar la estabilidad de la medida con varios tipos, determinaron como la más adecuada una membrana de 13 kDa con un tamaño de poro medio de 9 nm. El valor de MFI determinado con este procedimiento se denomina como MFI-UF. Khirani y colaboradores [8] también propusieron una membrana de nanofiltración para la medida de MFI, denominándose en esta caso la medida como NF-MFI.

Además de los mencionados, se han desarrollados más estudios sobre procedimientos de medida del MFI con otras variaciones del procedimiento como realizar la medida a flujo constante en vez de a presión constante [81]. En otra variante del procedimiento se emplea una membrana previa en flujo cruzado para eliminar de la alimentación las partículas de mayor tamaño permitiendo el paso de las sustancias disueltas y coloidales antes de la medida del MFI [82]. En este tipo de medida del MFI se emplean métodos que combinan una membrana de muestreo en flujo cruzado, sistema CFS o "cross flow sampler", y una membrana de medida del MFI como es el caso del sistema representado en la Figura 2.8.

En la Tabla 2.5 se presenta un resumen de diferentes procedimientos y variantes de la medida del MFI. Las ventajas e inconvenientes de cada procedimiento de medida se comentan en los propios trabajos que se referencian en la Tabla 2.5 y en otros artículos de revisión [10].

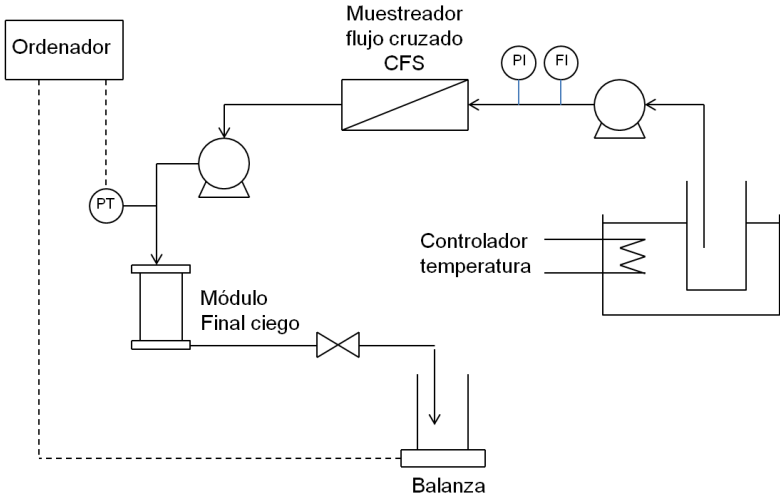

Figura 2.8: Esquema del sistema de medida CFS-MFIUF.
(Adaptado de [83])

Índice de medida	Tipo de membrana	Materia de ensuciamiento	Modo de filtración	Modo de operación	Referencia
MFI (1980)	MF	Partículas	Final ciego	Presión constante	(Schippers, y otros, 1980) [5]
MFI-UF (2002)	UF	Coloides	Final ciego	Presión constante	(Boerlage, y otros, 2002) [7]
MFI-UF (2004)	UF	Coloides	Final ciego	Flujo constante	(Boerlage, y otros, 2004) [81]
NF-MFI (2006)	NF	Materia orgánica	Final ciego	Presión constante	(Khirani, y otros, 2006) [8]
CFS-MFI (2008)	MF	Partículas	Flujo cruzado y final ciego (desconectado)	Presión constante	(Adham, y otros, 2008) [84]
CFS-MFI (2009)	MF	Partículas	Flujo cruzado y final ciego (conectado)	Presión constante	(Javeed, y otros, 2009) [82]
CFS-MFIUF (2011)	UF	Coloides	Flujo cruzado y final ciego	Flujo constante	(Sim, y otros, 2011) [83]

Tabla 2.5: Sumario de varios procedimientos derivados del MFI (Adaptado de [10]).

Un inconveniente que en general presentan las diferentes variantes y procedimientos modificados de medida del MFI es que requieren tiempos largos de medida, con sistemas de medida más complejos que los del SDI y el propio índice MFI original con membrana de 0,45 micras. Igualmente, el modo de filtración en operación a final ciego para medir el MFI que siguen todos los procedimientos derivados del mismo no simulan el modo de operación de flujo cruzado que se emplea en la operación con membranas de OI o con otro tipo de membranas. La operación en flujo cruzado produce una deposición selectiva de las partículas en suspensión más pequeñas y de tipo coloidal, que son las que presentan más tendencia a depositarse sobre las membranas en este modo de operación, como se ilustra en la Figura 2.9.

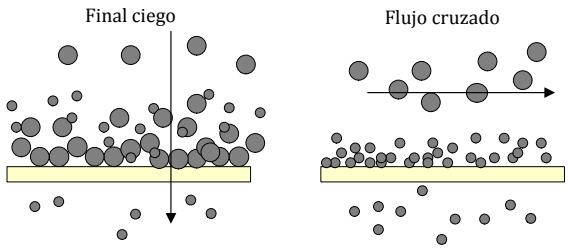

Figura 2.9: Efecto del flujo cruzado en la deposición de partículas sobre la membrana. (Adaptado de [83])

2.4. EL ENSUCIAMIENTO EN MEMBRANAS POROSAS

2.4.1. El ensuciamiento en membranas porosas y los índices de medida basados en el MFI

Como se ha comentado en la sección 2.3.3 anterior, aunque los diferentes sistemas de medida que se derivan del MFI consiguen mejorar la predicción en el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa (OI) respecto al SDI y al MFI convencional, en general son procedimientos que presentan cierta complejidad o dificultad además de requerir tiempos relativamente largos para la obtención de la medida.

Por otro lado, los métodos derivados del MFI se basan en el mecanismo de deposición por capa o torta, que es el mecanismo principal en membranas no porosas como las de OI. Sin embargo, este no es el único mecanismo presente en membranas de tipo poroso como las de microfiltración (MF) o las de ultrafiltración (UF). Estos otros mecanismos suelen producir un decaimiento de flujo de permeado inicial apreciable en membranas de MF y UF que no puede evaluarse con el MFI. El MFI, y los métodos derivados del MFI, no están planteados para evaluar especialmente el ensuciamiento y el decaimiento de flujo en la filtración con membranas que presentan otros mecanismos diferentes al de formación de torta. Igualmente, estos índices al medirse en operación de final ciego no permiten detectar el grado de ensuciamiento y decaimiento de flujo que es especialmente significativo en la etapa inicial de filtración en operación de flujo cruzado con este tipo de membranas de MF y UF, como se comenta en la siguiente sección 2.4.2.

En el caso de membranas porosas, y en concreto de UF, no se han establecido índices o parámetros para evaluar el ensuciamiento de forma convencional o generalmente aplicada que sean diferentes a los planteados para ósmosis inversa, es decir, el SDI, MFI e índices derivados del MFI.

Algunos autores [85] sí que han estudiado la aplicación y adaptación de la medida del MFI para membranas de UF y han determinado a partir del MFI un parámetro específico denominado SUR (resistencia específica de ultrafiltración)

aplicando este parámetro de caracterización del ensuciamiento con efluentes de aguas residuales en membranas de UF.

Este parámetro SUR se trata en realidad del propio índice de ensuciamiento I determinado a partir del MFI y se obtiene en la práctica según la Ecuación 2.20 anteriormente comentada. Se considera que el mecanismo de deposición por capa se produce antes con una membrana de UF que con la membrana convencional de 0,45 micras de MF y se llegan a obtener medidas válidas de MFI, región lineal de la Figura 2.7, en un periodo de tiempo relativamente corto de aproximadamente 30 minutos. El SUR, al igual que el índice de ensuciamiento I, tiene dimensión L^{-2} y se expresa en unidad S.I. de m^{-2}. La medida del SUR se realiza en modo de operación de final ciego, como método propiamente derivado del MFI. El índice SUR llega a evaluar el ensuciamiento en una membrana de UF cuando el mecanismo de ensuciamiento es el de deposición de torta y en el modo de filtración de final ciego. Sin embargo, como se ha comentado, este no es el único mecanismo de ensuciamiento que se presenta en las membranas porosas.

Por otro lado, como también se ha comentado e ilustrado en la Figura 2.9, las medidas obtenidas por filtración en final ciego no discriminan el efecto del tamaño de las partículas en el ensuciamiento de la membrana. El ensuciamiento debido a pequeñas partículas o coloides sobre la membrana resulta más problemático que el producido por otras partículas en suspensión de mayor tamaño.

Volviendo a una perspectiva general del problema del ensuciamiento en membranas y como se comentaba en la sección 1.1, los factores que afectan al ensuciamiento de una membrana no dependen sólo de las características del agua sino también de las propias características de la membrana a emplear en el proceso además de las condiciones hidrodinámicas de la filtración, como se ilustraba en la Figura 1.1. La influencia de estos factores se han tenido en cuenta como parte de las hipótesis de trabajo indicadas en la sección 1.3 de esta tesis.

Por otro lado, la medida del ensuciamiento en la etapa inicial puede ofrecer información importante para caracterizar el ensuciamiento del proceso de filtración. Como comentan algunos autores [86], esta fase inicial es una fase generalmente menos estudiada y tratada en los estudios de ensuciamiento de membranas siendo precisamente una fase de especial interés en el fenómeno del ensuciamiento. En la sección 2.4.2 siguiente se comentan determinados aspectos relacionados con el decaimiento inicial de flujo específicamente en membranas porosas.

2.4.2. El decaimiento inicial de flujo de permeado en flujo cruzado

Como se ha mencionado en la sección 2.4.1 en las membranas de OI el mecanismo principal de ensuciamiento es el de formación de depósito superficial o formación de torta, dado su pequeño tamaño de poro. En cambio, en las membranas porosas de MF y UF cualquiera o varios de los mecanismos señalados anteriormente en la sección 2.2 puede presentarse en una o en varias de las etapas de la filtración. Los mecanismos de bloqueo de poros suelen provocar un apreciable decaimiento de flujo en la fase inicial de filtración dependiendo del tamaño relativo de poro y de las partículas o coloides presentes en el agua.

No obstante, el mecanismo de formación de torta también puede provocar un apreciable decaimiento inicial del flujo en membranas porosas, especialmente en las de UF cuyo tamaño de poro es inferior a las de MF. Christensen y colaboradores [87] comprobaron la disminución o decaimiento inicial del flujo provocado por partículas sintéticas de tamaño superior al tamaño de poro de una membrana plana de UF con diferentes velocidades de flujo cruzado, como se ilustra en la Figura 2.10.

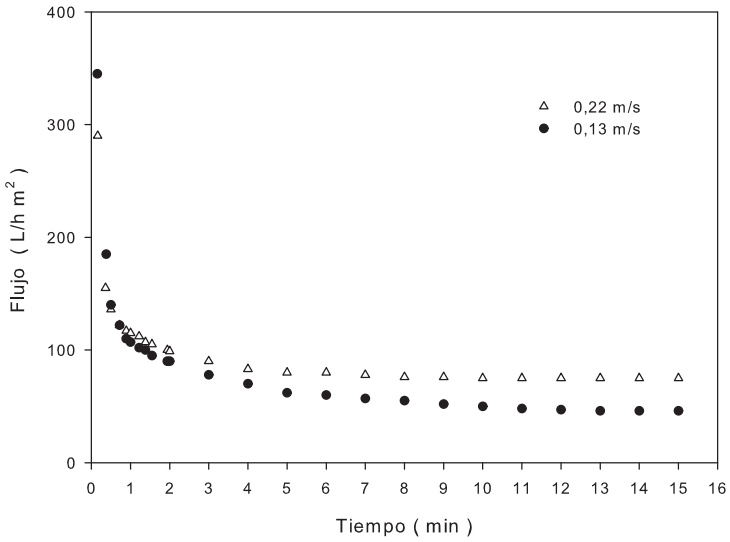

Figura 2.10: Decaimiento de flujo de permeado en flujo cruzado en la filtración de partículas sintéticas con membrana de UF.

Membrana plana de UF de polisulfona de tamaño de poro de 200 nm. Partículas sintéticas de polímero estireno acrílico de rango de tamaño aproximado entre 200 y 300 nm.
(Adaptado de [87])

En este trabajo [87] se comprobó que el decaimiento de flujo se debía al mecanismo de deposición por formación de torta en la superficie de la membrana, verificándose la recuperación total de la permeabilidad por simple lavado con agua limpia.

El apreciable decaimiento inicial de flujo de una membrana no significa que pueda ser inadecuada para el proceso de filtración, pero sí ha de ser considerado para determinar la producción de permeado con el agua tratada. Generalmente el caudal con agua limpia o caudal inicial de las membranas de MF es superior a las de UF, aunque en determinados casos de tratamiento durante el periodo de operación la producción de caudal de permeado con UF puede llegar a superar al del de MF debido al mayor ensuciamiento de las membranas de MF respecto a las de UF en dichos casos [88].

2.4.3. Fases inicial y post-inicial de decaimiento en flujo cruzado

Como se observa en el caso práctico mostrado en la Figura 2.10 y como se ha comentado y observado anteriormente también en la Figura 2.6, en la filtración en flujo cruzado es frecuente observar dentro de la etapa inicial dos fases con diferente decaimiento de flujo de permeado. Al inicio de la filtración se observa una mayor y más rápida disminución de flujo, fase que se considera como fase inicial de decaimiento de flujo.

La tendencia en el decaimiento de flujo de permeado comienza a ser menor a partir de cierto instante desde el inicio de la filtración. A partir de ese instante los fenómenos de ensuciamiento producen un menor grado de disminución del flujo de permeado por el efecto de estabilización del flujo cruzado. Este periodo o fase siguiente a la fase inicial de decaimiento se considera como fase post-inicial, constituyendo la segunda fase de decaimiento dentro de la etapa inicial de filtración. En este trabajo se denomina etapa inicial al periodo que incluye ambas fases de decaimiento: fase inicial y fase post-inicial.

Según la Figura 2.6 tras un periodo relativamente más prolongado de tiempo la evolución o disminución del flujo de permeado es menos apreciable que en estas dos fases iniciales. Dicho periodo de filtración se considera ya una etapa diferente

y posterior a la etapa inicial. La etapa inicial, como se indica, incluye las dos fases mencionadas: fase inicial y fase post-inicial de decaimiento de flujo.

En el procedimiento de caracterización del ensuciamiento que se desarrolla en esta tesis se distinguen y se consideran especialmente estas dos primeras fases, fase inicial y fase post-inicial, de decaimiento de flujo dentro de la etapa inicial de filtración. La transición o periodo de tiempo que limita ambas fases en algunos casos prácticos puede estar claramente delimitada. En otros casos el periodo o instante de cambio entre fases puede encontrase menos delimitado o producirse durante cierto tiempo de transición. En cualquier caso suelen ser fases presentes y distinguibles en la operación en flujo cruzado y la medida y evaluación de ambas puede proporcionar una información significativa del ensuciamiento.

En la Figura 2.11 se ilustra un caso figurado con la distinción entre ambas fases, fase inicial y fase post-inicial en filtración de flujo cruzado. Para cada una de estas fases se plantea un procedimiento de caracterización y evaluación del ensuciamiento mediante parámetros que se describen posteriormente en la sección 2.6. El procedimiento de determinación de los parámetros se detalla en el capítulo 3 de metodología.

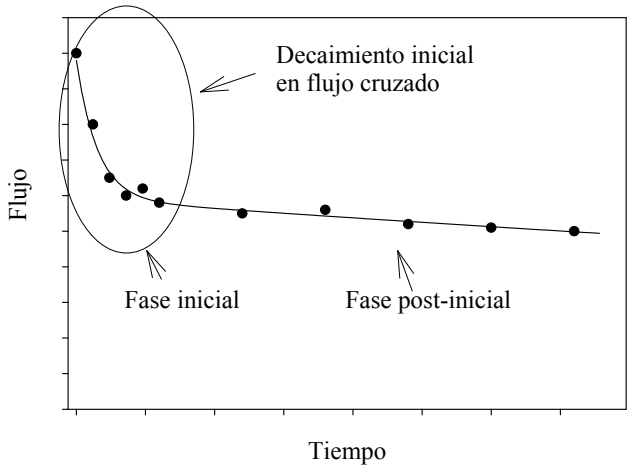

Figura 2.11: Figura ilustrativa de las fases inicial y post-inicial en filtración de flujo cruzado.

2.5. EL ENSUCIAMIENTO POR COLOIDES, EFECTOS Y MEDIDA

2.5.1. Los coloides en el ensuciamiento de membranas

La disminución de flujo de permeado por ensuciamiento en las membranas se debe principalmente a la deposición en la membrana de partículas y coloides en general, macromoléculas orgánicas y microorganismos [9].

Muchas de las sustancias que provocan el ensuciamiento en las membranas son sustancias de tipo coloidal. El término coloide está vagamente definido. Se llega a considerar como coloides a las partículas finas en un tamaño de rango de 1 nanómetro a 1 micra [89]. Las partículas de más de 1 μm de tamaño se consideran supra-coloides o partículas sedimentables y la materia por debajo de 1 nm se considera como sustancia disuelta. Se ha observado que los coloides debido a su pequeño tamaño tienen una tendencia inherente a depositarse y ensuciar la membrana mientras que las partículas de mayor tamaño tienen menos tendencia a la deposición y ensuciamiento, siendo más fácilmente eliminadas por limpieza [90].

Entre los coloides de tipo inorgánico que se presentan en los sistemas operados por membranas se encuentran la sílice, minerales tipo alumino-silicatos y compuestos de hierro y azufre [89]. Las macromoléculas orgánicas como los polisacáridos, proteínas y, en general, la materia orgánica disuelta de origen natural (MON) son los principales causantes del ensuciamiento en membranas de OI y de NF en tratamientos de aguas y de depuración de aguas residuales [9]. Estas macromoléculas en naturaleza son coloides y tienen características comunes con los coloides inorgánicos en los mecanismos de ensuciamiento. También los microorganismos y restos de células pueden considerarse como bio-coloides. Al ensuciamiento producido por macromoléculas orgánicas suele denominarse ensuciamiento orgánico y al de los microorganismos como bio-ensuciamiento o "biofouling" [9].

El ensuciamiento producido por coloides no sólo es el principal en membranas de OI y NF sino que también es el que presenta mayores problemas de ensuciamiento en membranas porosas como las de UF [48].

Como se ha comentado en el apartado 2.4.2 anterior, la fase inicial de la filtración en las membranas porosas es una fase en la que suele producirse un apreciable

decaimiento del flujo. Más específicamente, el efecto del ensuciamiento por coloides se identifica como la causa principal de este decaimiento inicial, especialmente en operación de flujo cruzado dado su efecto selectivo en la deposición de las partículas de menor tamaño o coloides en la membrana, como se muestra e ilustra en la Figura 2.9.

2.5.2. Influencia del tamaño del coloide en el ensuciamiento en flujo cruzado

Como se ha mencionado en la sección 2.3.3 y en la sección 2.5.1 anterior, el flujo cruzado produce una deposición selectiva de coloides frente a partículas de mayor tamaño sobre la membrana. En operación de flujo cruzado el tamaño de la partícula o coloide influye en su tendencia a la deposición sobre la membrana, efecto que se trata y comenta en cierto detalle en esta sección. Este fenómeno del efecto selectivo en la deposición de las partículas ensuciantes en operación de flujo cruzado es uno de los principios o hipótesis, sección 1.3, que se han tenido en cuenta en el desarrollo del procedimiento de caracterización del ensuciamiento planteado en esta tesis.

Las condiciones hidrodinámicas de operación como la presión y el tipo de flujo influyen en la deposición selectiva de pequeñas partículas o coloides sobre las membranas. También influyen propiedades físico-químicas de las sustancias como pueden ser las fuerzas de atracción o repulsión entre las partículas y entre las partículas y la membrana. Existen diversos trabajos teóricos y teórico-experimentales en los que se estudian diferentes características y propiedades de los coloides que influyen en su tendencia a la deposición sobre las membranas, si bien en este trabajo de tesis no se ha planteado un estudio pormenorizado. No obstante, sí se hace referencia seguidamente a ciertos trabajos que tratan algunos aspectos significativos, especialmente en relación al efecto del tamaño del coloide en su tendencia a la deposición superficial en operación de flujo cruzado.

Considerando el mecanismo de deposición por capa o torta y el conocido modelo de convección-difusión [69, 77], Hong y colaboradores [86] determinaron teóricamente que la tasa de decaimiento de flujo K_0 (s^{-1}) es inversamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula presente en el flujo cruzado. Según el modelo y mediante representación gráfica de los resultados se observa que dicha velocidad de

decaimiento comienza a ser apreciable en tamaños de partícula inferiores a 400 nm y se incrementa notoriamente en tamaños inferiores a 150 nm. Según este trabajo, la Ecuación 2.21 expresa esta relación de la velocidad o tasa de decaimiento con el tamaño de partícula, considerando la expresión de Stokes-Einstein dada por la Ecuación 2.22 para el valor del coeficiente de difusión de la partícula.

$$K_0 = -\frac{1}{J_0}\left(\frac{dJ}{dt}\right)_{t=0} = \frac{3\,\kappa\,A_S\,\Theta\,C_0\,\Delta P}{4\,\pi\,a_p^3\,D\,R_m^2} \tag{2.21}$$

$$\text{siendo} \quad D = \frac{\kappa\,T}{6\,\pi\,\mu\,a_p} \tag{2.22}$$

Al sustituir el valor del coeficiente de difusión D de la Ecuación 2.22 en la Ecuación 2.21 se observa efectivamente que el término que expresa la velocidad inicial de decaimiento K_0 es inversamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula a_p. Es decir, la velocidad o tasa de decaimiento de flujo de permeado depende en gran medida del tamaño de la partícula, siendo mayor dicho decaimiento cuanto menor sea el tamaño de la partícula coloidal presente en el flujo cruzado. También puede observarse que la velocidad de decaimiento depende de otros factores como la concentración de partículas C_0 y de la presión de operación ΔP. En la Ecuación 2.21, J es el flujo de permeado, J_0 el flujo de permeado en el instante inicial antes de producirse deposición y A_S una función de corrección dependiente de la porosidad Θ según el modelo de celda de Happel para la resistencia hidráulica de la torta o capa [86]. En la Ecuación 2.22, κ representa la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Por otro lado, en estudios de revisión teórico-experimental [9, 90] se indica que las condiciones hidrodinámicas son la causa principal del mecanismo de transporte en partículas de mayor tamaño, por encima de otros efectos que sí pueden afectar a partículas de menor tamaño como son la difusión o las fuerzas de interacción superficial. Según esto, en las condiciones hidrodinámicas de velocidad de flujo cruzado dichas partículas de mayor tamaño tienen poca tendencia a depositarse sobre la membrana, ya que la velocidad del flujo cruzado es mayor en varios órdenes a la velocidad del flujo transmembrana de permeado.

En medidas de ensuciamiento realizadas por Song y otros autores [91, 92] con partículas de sílice de tamaño entre 40 y 100 nm y con una velocidad de flujo

cruzado relativamente alta, de 164 cm/s, el decaimiento del flujo es apreciable y se produce en un periodo de tiempo de entre 5 y 10 minutos según las diferentes medidas, observándose posteriormente una estabilización del flujo de permeado.

En la práctica la capa de depósito coloidal estabiliza su crecimiento por el efecto del flujo cruzado. Estas fases de crecimiento del depósito y de posterior estabilización por el efecto del flujo cruzado pueden observarse en la Figura 2.12 en la que se representa el incremento de resistencia ΔR frente al volumen de permeado V, según comentan y detallan Singh y Song [6] en uno de estos trabajos de medida del ensuciamiento coloidal en flujo cruzado.

En estos trabajos de medida del ensuciamiento realizados con partículas coloidales de sílice [6, 91, 92] se caracteriza el ensuciamiento coloidal mediante un parámetro denominado potencial de ensuciamiento k ("k potential fouling") definido en el primero de dichos trabajos por Song y colaboradores [91]. Este parámetro de potencial de ensuciamiento k se describe en detalle en la siguiente sección 2.5.3 al ser un parámetro considerado básico de referencia en esta tesis, al igual que el índice de ensuciamiento I como se indicaba en la sección 2.3.2.

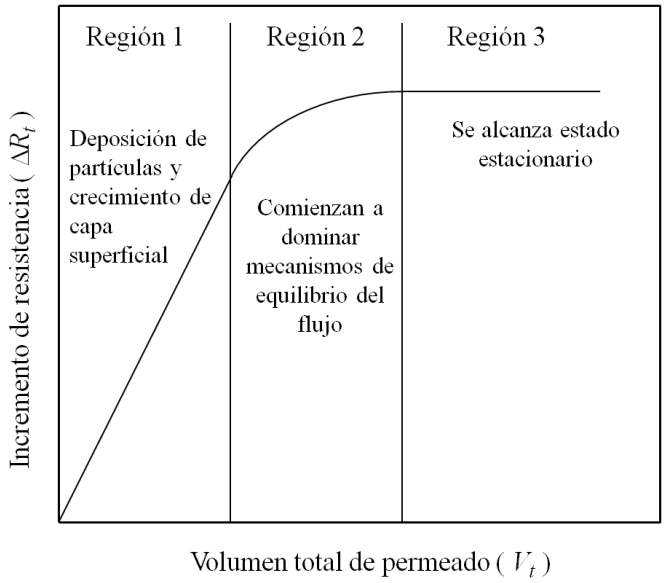

Figura 2.12: Fases de crecimiento y estabilización de la resistencia por formación de depósito o torta en flujo cruzado.
(Adaptado de [6])

2.5.3. El parámetro de medida de potencial de ensuciamiento coloidal k

En esta sección 2.5.3 y en 2.5.4 siguiente se comentan dos parámetros de caracterización que tienen similitud: el parámetro k y el parámetro k_f. Del primer parámetro k definido por Song y colaboradores [91] se deduce en esta tesis el segundo parámetro k_f. Previa introducción y comentarios en cada una de estas secciones 2.5.3 y 2.5.4, los parámetros k y k_f se expresan y definen finalmente mediante las Ecuaciones 2.30 y 2.32 respectivamente.

Song y colaboradores [91] definieron el parámetro de caracterización del ensuciamiento denominado potencial de ensuciamiento k ("k potential fouling") y desarrollaron un procedimiento para la medida del ensuciamiento coloidal con este parámetro empleando una membrana de ultrafiltración en la fase inicial de filtración en flujo cruzado. Este parámetro de potencial de ensuciamiento k se define según la Ecuación 2.23.

$$R_t^* = R_0^* + k \int_0^t J \, dt \tag{2.23}$$

En la Ecuación 2.23, J ($\mathrm{m\,s^{-1}}$) representa el flujo de permeado en cada instante, k ($\mathrm{Pa\,s\,m^{-2}}$) el denominado potencial de ensuciamiento y R^* ($\mathrm{Pa\,s\,m^{-1}}$) la resistencia total al paso de permeado en el instante de tiempo inicial R_0^* y en el instante de tiempo final R_t^*.

En esta resistencia R^*, señalada con asterisco, se considera incluida el efecto resistivo de la viscosidad μ ($\mathrm{Pa\,s}$) y es equivalente al producto de la magnitud de resistencia R ($\mathrm{m^{-1}}$), como es considerada habitualmente en magnitud y unidad según Ecuación 2.2 de Darcy, por dicha viscosidad dinámica del fluido, tal como se indica en la Ecuación 2.24.

$$R^* = \mu \, R \tag{2.24}$$

En esta tesis se ha optado por distinguir entre ambas resistencias con asterisco, R^*, en el caso de la resistencia empleada en la definición original de k, y sin asterisco, R, para la resistencia más comúnmente empleada que no incluye el efecto de

la viscosidad y que será la empleada para expresar el parámetro k_f en la siguiente sección 2.5.4.

Considerando la Ecuación 2.2 de Darcy que determina el flujo de permeado, la relación entre el flujo y la resistencia según el tipo de resistencia que se emplee, R^* o R, se muestra respectivamente en las Ecuaciones 2.25 y 2.26.

$$J = \frac{\Delta P}{R^*} \tag{2.25}$$

$$J = \frac{\Delta P}{\mu\, R} \tag{2.26}$$

Por otro lado, si se considera en la Ecuación 2.23 de definición del parámetro k que dicho parámetro tiene un valor constante con el tiempo se deduce que su valor se puede determinar según la Ecuación 2.27.

$$k = \frac{R_t^* - R_0^*}{v_t} \tag{2.27}$$

$$\text{siendo} \quad v_t = \int_0^t J\, dt \tag{2.28}$$

En la ecuación 2.27, v_t representa el volumen específico de permeado (V/A) que ha pasado por la membrana desde el instante inicial hasta el instante t y viene determinado a su vez por la integral del flujo en dicho periodo de tiempo según la Ecuación 2.28.

La Ecuación 2.27 puede considerarse como una definición operacional del potencial de ensuciamiento k [91] que permite interpretar el significado de este parámetro. Según esta ecuación la interpretación física del parámetro k es la de "incremento de resistencia R^* por volumen específico de permeado v_t". Se considera de esta forma que k es un parámetro de medida de la tendencia o aumento de resistencia de ensuciamiento respecto al permeado filtrado v_t en lugar de respecto al tiempo t. La evaluación del ensuciamiento respecto al volumen de permeado y no directamente respecto al tiempo es una de las características que distingue al parámetro k de otro tipo de parámetros o índices de ensuciamiento.

Al diferenciar en la Ecuación 2.23 original del parámetro k respecto al tiempo resulta la Ecuación 2.29 y despejando k de esta ecuación resulta la Ecuación 2.30.

$$\frac{dR_t^*}{dt} = k\, J \tag{2.29}$$

$$k = \frac{dR_t^*}{J\, dt} = \frac{dR_t^*}{dv} \tag{2.30}$$

Dado que el flujo de permeado J ($\mathrm{m\,s^{-1}}$) viene definido como la variación o derivada del volumen específico de permeado v respecto al tiempo, Ecuación 2.1, se tiene que el valor del parámetro k en un instante de tiempo t viene determinado por la Ecuación 2.30 como la variación de la resistencia total con respecto al volumen específico de permeado.

La Ecuación 2.30 puede considerarse como definición general del parámetro k sin presuponer que su valor sea constante o variable con el tiempo.

Comentario sobre la medida original del parámetro k

Cabe considerar que en la aplicación práctica de este parámetro k como índice de medida del potencial de ensuciamiento coloidal realizada por los autores [91] se considera que su valor es constante durante el intervalo de tiempo en el que se realiza su medida y que corresponde a la fase inicial del decaimiento del flujo en operación de flujo cruzado. Con esta consideración de valor constante de k resulta válida la expresión discreta dada por la Ecuación 2.27 para determinar el valor de k a partir de los valores de resistencia inicial R_0^*, resistencia final R_t^* y el volumen de permeado v_t en un periodo de tiempo.

En el procedimiento aplicado por los autores para la medida de k se emplea una membrana de ultrafiltración en operación de flujo cruzado, tomando medidas de flujo de permeado en la fase inicial de decaimiento. Por un procedimiento de ajuste numérico se determina el valor de k más aproximado a los datos experimentales. La membrana empleada es una membrana tubular cerámica de ultrafiltración de zirconio de 7 mm de diámetro interior, 250 mm de largo y de un área efectiva de 0,0055 $\mathrm{m^2}$. El tamaño nominal de poro de la membrana es de 20 nm. Las muestras de agua empleadas en los ensayos contenían dos tipos de partículas de sílice comer-

cial, unas de menor tamaño con un rango de 40-50 nm y otras de mayor tamaño de 70-100 nm. Dado el tamaño relativo de las partículas coloidales empleadas, de 40 a 100 nm, respecto al tamaño de poro de la membrana, 20 nm, se considera que el mecanismo de ensuciamiento de la membrana es el de deposición por formación de depósito o torta. En estas condiciones experimentales de ensuciamiento por deposición o formación de torta la consideración de valor constante para k es válida para este modelo de ensuciamiento como muestran los autores [91] .

Como se indica, el parámetro k ha sido aplicado originariamente para la medida del potencial de ensuciamiento coloidal considerando su valor constante según el modelo de ensuciamiento por formación de torta. No obstante, en esta tesis se considera que el parámetro k puede emplearse como un parámetro de aplicación general para la caracterización del ensuciamiento y para cualquier caso de modelo de ensuciamiento. Asimismo, con la consideración de unidades diferentes para la resistencia de ensuciamiento y siendo denominado como parámetro k_f según se indica en la siguiente sección 2.5.4 puede relacionarse con el parámetro convencional MFI y específicamente con el índice de ensuciamiento I como se indica en las secciones 2.5.5 y 2.5.6 siguientes.

2.5.4. El parámetro k y el parámetro deducido equivalente k_f

Puede observarse la dimensión y unidad de medida del parámetro k considerando la Ecuación 2.30 o la misma Ecuación 2.27 para el caso de valor constante de k. A partir de estas ecuaciones y teniendo en cuenta la unidad de medida de la resistencia R^* ($\mathrm{Pa\,s\,m^{-1}}$) y del volumen específico de permeado v_t ($\mathrm{m^3/m^2}$ o m) se puede deducir la dimensión y unidad de medida de k ($\mathrm{Pa\,s\,m^{-2}}$).

Dado que resulta más común emplear como unidad de medida de la resistencia la expresada como R ($\mathrm{m^{-1}}$) en lugar de como R^* ($\mathrm{Pa\,s\,m^{-1}}$) se considera que el parámetro de potencial de ensuciamiento k puede definirse también considerando la resistencia R en lugar de R^*. Esta nueva definición del parámetro k se va a denominar en lo que sigue en este trabajo de tesis como parámetro k_f y, como se comenta, su única diferencia con el parámetro original k es el tipo de unidad en el que se expresa. De esta forma el parámetro k_f en caso de valor constante queda definido por la Ecuación 2.31, de forma similar al parámetro k en la Ecuación 2.27.

En caso general de no presuponer valor constante, el parámetro k_f se define por la Ecuación 2.32, de forma similar a la del parámetro k en la Ecuación 2.30.

$$k_f = \frac{R_t - R_0}{v_t} \tag{2.31}$$

$$k_f = \frac{dR_t}{dv} \tag{2.32}$$

k_f conceptualmente es similar al parámetro k pero expresado con otra dimensión y unidad. El significado o interpretación física de k_f sigue siendo la de parámetro de medida del incremento de resistencia respecto al volumen especifico de permeado. Con un análisis similar al comentado para el parámetro k al principio de esta sección, a partir de la Ecuación 2.31 o de la Ecuación 2.32 y teniendo en cuenta las dimensiones de la resistencia R (m^{-1}) y del volumen específico de permeado v (m) se deduce la dimensión L^{-2} del parámetro k_f (m^{-2}).

2.5.5. Relación entre el índice convencional I y el parámetro k_f

En esta sección se comenta la relación que presenta el parámetro k_f, definido en la sección 2.5.4 anterior, con el índice convencional de ensuciamiento I que a su vez se relaciona con el MFI según se indicaba en la sección 2.3.2. Se considera que la explicación de esta relación presenta interés ya que permite interpretar el significado físico del índice I a partir del parámetro k_f, en concreto, para el caso del modelo de ensuciamiento por capa o torta.

Para ilustrar la explicación y comentarios de esta sección, en la Figura 2.13 se muestra esquemáticamente el origen y la relación entre estos parámetros. En las secciones 2.6 y 2.6.2 se describe y detalla el parámetro $RV\text{-}CF$ que se muestra también en el esquema de la Figura 2.13 y el cual se determina a partir del parámetro genérico k_f aplicándose en unas condiciones determinadas de flujo cruzado para su medida.

El parámetro k, tal como aplicaron los autores [91] y comentado en la sección 2.5.3, evalúa el potencial de ensuciamiento de un agua que produce una disminución

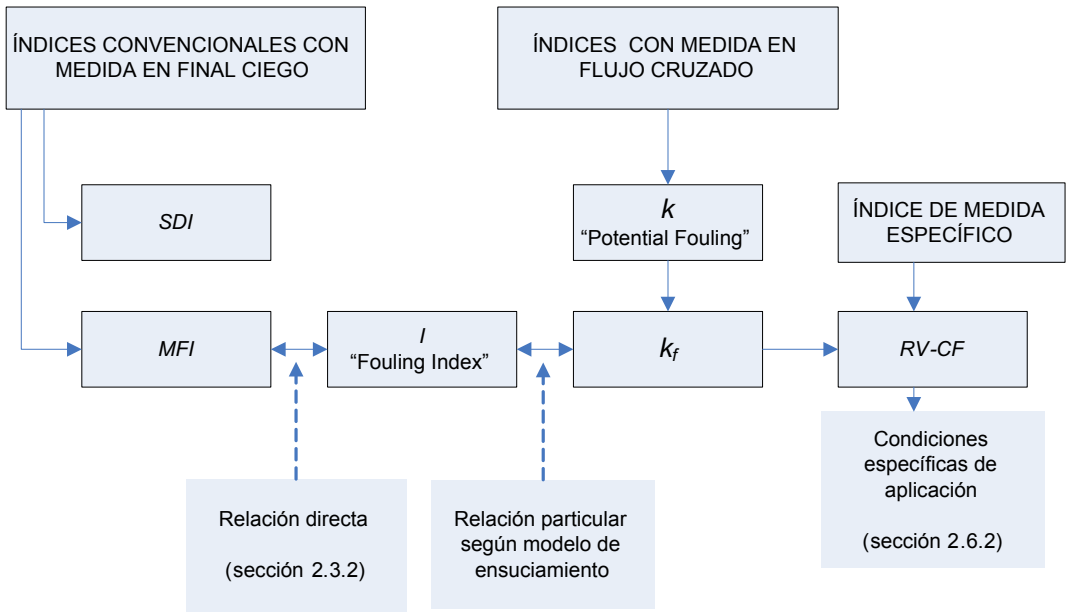

Figura 2.13: Relación entre diferentes índices de caracterización del ensuciamiento de medida en final ciego y en flujo cruzado.

inicial del flujo por la deposición de coloides sobre la membrana según el mecanismo de formación de depósito de capa o torta. En este caso de modelo de ensuciamiento por formación de torta el valor de k resulta ser constante y puede determinarse por la Ecuación 2.27.

Por definición original del parámetro k, y considerando la Ecuación 2.30 como referencia de dicha definición, este parámetro puede ser aplicado para la caracterización de otros tipos de ensuciamiento de la membrana diferentes al de formación superficial de capa o torta.

Igualmente, como se ha comentado en la sección 2.5.4, k_f (m^{-2}) es conceptualmente el mismo parámetro k ($\mathrm{Pa\,s\,m}^{-1}$) pero expresado en diferente unidad.

Según lo anterior, puede considerarse a k_f, como se expresa en la Ecuación 2.32, como un parámetro general de medida de ensuciamiento, que puede ser variable o constante respecto al volumen de permeado, y que resulta tener valor constante en el caso de ensuciamiento por el mecanismo de deposición por formación de torta.

Seguidamente, teniendo en cuenta lo comentado sobre el parámetro k_f, se explica la relación particular entre k_f y el índice de ensuciamiento I para el caso particular del mecanismo de ensuciamiento por formación de capa o torta.

Condiciones de similitud entre k_f y el índice convencional I

Con la consideración particular del parámetro k_f como parámetro de valor constante, consideración válida para el mecanismo de deposición por capa, para determinar su valor puede considerarse la Ecuación 2.31. Igualmente, considerando dicho tipo de ensuciamiento, la diferencia entre la resistencia total y la resistencia inicial resulta ser el valor de la resistencia de la capa o torta depositada sobre la membrana, $R_c = R_t - R_0$. Esta resistencia R_c se produce a su vez por el paso en un periodo de tiempo t de un volumen específico de permeado v_t o volumen total de permeado por unidad de membrana, $v_t = V/A$. Para este caso particular de modelo de ensuciamiento y sustituyendo en la Ecuación 2.31 los términos equivalentes anteriores indicados para R_c y v_t, el parámetro k_f se puede expresar según se indica en la Ecuación 2.33. Asimismo, despejando en la misma se obtiene para la resistencia R_c la expresión de la Ecuación 2.34.

$$k_f = \frac{R_c}{(V/A)} \tag{2.33}$$

$$R_c = \frac{k_f \ V}{A} \tag{2.34}$$

$R_c = \frac{I \ V}{A}$	$R_c = \frac{k_f \ V}{A}$
Ecuación 2.19	Ecuación 2.34

Tabla 2.6: Similitud entre el índice I y el parámetro k_f.
(Resistencia R_c según modelo de formación de capa)

La Ecuación 2.34 que determina el valor de la resistencia por torta R_c a partir de k_f se puede comparar con la anterior Ecuación 2.19 que determina el valor de R_c a partir del índice de ensuciamiento I, que a su vez está relacionado con el MFI según la teoría general de este índice convencional comentada en las secciones 2.3.1 y 2.3.2. En esta comparación puede observarse la similitud entre ambos índices o parámetros, k_f e I, para este caso de modelo de ensuciamiento por capa, como se muestra en la Tabla 2.6.

Igualmente, en la Tabla 2.7 se muestra una comparación entre el procedimiento de medida de I, a partir del MFI, y de k_f, considerando para k_f el procedimiento de medida de k aplicado originalmente por Song y colaboradores [91].

	Índices de ensuciamiento	
	I	k_f
Modo de operación	Final ciego	Flujo cruzado
Fase de medida	Fase estacionaria	Fase inicial
Unidad de medida (S.I.)	m^{-2}	m^{-2}
Materia detectada	Partículas y coloides	Coloides

Tabla 2.7: Comparación de procedimientos de medida de I y k_f.
Índice I determinado por el procedimiento del MFI.
Parámetro k_f según procedimiento original del parámetro k.

Comentario sobre los procedimientos de medida de k_f y de I

La similitud entre el índice k_f y el índice I en el caso particular del mecanismo de deposición por capa o torta como se muestra en la Tabla 2.6 tiene interés. Puede concluirse a partir de esta similitud que un procedimiento para determinar el índice I, y también del MFI por la relación entre ambos, es mediante la medida del parámetro k_f. Una ventaja del procedimiento de determinación de k_f según el método original planteado, Tabla 2.7, respecto a los procedimientos de determinación de I por el MFI y métodos derivados del MFI es que el k_f se basa en medidas iniciales de decaimiento de flujo en un periodo corto de tiempo, teniendo en cuenta la condición de que desde el inicio de la filtración el mecanismo de ensuciamiento presente ha de ser el de deposición o formación de torta sobre la membrana. Esta condición se cumple para las soluciones de ensayo y con el procedimiento de medida empleado por Song y colaboradores [91] comentado en la sección 2.5.3. No obstante, uno de los problemas para la determinación de k_f como parámetro de ensuciamiento es la dificultad que puede presentar realizar medidas de decaimiento de flujo de permeado de la fase inicial en operación de flujo cruzado, especialmente si esta fase se produce en un intervalo reducido de tiempo. Generalmente para

disponer de medidas de flujo de permeado en este periodo inicial se ha disponer un sistema de medida o registro continuo del volumen de permeado con el tiempo.

Un factor que también se debe considerar en la determinación de k_f es la membrana a emplear. El tamaño de poro de la membrana ha de ser menor que el de los coloides para que el mecanismo sea el de formación de capa o torta desde el inicio de la filtración. En la determinación del índice I a partir del MFI no se presupone que inicialmente el mecanismo sea el de formación de torta (especialmente en el MFI convencional con membrana de tamaño de poro de 0,45 micras) y la medida se realiza cuando se observa que es éste el mecanismo, región lineal según la Figura 2.7. Sin embargo, en el MFI al operar en final ciego la materia retenida en el filtro son tanto partículas de mayor tamaño como los coloides por lo que el índice I obtenido por el MFI no da un valor de ensuciamiento específico de la materia coloidal.

2.5.6. Interpretación de I y k_f como parámetros de medida por resistencia de ensuciamiento

En este capítulo se ha descrito el parámetro k_f, sección 2.5.4, relacionado y deducido a partir del parámetro definido k, sección 2.5.3. Se ha comentado el significado de k_f como parámetro de caracterización basado en la medida de la resistencia de ensuciamiento respecto al volumen de permeado y se ha ilustrado su equivalencia con el índice convencional I en el caso específico de ensuciamiento por formación de capa o torta, sección 2.5.5.

Por definición general de k_f, Ecuación 2.32, este parámetro de incremento de resistencia por volumen de permeado no presupone un tipo o mecanismo determinado en la formación de la resistencia de ensuciamiento.

En cambio en el índice I, tal como se considera en la teoría general comentada en la sección 2.3.2, sí se asume al menos teóricamente que su valor se corresponde con el mecanismo de ensuciamiento por formación de una resistencia de ensuciamiento por capa o torta R_c, Ecuación 2.19.

Como comentario dentro de esta sección se añade cierta información complementaria final respecto a la interpretación conceptual del índice I como parámetro de medida del ensuciamiento por incremento de resistencia respecto al volumen de permeado. Para esta interpretación se parte de las ecuaciones fundamentales en las que aparece I en la teoría general, Ecuaciones 2.18 y 2.19. La interpretación

que se da del índice I pretende simplemente ilustrar desde otro enfoque su significado como parámetro de medida por resistencia, además de la ya comentada relación conceptual con el parámetro k_f en la sección 2.5.5. Esta interpretación teórica del índice I no resulta fundamental en el procedimiento de caracterización que se desarrolla en el siguiente capítulo aunque se considera de cierto interés por la mencionada relación con el parámetro definido k_f .

Comentario sobre el índice I como parámetro de medida de resistencia por formación de capa o torta en la membrana

En la sección 2.3.2 se ha comentado la relación directa existente entre el índice MFI y el índice de ensuciamiento I. En este apartado se explica con más detalle la interpretación que se le da a I como índice de medida de ensuciamiento por medida de resistencia.

Al despejar el valor de I en la Ecuación 2.19, ecuación que presenta el término o índice I originariamente en la teoría de deducción del MFI [5], se tiene que dicho valor de I viene dado por la resistencia R_c, el volumen de permeado V y el área de la membrana A según se muestra en la Ecuación 2.35.

$$I = \frac{R_c}{(V/A)} \tag{2.35}$$

Según la Ecuación 2.35 el índice I se puede interpretar como la resistencia del depósito o capa R_c producida por el volumen especifico de permeado filtrado V/A. Considerando la dimensión L^{-1} de R_c y la dimensión L de V/A, el indice I tiene la dimensión L^{-2}. Por su propia deducción se entiende que el índice I se refiere a la tasa de incremento de resistencia por volumen específico de permeado producido por formación de depósito superficial o torta y no por otro tipo de mecanismo de ensuciamiento.

Al igual que por Ecuación 2.35, el índice I también se define de forma práctica como producto de las magnitudes de resistencia específica α (m/kg) y de concentración C_b de las partículas ensuciantes, Ecuación 2.18, y también puede considerarse como parámetro de ensuciamiento por resistencia mediante la interpretación previa de las magnitudes α y C_b como se comenta seguidamente.

La magnitud α es una característica de las partículas ensuciantes que se define y determina mediante propiedades propias del depósito formado y existen diferentes métodos para determinarla [93]. A partir de la Ecuación 2.36 [94, 95] que define y determina el valor de α se puede interpretar conceptualmente su significado.

$$\alpha = \frac{R_c}{ds_c} = \frac{R_c}{(m_c/A)} \tag{2.36}$$

Según la Ecuación 2.36, α representa la resistencia R_c que produce una cantidad de masa de partículas ensuciantes m_c (kg) depositadas en una superficie de membrana A (m^2), siendo ds_c (kg/m^2) la densidad superficial de partículas depositadas. α puede interpretarse, por tanto, como la resistencia producida por unidad de densidad superficial de partículas ensuciantes (unidad de masa de partículas ensuciantes depositada en una unidad de superficie de membrana). Aunque el valor de α se expresa en unidad S.I. como m/kg de forma simplificada, su expresión como $m^{-1}/(kg/m^2)$ es equivalente e ilustra más claramente su significado conceptual como se ha comentado. Como observación, la expresión de la Ecuación 2.36 no sería válida para determinar el valor de α si la cantidad de partículas ensuciantes depositada en la superficie de la membrana no llega a producir una capa continua y homogénea, sin espacios libres de membrana limpia, sobre la superficie de filtración.

Igualmente el valor de la concentración C_b (kg/m^3) puede considerarse que es equivalente a la cantidad de masa de partículas que se deposita por unidad de superficie de membrana (kg/m^2) al filtrarse una unidad de volumen específico de permeado (m^3/m^2 o m). Al multiplicar α por C_b, Ecuación 2.18, se obtiene la resistencia producida por el depósito formado al filtrarse una unidad de volumen específico de permeado y que resulta ser el valor del índice I (m^{-1}/m o m^{-2}). Por tanto, a partir de la expresión $I = \alpha\, C_b$, Ecuación 2.18, se puede deducir para el índice I el mismo significado, dimensión y unidad que el determinado y comentado por la Ecuación 2.35 según su definición original en la teoría que relaciona el índice I con el MFI [5].

2.6. PARÁMETROS APLICADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO

Tras la revisión y desarrollo teórico expuesto en las secciones anteriores, en esta sección se describen los dos parámetros que se han planteado para la caracterización del ensuciamiento en membranas de UF: el parámetro R_{cfi}, resistencia de ensuciamiento inicial en flujo cruzado, y el parámetro $RV\text{-}CF$, resistencia por volumen específico de permeado en flujo cruzado.

Cada uno de estos parámetros se mide en una fase diferente dentro de la etapa inicial de la filtración: el primer parámetro R_{cfi} en la fase inicial de decaimiento de flujo y el segundo $RV\text{-}CF$ en la etapa post-inicial, fases mencionadas en la sección 2.4.3. Como resumen, en la Figura 2.14 se muestran los dos parámetros con sus denominaciones, fases y expresiones de medida. Estos parámetros se describen y detallan en las secciones siguientes.

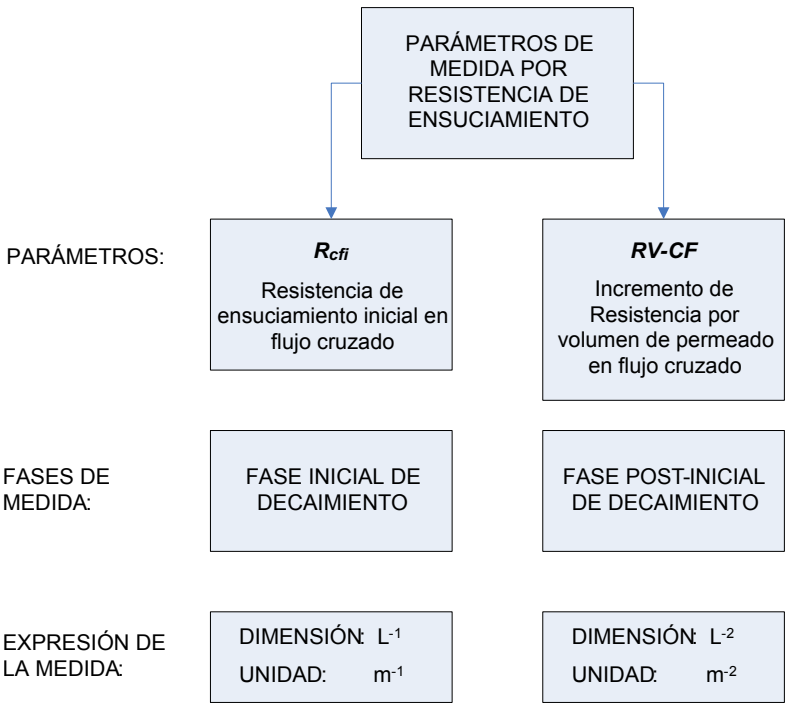

Figura 2.14: Esquema descriptivo simplificado de los parámetros de medida por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF$.

El modo de operación para la medida de los parámetros de caracterización R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ es, como indican sus denominaciones, la de filtración en flujo cruzado. Este modo de operación se ha considerado más adecuado para la caracterización dado que permite detectar de forma selectiva el ensuciamiento producido por las sustancias o partículas más pequeñas, materia disuelta o coloides, como se ha comentado en la sección 2.5, y como también se ha considerado dentro de las hipótesis planteadas, sección 1.3.

2.6.1. Parámetro de resistencia inicial en flujo cruzado R_{cfi}

Como se ha comentado en la sección 2.4.2, en los procesos de filtración con membranas de tipo poroso como las de UF es común observar un decaimiento apreciable del flujo en la fase inicial de filtración. Este decaimiento está producido principalmente por la materia de tipo coloidal que presenta mayor tendencia a la deposición frente a partículas de mayor tamaño en operación de flujo cruzado, según se comentó igualmente en la sección 2.5.2.

Tras cierto periodo en la etapa inicial de la filtración, el flujo de permeado tiende a estabilizarse o a disminuir más lentamente al producirse una estabilización

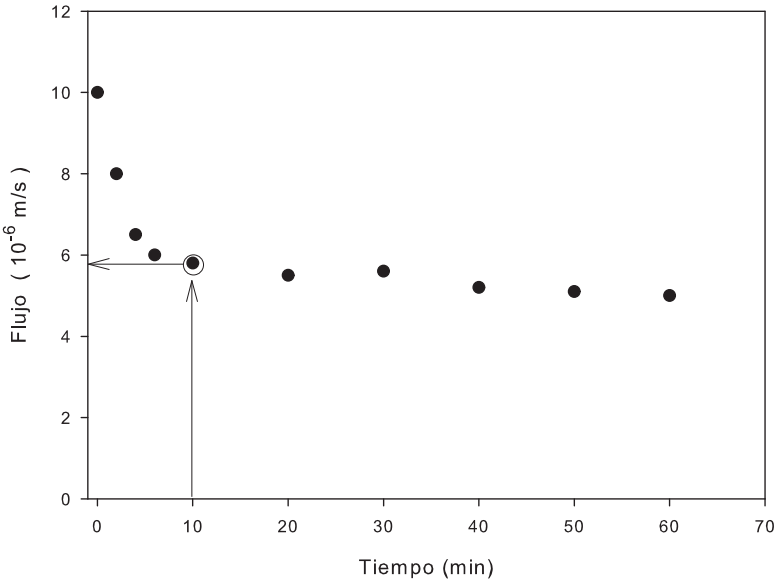

Figura 2.15: Ejemplo típico de decaimiento del flujo de permeado J con indicación del valor a los 10 minutos de la filtración, $J_{t=10}$.

del valor de la resistencia de ensuciamiento por efecto del flujo cruzado, como se ha ilustrado en el caso experimental de filtración mostrado anteriormente en la Figura 2.10. En la Figura 2.15 se muestra igualmente a modo de ejemplo un caso simulado en el que puede observarse dicho comportamiento característico de decaimiento de flujo en flujo cruzado.

El primer parámetro de caracterización del ensuciamiento que se pretende medir corresponde al valor de la resistencia inicial que se produce en la fase inicial de decaimiento y que, como se menciona, se va denominar en esta tesis como resistencia de ensuciamiento inicial en flujo cruzado R_{cfi}.

El valor de esta resistencia inicial de ensuciamiento determina el flujo de permeado que se tendrá tras la fase inicial de decaimiento. En la fase siguiente o post-inicial el decaimiento del flujo normalmente es menor o menos apreciable. Para la fase post-inicial se ha considerado en esta tesis la caracterización del ensuciamiento mediante el parámetro $RV\text{-}CF$ que se detalla en la siguiente sección 2.6.2.

En el procedimiento experimental de medida del parámetro R_{cfi}, que se explica posteriormente en la sección 3.3, se establecen unas condiciones específicas de presión transmembrana y de flujo cruzado que se mantienen en todos los ensayos de medida.

Otra condición experimental a establecer para determinar el valor de R_{cfi} es el periodo de tiempo desde el inicio de la filtración o instante de tiempo en el que se toma el valor de dicha resistencia R_{cfi}. A priori, ha de ser un periodo de tiempo en el cual el valor de la resistencia producida por el ensuciamiento inicial se haya estabilizado. Aunque posteriormente pueda irse incrementado el valor de la resistencia de ensuciamiento, los fenómenos de ensuciamiento que puedan darse generalmente producen una disminución o aumento de resistencia menos apreciable, como se comentó en la secciones 2.4 y 2.5.

En la práctica es frecuente observar que la resistencia inicial por deposición de coloides en flujo cruzado se produce y se estabiliza en un periodo corto de tiempo, del orden de minutos, como puede observarse en el caso mostrado anteriormente en la Figura 2.10 y como ocurre en las determinaciones de ensuciamiento coloidal de partículas de sílice realizadas por Song y otros autores [6, 91, 92].

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores sobre el tiempo en el que suele producirse la estabilización del depósito inicial de coloides, como criterio arbitrario

en el procedimiento de medida del valor de R_{cfi} se ha establecido un tiempo de 10 minutos. En las medidas que se realicen se puede comprobar si este criterio de tiempo resulta válido para las disoluciones o muestras de agua y membranas que se empleen en los ensayos.

En los ensayos, para la medida de R_{cfi} se toman valores de flujo de permeado J en diferentes instantes de la filtración, según procedimiento que se comenta en la sección 3.3.4.

A partir del valor conocido de flujo a los 10 minutos, $J_{t=10}$, se determina el valor del parámetro de resistencia R_{cfi} mediante la ecuación general de flujo de Darcy, Ecuación 2.3, considerando como valor de flujo el valor de $J_{t=10}$ y como resistencia de ensuciamiento la resistencia R_{cfi}, según se indica de forma más detallada en la Ecuación 2.37.

$$J_{t=10} = \frac{\triangle P}{\mu \left(R_m + R_{cfi}\right)} \tag{2.37}$$

El valor de R_{cfi} se determina a partir de la Ecuación 2.37 al conocer por medida experimental el resto de valores: el flujo a los 10 minutos $J_{t=10}$, la presión trans-

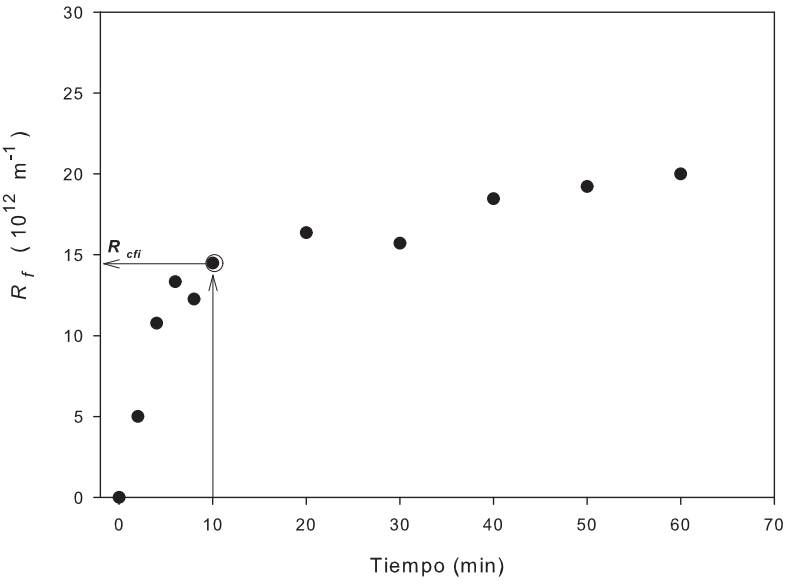

Figura 2.16: Representación de valores de resistencia de ensuciamiento R_f con indicación de la medida de R_{cfi} en t=10 min.

Valores de R_f según datos de flujo de la Figura 2.15.

membrana ΔP, la viscosidad dinámica del agua μ y la resistencia de la membrana limpia R_m.

En la Figura 2.16 se representa gráficamente el valor de R_{cfi} en t=10 min tomando el ejemplo de decaimiento de flujo de la Figura 2.15. El parámetro R_{cfi} mide la resistencia de ensuciamiento inicial a partir de la disminución de flujo de permeado en una membrana de UF en operación de flujo cruzado. Se considera que el valor o medida de este parámetro R_{cfi} depende no solo del tipo de sustancias o coloides presentes en el agua sino también de las características de la membrana empleada en la filtración. Como se ha comentado anteriormente en la sección 2.4.1, la estructura de la membrana influye en los tipos de mecanismos de ensuciamiento y ha de tenerse en cuenta en la evaluación y caracterización del ensuciamiento que puede producir un agua determinada, especialmente en el caso de las membranas porosas como las de UF.

2.6.2. Parámetros de incremento de resistencia por volumen de permeado RV y RV-CF

En esta sección se describe y comenta el segundo parámetro de caracterización planteado en esta tesis, el parámetro RV-CF o resistencia de ensuciamiento por volumen específico de permeado en flujo cruzado. En primer lugar se describe y comenta el parámetro genérico RV o resistencia por volumen específico de permeado. Estos parámetros están relacionados directamente con el parámetro k_f descrito en la sección 2.5.4.

Como se ilustra en el ejemplo de la Figura 2.15, generalmente a una fase inicial de decaimiento apreciable del flujo le sigue otra fase de menor decaimiento. Tras el ensuciamiento inicial, ensuciamiento interior y exterior de la membrana por la deposición de sustancias y coloides y que llega a estabilizarse por el efecto del flujo cruzado, pueden darse otros mecanismos o fenómenos de ensuciamiento más lentos o graduales en el tiempo que produzcan un incremento paulatino de la resistencia total de ensuciamiento.

Los fenómenos de ensuciamiento posteriores a la fase inicial de filtración pueden deberse a diferentes causas aunque principalmente, como se mostraba en la sección 2.2, pueden atribuirse a dos mecanismos principales: restricción o bloqueo de poros e incremento de la resistencia de la capa o torta superficial de la membrana.

Estos mecanismos básicos de ensuciamiento están presentes en la fase inicial de filtración pero también actúan aunque de forma diferente y más gradual en la fase posterior de filtración.

Considerando a priori que por efecto de estabilización del flujo cruzado no se depositan más coloides en la capa superficial, otros fenómenos que pueden producir un incremento de la resistencia o ensuciamiento son la restricción interna de los poros por adsorción de sustancias disueltas y también fenómenos de compactación o transformación de la capa superficial depositada sobre la membrana.

Estos fenómenos posteriores de ensuciamiento son difíciles de prever mediante modelos teóricos y su efecto puede ser lento y apreciable solo en periodos prolongados de operación. No obstante, en determinados casos estos fenómenos pueden ser de magnitud apreciable en periodos relativamente cortos de tiempo presentando una influencia importante en el ensuciamiento de la membrana. El parámetro R_{cfi} comentado en la sección anterior 2.6.1 no permite la evaluación de este posible tipo de ensuciamiento post-inicial.

Un parámetro que por su definición permite evaluar el ensuciamiento a partir de la variación de la resistencia de ensuciamiento en cualquier periodo de tiempo es el índice de potencial de ensuciamiento k_f, equivalente al parámetro de potencial de ensuciamiento k definido por Song y colaboradores [91] y descrito anteriormente en la sección 2.5.4.

A partir de este parámetro k_f se define en esta sección el parámetro RV que resulta ser el mismo parámetro k_f pero considerando el caso particular de valor constante. Con esta consideración de valor constante en un periodo de tiempo queda definido dicho parámetro RV según la Ecuación 2.38.

$$RV = \frac{\triangle_0^t R}{\triangle_0^t v} = \frac{R_t - R_0}{v_t - v_0} \tag{2.38}$$

El término RV definido según la Ecuación 2.38 se considera un parámetro genérico de caracterización de ensuciamiento con el significado físico de variación de resistencia R (m^{-1}) respecto al volumen específico de permeado v (m) (o V/A, m^3/m^2) durante un periodo de tiempo t. Los subíndices 0 y t indican los instantes de tiempo inicial y final en el que se estima los valores de R y v. Como se indica, la denominación que se da a RV (m^{-2}) es la de *Resistencia de ensuciamiento por volumen específico de permeado*. La expresión en magnitud y unidad del parámetro

RV, al igual que la de k_f, coincide con la del índice I de ensuciamiento convencional. Esta relación de magnitud y unidad entre parámetros, en concreto entre k_f e I, se mostraba en la sección 2.5.5.

Al ser RV un parámetro genérico expresado según la Ecuación 2.38, su valor puede determinarse en diferentes condiciones experimentales. Estas condiciones habrían de indicarse para dar una interpretación al valor obtenido y poder ser comparado con otros valores de RV obtenidos en las mismas condiciones.

Para ser aplicado el RV como medida de caracterización en la fase post-inicial o fase posterior al decaimiento inicial, las condiciones principales que se han de fijar para su determinación son el modo de operación y el intervalo de tiempo de medida. Para fijar estas condiciones de medida de RV se han considerado dos de las hipótesis establecidas en la sección 1.3: modo de operación en flujo cruzado y tiempo de medida relativamente corto. En las secciones 2.5.1 y 2.5.2 se comentó el efecto que tiene el flujo cruzado en la deposición selectiva y el ensuciamiento de la membrana por pequeñas sustancias o coloides frente a partículas de mayor tamaño.

Igualmente, el periodo de tiempo para la medida de RV se estima que ha de ser suficiente para detectar la tendencia de ensuciamiento y además no excesivamente alto para que resulte válida la aproximación del valor de RV como valor constante. Con estas premisas de orden práctico, a priori para la medida de RV se ha establecido un periodo de tiempo de medida de 10 a 60 minutos.

Para especificar estas condiciones particulares de medida del parámetro genérico RV, se da en este caso al parámetro la denominación específica de RV-CF_{t10-60}.

La extensión dada a RV con el término CF_{t10-60} hace referencia a las condiciones de flujo cruzado y de intervalo de tiempo de medida de 10 a 60 minutos. El valor de este parámetro específico RV-CF_{t10-60} viene dado por la Ecuación 2.39.

$$RV\text{-}CF_{t10-60} = \frac{R_{t60} - R_{t10}}{v_{t60} - v_{t10}} \tag{2.39}$$

La determinación del parámetro RV-CF_{t10-60} según la Ecuación 2.39 requiere conocer los valores de resistencia R durante el periodo de tiempo de filtración y, en concreto, en los instantes de 10 y 60 minutos. Como en RV-CF_{t10-60} se evalúa la diferencia o incremento de resistencia, $\Delta R = R_{t60}$ - R_{t10}, se pueden considerar in-

distintamente los valores de resistencia total, R_t, o de resistencia de ensuciamiento, R_f, en dichos instantes ya que la diferencia resulta ser la misma.

Los valores de resistencia se obtienen a partir de los valores experimentales de flujo y considerando la ecuación de Darcy, Ecuación 2.40 si se evalúan las resistencias de ensuciamiento R_f, o Ecuación 2.41 si se evalúan las resistencias totales R_t. En la Ecuación 2.40 se considera conocida la resistencia de membrana R_m.

$$J_t = \frac{\triangle P}{\mu \left(R_m + R_f\right)} \tag{2.40}$$

$$J_t = \frac{\triangle P}{\mu R_t} \tag{2.41}$$

En la Figura 2.16 anterior se han representado los valores de resistencia de ensuciamiento R_f respecto al tiempo, tomando los datos de flujo del caso ejemplo de la Figura 2.15. Los valores de R_f se han determinado según la Ecuación 2.40 considerando dichos valores de flujo, un valor de presión transmembrana ΔP de 2×10^5 Pa y una resistencia de membrana R_m de 2×10^{13} m^{-1}.

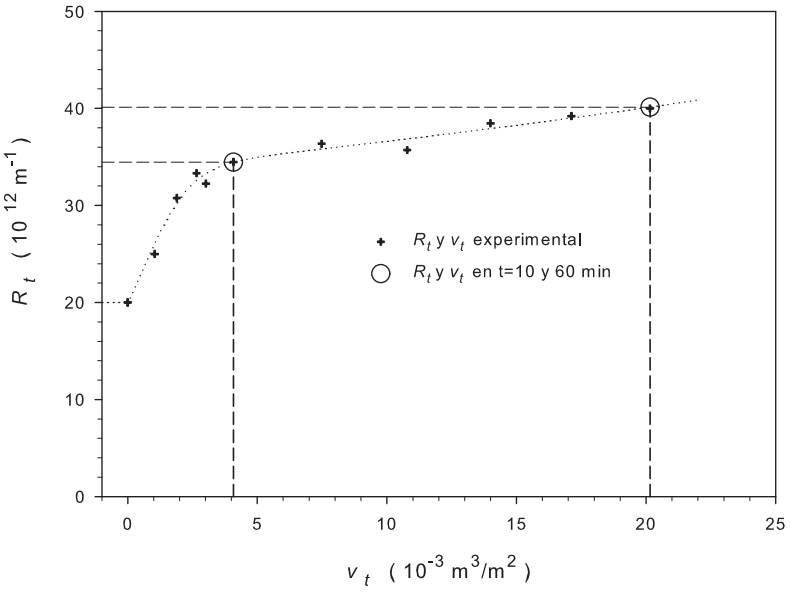

Figura 2.17: Representación de la resistencia total R_t respecto al volumen total de permeado v_t.

Valores según datos de flujo de la Figura 2.15.

En la Figura 2.17 se muestra otra forma de expresar gráficamente la variación de la resistencia de filtración. En esta figura se han evaluado las resistencias totales R_t según Ecuación 2.41 en lugar de las resistencias propias de ensuciamiento R_f y se han representado respecto a los valores correspondientes de volumen específico de permeado v_t en lugar de respecto al tiempo.

Al determinar el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ según la Ecuación 2.39 se está considerando que la resistencia total R_t varía linealmente con el volumen especifico de permeado v_t, lo cual es una aproximación cuya validez puede apreciarse por representación de los valores de R_t frente a v_t como se ilustra en la Figura 2.17. Gráficamente puede observarse en cada caso experimental el grado de validez de esta aproximación. Si la curva o línea de ajuste se aproxima a una recta entre los dos puntos de medida, correspondientes a los instantes de 10 y 60 minutos, el valor obtenido para el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ presenta una buena aproximación o validez.

Con el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ se pretende medir de forma simple la tendencia al ensuciamiento en un intervalo de tiempo relativamente corto, de 10 a 60 minutos, en la fase posterior al decaimiento inicial de flujo. Aunque en la determinación no se presupone un mecanismo o modelo concreto de ensuciamiento, se considera que el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ puede ser un parámetro práctico de caracterización de la tendencia al ensuciamiento en el periodo o fase de filtración post-inicial.

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO

3.1. PREÁMBULO

En este capítulo se desarrolla y detalla el procedimiento de determinación de los parámetros definidos en la sección 2.6 anterior planteados para la caracterización del ensuciamiento en membranas de ultrafiltración (UF). Asimismo se detallan los materiales y medios experimentales empleados en la realización de los ensayos de ensuciamiento. Dichos parámetros se consideran parámetros de medida por *resistencia* en diferentes condiciones y como se ha indicado se denominan resistencia inicial en flujo cruzado R_{cfi} y resistencia por volumen específico de permeado en flujo cruzado $RV\text{-}CF$.

Se considera que dichos parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ pueden proporcionar una información relevante del ensuciamiento al realizar su medida en operación de flujo cruzado en lugar de final ciego, modo típico de medida en índices convencionales como el SDI y MFI. En el capítulo 2 se ha comentado cómo en la operación de flujo cruzado puede llegar a detectarse de forma específica el ensuciamiento producido por la materia coloidal, causante principal de los problemas de ensuciamiento en membranas. Cada uno de estos parámetros se mide en una etapa diferente dentro de la etapa inicial de la filtración: el primero R_{cfi} en la fase inicial y el segundo $RV\text{-}CF$ en la fase post-inicial del decaimiento de flujo. Como resumen en la Figura 3.1 se muestra un esquema con los aspectos principales tratados en las secciones de este capítulo de metodología.

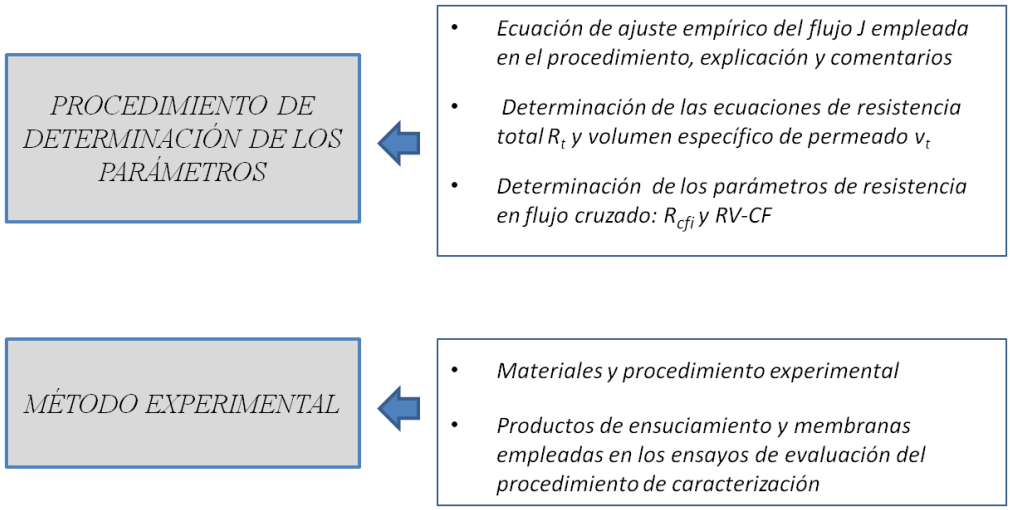

Figura 3.1: Resumen de temas tratados en el capítulo 3.

3.2. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS

En esta sección 3.2 se describe el procedimiento desarrollado en esta tesis para la determinación de los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ planteados y descritos en la sección 2.6. En la aplicación del procedimiento se parte de los datos experimentales de decaimiento del flujo J de los ensayos de ensuciamiento que se determinan según el método experimental que se detalla en la sección siguiente 3.3.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema resumen conceptual de la secuencia de pasos en el procedimiento numérico de determinación de los parámetros de caracterización R_{cfi} y $RV\text{-}CF$. Dentro de esta sección 3.2 se explican en detalle cada uno de los pasos: la determinación de la ecuación empírica del flujo J en la sección 3.2.1, determinación de las ecuaciones de resistencia total R_t y volumen específico total de permeado v_t en sección 3.2.2 y la determinación final de los parámetros R_{cfi} en sección 3.2.3 y $RV\text{-}CF$ en sección 3.2.4. En la última sección, sección 3.2.5, se realiza una estimación aproximada de consideración del valor mínimo de $RV\text{-}CF$ significativo de ensuciamiento teniendo en cuenta el intervalo de tiempo o periodo entre medidas inicial y final de flujo de permeado y el error experimental en la medida de dicho flujo.

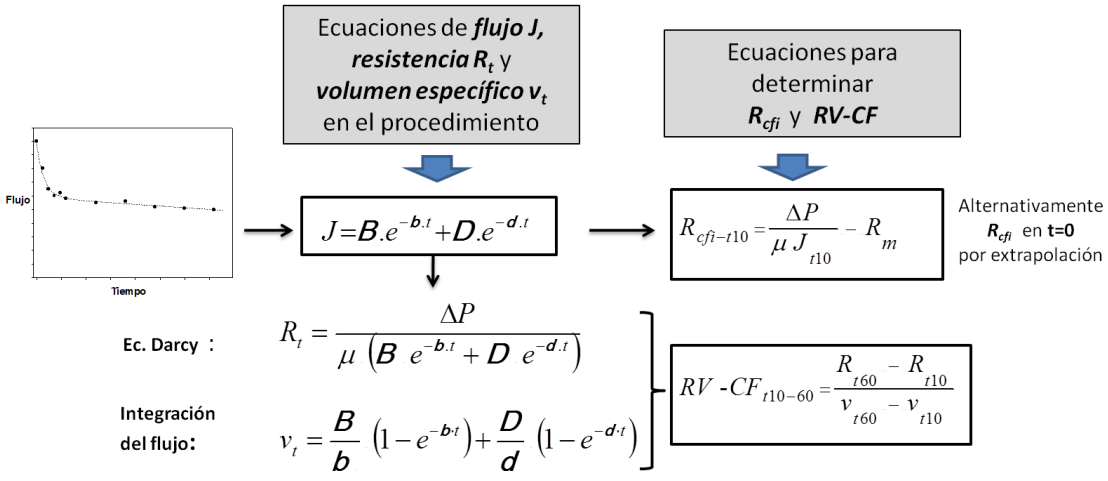

Figura 3.2: Esquema resumen del procedimiento numérico de determinación de los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10/60}$.

3.2.1. Ecuación empírica bi-exponencial del flujo de permeado

En la etapa inicial de filtración de membranas porosas como las de UF es difícil conocer a priori el mecanismo de ensuciamiento y, por tanto, conocer la correspondiente ecuación del flujo J que describa el decaimiento producido por el ensuciamiento. En la sección 2.2.3 se ha dado una descripción básica de los principales mecanismos y modelos teóricos de ensuciamiento.

Según el procedimiento planteado para determinar el valor de los parámetros de caracterización del ensuciamiento definidos en la anterior sección 2.6, R_{cfi} y $RV\text{-}CF$, se requiere conocer previamente una ecuación del flujo J que se ajuste a los datos experimentales. Por cuestión práctica se ha optado por el ajuste de los datos a una ecuación empírica ya que su uso no precisa conocer el mecanismo de ensuciamiento ni tener que probar el ajuste de diferentes modelos teóricos. En algunos trabajos [74] se ha comprobado la dificultad de determinar el mecanismo principal partiendo de modelos teóricos. Se ha de considerar también que puede presentarse además una combinación de diferentes mecanismos dentro de la etapa inicial de filtración en la que se pretende caracterizar el ensuciamiento.

Los modelos empíricos de flujo con términos exponenciales, como las Ecuaciones 2.11 y 2.12 de la Tabla 2.4, son modelos que se emplean con frecuencia en el ajuste de los datos en la fase de decaimiento inicial.

Para la etapa de filtración elegida para la caracterización del ensuciamiento, etapa inicial de la filtración en modo de operación de flujo cruzado, se ha elegido un modelo de ajuste empírico de tipo exponencial con dos términos. La Ecuación 3.1 de tipo bi-exponencial es la ecuación de flujo que se va a emplear para el ajuste empírico de los datos de flujo en esta etapa de filtración.

$$J = B\, e^{-bt} + D\, e^{-dt} \tag{3.1}$$

En la Ecuación 3.1 se tienen dos términos exponenciales. El primer término, por el procedimiento de ajuste que posteriormente se detalla, caracteriza la primera etapa de decaimiento de flujo y se va a referir como J_1. El segundo término caracteriza la segunda etapa de decaimiento de flujo y se refiere como J_2. De esta

forma, la Ecuación 3.1 también se puede expresar como suma de los términos J_1 y J_2 como se indica en la Ecuación 3.2 y según las expresiones para ambos términos de las Ecuaciones 3.3 y 3.4.

$$J = J_1 + J_2 \tag{3.2}$$

$$J_1 = B\, e^{-bt} \tag{3.3}$$

$$J_2 = D\, e^{-dt} \tag{3.4}$$

El modelo empírico de tipo exponencial con dos términos, Ecuación 3.1, se ha considerado a priori como un modelo adecuado para el ajuste de los datos experimentales de flujo a dos zonas o fases con diferente decaimiento dentro de la etapa inicial de la filtración, que son las dos fases de ensuciamiento que se pretenden caracterizar con los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF$.

Por el modo de operación en flujo cruzado, se considera que las soluciones que contienen materia coloidal y otras sustancias orgánicas disueltas previsiblemente pueden presentar estas dos zonas o fases diferentes de decaimiento de flujo dentro de la etapa inicial de la filtración, como se observaba en el caso experimental mostrado en la Figura 2.10 y en la Figura 2.12 de evolución típica de la resistencia de ensuciamiento en flujo cruzado.

Este modelo de ecuación empírica elegido presenta cuatro coeficientes de ajuste. Otros modelos de ajuste empírico, incluso con menos coeficientes de ajuste, podrían ser empleados. Sin embargo, el uso de esta ecuación empírica bi-exponencial presenta varias ventajas:

- El procedimiento de ajuste es relativamente simple, no requiere necesariamente programas de cálculo numérico.
- Presenta una integración sencilla para la determinación del volumen de permeado en cualquier instante de tiempo, requerido para el cálculo del parámetro $RV\text{-}CF$.
- Los coeficientes determinados tienen un significado físico y permiten una interpretación del ensuciamiento de cada una de las dos zonas a caracterizar.

Descripción del procedimiento e interpretación de los coeficientes de ajuste

El principio básico del ajuste a la curva tipo bi-exponencial [96], Ecuación 3.1, es el ajuste de cada una de zonas de decaimiento de flujo a una curva mono-exponencial de la forma $J = K\, e^{-kt}$, como se ilustra en la Figura 3.3. En esta figura se ha tomado el mismo caso ejemplo en flujo cruzado de la Figura 2.15.

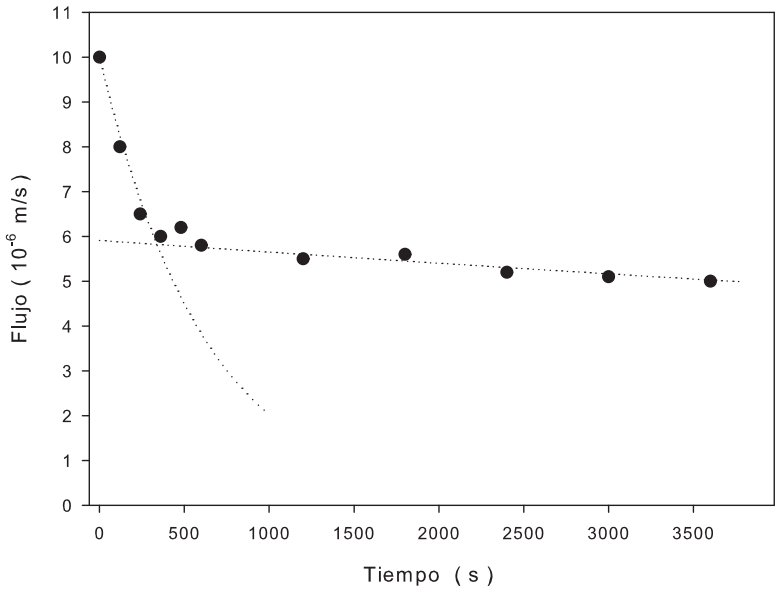

Figura 3.3: Ejemplo de ajuste de los datos de flujo J a curvas exponenciales del tipo $J = K\, e^{-kt}$ en dos zonas de diferente decaimiento de la etapa inicial de filtración.

Con el fin de mostrar el significado e interpretación física de cada uno de los coeficientes de la Ecuación 3.1 bi-exponencial se comenta brevemente el procedimiento de ajuste empírico. Siguiendo los mismos datos del ejemplo, en primer lugar se toman los datos de flujo de la segunda zona o fase 2 post-inicial y se ajustan a la función mono-exponencial $J_2 = D\, e^{-dt}$, representada por la línea o curva punteada de menor pendiente de la Figura 3.4. Seguidamente se determina la curva de ajuste mono-exponencial $J_1 = B\, e^{-bt}$ a partir de los residuos de los datos de flujo de la fase 1 de decaimiento con respecto a la curva base mono-exponencial J_2 de la fase 2. La curva J_1 está representada en la Figura 3.4 por la curva inferior de pendiente pronunciada.

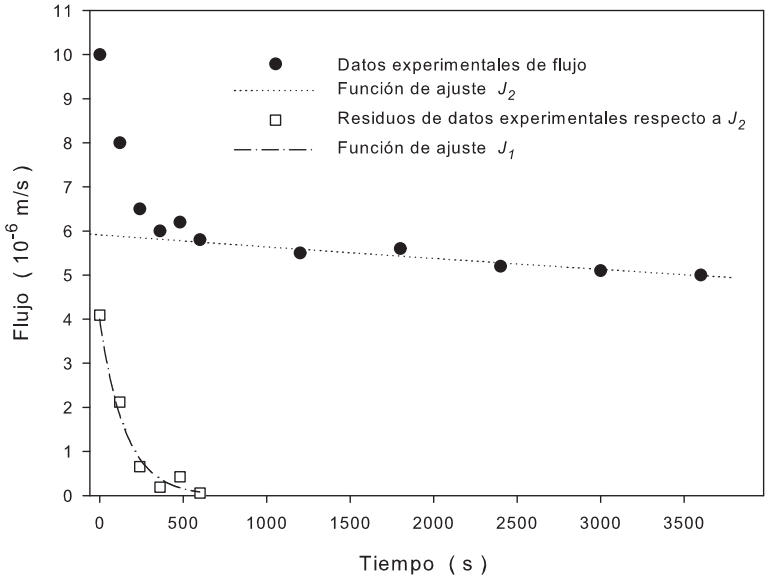

Figura 3.4: Representación de las curvas de ajuste J_2 y J_1 de los datos de flujo.

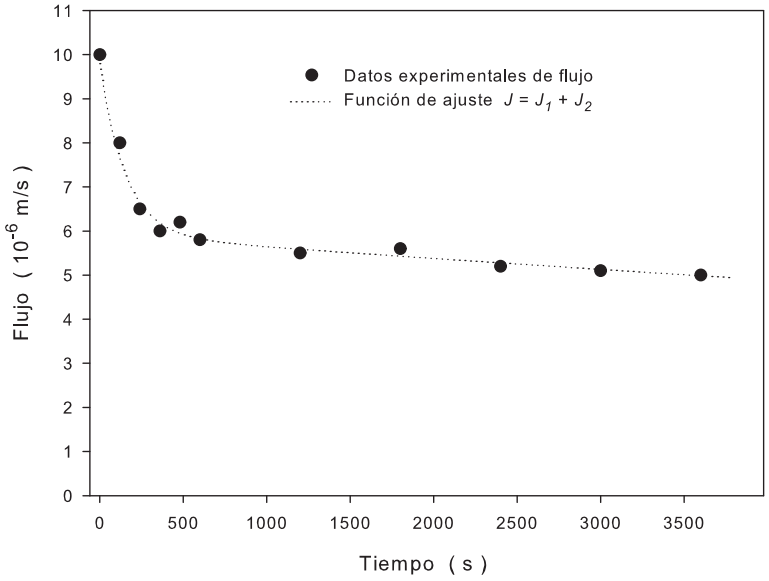

Figura 3.5: Ecuación de ajuste final $J = J_1 + J_2$ de los datos de flujo.

La ecuación final de ajuste bi-exponencial, Ecuación 3.1, se obtiene por suma de estas dos ecuaciones de ajuste mono-exponencial J_1 y J_2. En cada uno de los términos mono-exponenciales representados en la Figura 3.4, el primer coeficiente o factor, B y D respectivamente, representa la fracción del flujo inicial correspondiente a cada fase de ajuste y el segundo coeficiente de tipo exponencial, b y d respectivamente, representa la tasa o velocidad de decaimiento de cada fase. La suma de los dos coeficientes B y D representa el valor del flujo inicial obtenido por el ajuste, tal y como se comprueba en la Ecuación 3.1 para t=0. Para los datos del ejemplo de la Figura 2.15 se representa la curva final bi-exponencial final en la Figura 3.5.

Según la explicación anterior del procedimiento de ajuste, se puede resumir la interpretación o significado de los coeficientes de la Ecuación 3.1 de ajuste empírico como se muestra en la Tabla 3.1.

La determinación de la ecuación de ajuste del flujo con los coeficientes correspondientes tiene como finalidad principal obtener el valor de los parámetros de ensuciamiento por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ según el procedimiento de caracterización que se sigue describiendo a continuación en esta sección 3.2. No obstante además de dicha finalidad, los coeficientes determinados por este ajuste proporcionan por sí mismos una información significativa del comportamiento del flujo respecto al tiempo, como se indica en la Tabla 3.1, y para cada una de las dos fases que se pueden presentar en la etapa inicial de decaimiento del flujo de permeado en operación de flujo cruzado.

Coeficiente	Unidad	Significado
$B + D$	m/s	Flujo inicial (flujo de permeado en $t = 0$)
B	m/s	Fracción del flujo inicial correspondiente a J_1
D	m/s	Fracción del flujo inicial correspondiente a J_2
b	s^{-1}	Coeficiente de decaimiento en término J_1
d	s^{-1}	Coeficiente de decaimiento en término J_2

Tabla 3.1: Significado de coeficientes en ecuación de flujo $J = B\,e^{-bt} + D\,e^{-dt}$. Términos $J_1 = B\,e^{-bt}$ y $J_2 = D\,e^{-dt}$.

3.2.2. Ecuaciones de resistencia y volumen total de permeado

Al realizarse un ajuste empírico del flujo J, como se ha explicado en la sección 3.2.1 anterior, puede determinarse el valor correspondiente de la resistencia total R_t en cada instante por sustitución de dicha ecuación de flujo J en la ecuación de Darcy, Ecuación 2.2. De esta forma se determina la Ecuación 3.5 para R_t.

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu\, J} = \frac{\Delta P}{\mu\,(B\, e^{-b\,t} + D\, e^{-d\,t})} \tag{3.5}$$

Igualmente, también a partir de la ecuación de flujo J puede calcularse el valor del volumen específico de permeado v_t filtrado hasta el instante t. Para ello se realiza la integral de la ecuación de flujo J desde el inicio hasta el instante t. De esta forma se determina la Ecuación 3.6 para v_t.

$$v_t = \int_0^t J\, dt = \int_0^t (B\, e^{-b\,t} + D\, e^{-d\,t})\, dt$$

$$v_t = \frac{B}{b}\,(1 - e^{-bt}) + \frac{D}{d}\,(1 - e^{-dt}) \tag{3.6}$$

En caso de que en el ajuste resultase el coeficiente $d = 0$, en la Ecuación 3.6 el segundo término resultaría Dt al ser equivalente la expresión $(1-e^{-dt})/d$ a t cuando $d = 0$. Se puede determinar de forma paramétrica la relación de R_t respecto a v_t a partir de las Ecuaciones 3.5 y 3.6 para cualquier instante del tiempo de filtración como se muestra en Ecuación 3.7.

$$\left.\begin{aligned} R_t &= \frac{\Delta P}{\mu\,(B\, e^{-b\,t} + D\, e^{-d\,t})} \\ v_t &= \frac{B}{b}\,(1 - e^{-bt}) + \frac{D}{d}\,(1 - e^{-dt}) \end{aligned}\right\} R_t = f(v_t) \quad \forall \quad t \tag{3.7}$$

Aunque se puede tener una relación de R_t respecto a v_t mediante una serie de medidas o valores experimentales en diferentes instantes de tiempo, la expresión de la Ecuación 3.7 permite establecer una relación continua entre R_t y v_t a lo largo de todo el tiempo de filtración .

3.2.3. Determinación del parámetro R_{cfi}

Este parámetro R_{cfi} representa simplemente la resistencia de ensuciamiento que se produce en la fase inicial de decaimiento del flujo.

Según se ha descrito en la sección anterior 2.6, uno de los parámetros de caracterización del ensuciamiento por medida de resistencia que se pretende determinar es dicha resistencia inicial de ensuciamiento en flujo cruzado o R_{cfi}.

Para la estimación del valor de esta resistencia inicial se han considerado dos procedimientos diferentes. El primer procedimiento se basa en la estimación directa de R_{cfi} en un instante determinado, concretamente a los 10 minutos desde el inicio de la filtración, denominando su valor como $R_{cfi-t10}$.

Según un segundo procedimiento, se determina también para R_{cfi} un valor denominado R_{cfi-t0} que no se basa en la estimación de R_{cfi} en un instante concreto sino en su estimación a partir de la resistencia que se tendría en el instante inicial t=0 por extrapolación del segundo término, término J_2, de la ecuación del flujo J. Ambos procedimientos se comentan seguidamente.

a) Determinación de R_{cfi} como $R_{cfi-t10}$

En este primer criterio para estimar el valor de R_{cfi} se considera el valor de flujo J a los 10 minutos de la filtración, J_{t10}, como se comenta en la sección 2.6.1 y se ilustra en las Figuras 2.15 y 2.16, expresándose como $R_{cfi-t10}$.

En primer lugar se determina el valor del flujo a los 10 minutos J_{t10} a partir de la ecuación del flujo J, Ecuación 3.1. A partir de J_{t10} y considerando la Ecuación de Darcy, Ecuación 2.2, se determina el valor de la resistencia total a los 10 minutos, R_{t10}. Conocidos los valores de R_{t10} y de la resistencia de la membrana R_m, se determina finalmente la resistencia $R_{cfi-t10}$ por diferencia entre ellas como se muestra en la Ecuación 3.8.

$$R_{cfi-t10} = R_{t10} - R_m$$

$$R_{cfi-t10} = \frac{\Delta P}{\mu\, J_{t10}} - R_m \tag{3.8}$$

b) Determinación de R_{cfi} como R_{cfi-t0}

La determinación de la resistencia de ensuciamiento o parámetro R_{cfi} en el tiempo fijado de 10 minutos puede no ser siempre representativa del ensuciamiento producido en la primera fase de la etapa de decaimiento de flujo, especialmente cuando la transición entre la primera y segunda fase de decaimiento pueda prolongarse en un tiempo superior al tiempo estimado de 10 minutos. Por esta razón se ha planteado también un segundo procedimiento para estimar el parámetro R_{cfi} sin precisar un tiempo fijo y siendo denominado como R_{cfi-t0}.

Básicamente, el principio tomado para determinar R_{cfi-t0} es la extrapolación al tiempo inicial t=0 del segundo término exponencial J_2, Ecuación 3.4, correspondiente a la parte de la curva post-inicial o fase 2 del decaimiento de flujo J, Ecuación 3.1 y 3.2.

En la Figura 3.3 anterior se ilustra, en el caso del ejemplo, el valor del flujo J que correspondería por extrapolación en t=0 a la segunda curva exponencial J_2, valor de flujo que es menor apreciablemente al valor experimental inicial. La diferencia entre ambos valores de flujo se considera atribuida a la resistencia inicial de ensuciamiento que se pretende caracterizar mediante el parámetro R_{cfi} y que, según este procedimiento, se denomina R_{cfi-t0}.

Como se comenta, en este procedimiento se realiza una extrapolación al instante inicial t=0 del segundo término exponencial J_2 de la ecuación empírica de flujo J, Ecuación 3.2. La resistencia teórica R_{J_2} en cualquier instante correspondiente a este término de flujo J_2 viene dada por la Ecuación 3.9.

$$R_{J_2} = \frac{\Delta P}{\mu J_2} \tag{3.9}$$

En el instante t=0 el valor de J_2 resulta ser igual al valor del coeficiente D por sustitución y extrapolación a t=0 en la Ecuación 3.4. A partir de la Ecuación 3.9 y considerando dicho valor de J_2 igual a D se puede determinar la resistencia teórica de decaimiento inicial en el instante inicial t=0 denominada R_{cfi-t0} por diferencia entre R_{J_2} y la resistencia inicial correspondiente a la membrana limpia R_m según la Ecuación 3.10.

$$R_{cfi-t0} = R_{J_2} - R_m$$

$$R_{cfi-t0} = \frac{\Delta P}{\mu D} - R_m \tag{3.10}$$

Según la Ecuación 3.10 el R_{cfi-t0} puede calcularse de forma simple a partir del coeficiente D de la ecuación empírica de flujo y de la resistencia conocida de la membrana R_m. El tiempo de transición entre la fase inicial y post-inicial en la etapa de decaimiento determina el grado de diferencia que pueda haber entre los valores de $R_{cfi-t10}$ y R_{cfi-t0} para determinar R_{cfi}, diferencia que puede observarse en los diferentes ensayos de caracterización del ensuciamiento que se realicen.

3.2.4. Determinación del parámetro RV-CF

Con el parámetro RV-CF se pretende caracterizar y evaluar la tendencia de ensuciamiento de la membrana en la fase post-inicial o fase siguiente al decaimiento inicial. Esta fase post-inicial se caracteriza por presentar generalmente una disminución menor del flujo de permeado con el tiempo por el efecto del flujo cruzado, como se ha comentado y descrito en la sección 2.6.2.

En la Figura 2.17 del ejemplo de dicha sección se muestra la tendencia de incremento de resistencia R_t respecto a v_t que puede llegar a observarse en dicha fase post-inicial de la filtración en flujo cruzado. En dicha figura puede observarse igualmente el valor del parámetro RV-CF como la pendiente de la recta entre los instantes de tiempo, límites inicial y final del periodo elegido, entre los que se pretende realizar su medida.

Como se indica también en dicha sección 2.6.2, por cuestión práctica de duración de los ensayos de ensuciamiento planteados, se ha elegido como periodo de tiempo para realizar la medida de RV-CF el intervalo de tiempo de 10 a 60 minutos de la filtración, denominando el parámetro como $RV\text{-}CF_{t10-60}$. En el caso ejemplo que se muestra en la Figura 2.17 se indican los valores de resistencia total R_t y de volumen de permeado v_t a los 10 y 60 minutos como datos obtenidos directamente de medidas experimentales en dichos instantes, valores R_{t10}, R_{t60}, v_{t10} y v_{t10}.

En la práctica, resulta complicado efectuar las medidas experimentales justamente en los instantes concretos predeterminados. Por esta razón, en el procedimiento de cálculo desarrollado para determinar el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ se determinan dichos valores de R_t y de v_t en dichos instantes de tiempo de t=10 y t=60 minutos a partir de las Ecuaciones 3.5 y 3.6 determinadas a su vez a partir de la ecuación de ajuste empírico del flujo J, Ecuación 3.1. A partir de los valores así calculados de R_{t10}, R_{t60}, v_{t10} y v_{t10} se determina $RV\text{-}CF_{t10-60}$ según la Ecuación 2.39 que se muestra debajo y que ya se ha indicado previamente en la sección 2.6.2. En la anterior Figura 3.2 se ha mostrado también de forma resumida y esquemática el procedimiento de determinación de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ a partir de las ecuaciones de resistencia total R_t y de volumen total específico de permeado v_t.

$$RV\text{-}CF_{t10-60} = \frac{R_{t60} - R_{t10}}{v_{t60} - v_{t10}} \qquad (2.39)$$

3.2.5. Estimación de valor significativo de $RV\text{-}CF$

En la ecuación de flujo J, Ecuación 3.1, el coeficiente d representa la tasa de decaimiento de flujo de la fase post-inicial. Cuando por el procedimiento se determina un valor relativamente bajo de este coeficiente d puede que el mismo no represente un valor significativo real de decaimiento o ensuciamiento en esta fase, debido principalmente al error experimental en la medida del flujo y también al periodo relativamente corto o limitado de medida en esta fase. Por ello resulta conveniente tener un criterio aproximado de estimación de valor mínimo significativo del coeficiente d que a su vez pueda indicar la validez del parámetro de caracterización $RV\text{-}CF$ calculado por el procedimiento. De esta forma, el análisis que se realiza en esta sección se basa en el criterio de sensibilidad de error en la medida en esta fase post-inicial del coeficiente d del término J_2 de la ecuación de ajuste del flujo J, Ecuación 3.2.

En esta sección no se determina directamente por análisis de error un valor de $RV\text{-}CF$ mínimo significativo de ensuciamiento válido para todos los casos y ensayos, ya que además de depender del mencionado valor mínimo significativo del coeficiente d depende igualmente de la magnitud de los valores de R_t y v_t según su determinación por la Ecuación 2.39. En esta sección se comenta seguidamente la

estimación del valor mínimo significativo del coeficiente de ajuste d de decaimiento post-inicial en función de las condiciones experimentales.

El valor de decaimiento mínimo significativo de la fase post-inicial según el coeficiente d viene determinado por el error de las medidas de flujo y por la duración del tiempo o intervalo entre las medidas inicial y final. Para un mismo error en las medidas de flujo, al incrementarse el intervalo de tiempo entre medidas se reduce el valor de la pendiente de ensuciamiento que se puede detectar como significativa de ensuciamiento, como se ilustra en los ejemplos de la Figura 3.6. En esta figura se representan dos ejemplos con diferentes intervalos de tiempo entre medidas pero con unas mismas medidas de flujo, inicial y final, consideradas como significativamente diferentes entre sí. Para un mismo error en las medidas de flujo se puede detectar un valor menor de decaimiento de flujo, valor de coeficiente d, cuanto mayor sea el intervalo de tiempo entre medidas. Seguidamente se comenta el criterio de estimación de valor mínimo significativo del coeficiente d.

En el procedimiento experimental de medida, que se detalla en la sección 3.3.4, se estima que el error en los datos experimentales de flujo en la fase post-inicial es del orden del $\pm$ 2 %. Según este error relativo de E_r=2 % de las medidas de flujo, se considera que la banda de error E_b o diferencia entre medidas que se pueden considerar significativamente diferentes es el doble del error relativo, E_b=4 %.

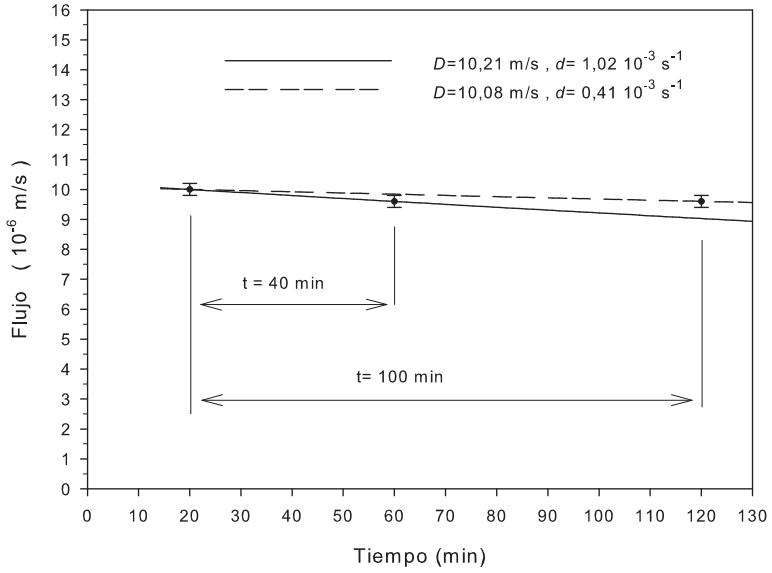

Figura 3.6: Ejemplos de ajuste a función $J = De^{-dt}$ mediante dos puntos con intervalo entre medidas de Δt=40 minutos y de Δt=100 minutos.

En los ejemplos de la Figura 3.6 los puntos de medida inicial y final de flujo se representan con esta diferencia de 4 % de valor límite o banda de error.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores mínimos del coeficiente de decaimiento post-inicial detectables, d_{min}, en función del error en las medidas de flujo, en error relativo E_r y en banda de error E_b, y del intervalo de tiempo Δt entre la medida inicial y final de flujo, tomando para Δt los casos de 40 y 100 minutos.

		Intervalo Δt=40 min	Intervalo Δt=100 min
E_r(%)	E_b(%)	d_{min} (10^{-6} s^{-1})	d_{min} (10^{-6} s^{-1})
0	0	0	0
0,5	1	4,2	1,7
1	2	8,4	3,4
1,5	3	12,7	5,1
2	4	17,0	6,8
2,5	5	21,4	8,5
3	6	25,8	10,3
3,5	7	30,2	12,1
4	8	34,7	13,9
4,5	9	39,3	15,7
5	10	43,9	17,6

Tabla 3.2: Valor de d_{min} estimado en función del intervalo y del error de medida.
d_{min}: valor mínimo significativo o detectable del coeficiente de decaimiento d.
Δt: intervalo de tiempo entre medidas inicial y final.
E_r: error relativo de las medidas de flujo de permeado.
E_b: error de banda o diferencia significativa entre medidas, $E_b = 2\,E_r$.

Para determinar los valores de d_{min} la Tabla 3.2 se ha considerado para el flujo de permeado la ecuación $J = D\,e^{-d\,t}$, según el término correspondiente al ajuste en esta fase de decaimiento post-inicial J_2. En esta zona o fase la ecuación general de ajuste del flujo J, Ecuación 3.2, se aproxima bien al valor de J_2, Ecuación 3.4, y es inapreciable el término de J_1, Ecuación 3.3.

En esta estimación de d_{min} se consideran las medidas inicial y final de flujo en los tiempos $t1$ y $t2$, J_{t1} y J_{t2}, y el intervalo de tiempo entre ellas Δt. La ecuación de flujo con estos términos para cada uno de las dos puntos de medida se indican en las Ecuaciones 3.11 y 3.12.

$$J_{t1} = D\, e^{-d\, t1} \tag{3.11}$$

$$J_{t2} = D\, e^{-d\, t2}$$
$$J_{t2} = D\, e^{-d\, (t1+\Delta t)} \tag{3.12}$$

Con los dos datos experimentales de flujo J_{t1} y J_{t2} se pueden determinar los coeficientes de ajuste D y d de la ecuación exponencial.

Para determinar el valor del coeficiente de decaimiento exponencial mínimo detectable d_{min} se considera una diferencia entre el punto inicial de medida J_{t1} y el final J_{t2} igual al error experimental estimado en la medida del flujo como banda de error $E_b(\,\%)$, como se indica en la Ecuación 3.13.

$$J_{t2} = J_{t1} - \left(\frac{E_b}{100}\right)\, J_{t1}$$

$$J_{t2} = J_{t1}\, \left(1 - \frac{E_b}{100}\right) \tag{3.13}$$

Se puede así estimar el coeficiente de decaimiento significativo mínimo d_{min} sustituyendo en la Ecuación 3.12 el término de J_{t2} por su expresión respecto a J_{t1} de la Ecuación 3.13 y dividiendo miembro a miembro por la Ecuación 3.11. Despejando finalmente d_{min} se obtiene de esta forma la expresión de la Ecuación 3.14 que relaciona el valor del coeficiente d_{min} con el error experimental E_b (%) y el intervalo de tiempo entre medidas Δt (s).

$$e^{-d_{min}\, \Delta t} = 1 - \frac{E_b}{100}$$

$$d_{min} = \frac{-ln\left(1 - \dfrac{E_b}{100}\right)}{\Delta t} \tag{3.14}$$

Cuando el error relativo es pequeño, la expresión logarítmica del numerador se aproxima bien al propio valor del límite o banda de error $E_b(\,\%)$ siendo válida también la expresión aproximada más sencilla dada por la Ecuación 3.15 para estimar el coeficiente d_{min}.

$$d_{min} \approx \frac{\left(\frac{E_b}{100}\right)}{\Delta t} \tag{3.15}$$

Los valores indicados de d_{min} en la Tabla 3.2 se han determinado según la Ecuación 3.14. El intervalo de tiempo Δt se ha de expresar en segundos para determinar en la unidad correspondiente el valor de $d_{min}(\mathrm{s}^{-1})$. En el procedimiento experimental empleado, como se indica en la sección 3.3.4 posterior, el error relativo estimado en las medidas en la zona post-inicial es de E_r=$\pm$2 % con un error de banda de E_b=4 %. Para este valor de error, los valores de coeficiente mínimo significativo se estiman en $d_{min} = 17,0 \times 10^{-6}\,\mathrm{s}^{-1}$ en los ensayos de duración aproximada de una hora (intervalo de medida en fase post-inicial de 40 minutos) y de $d_{min} = 6,8 \times 10^{-6}\,\mathrm{s}^{-1}$ en los ensayos de dos horas (intervalo de medida en fase post-inicial de 100 minutos) como se indica en la Tabla 3.2.

El análisis de error que se ha realizado para evaluar el valor del coeficiente d mínimo significativo, d_{min}, es una estimación simple basada únicamente en dos puntos de medida de flujo, inicial y final, de la fase post-inicial. No obstante, con esta estimación se tiene una aproximación al orden del valor de d_{min} en función del error de medida y del intervalo de tiempo de medida de esta fase.

Por último, y como se indicaba al principio, los valores determinados del parámetro RV-CF por el procedimiento numérico resultarán significativos cuando los valores del coeficiente exponencial de decaimiento d sean igual o mayores al valor de d_{min} estimado.

3.3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.3.1. Instalación de laboratorio y condiciones de medida

Para la realización de los ensayos de ensuciamiento se ha empleado un dispositivo de filtración de laboratorio para membranas planas en flujo cruzado.

También se ha empleado un sistema de filtración en final ciego para la realización de determinados ensayos de ensuciamiento y para la medida del índice convencional de SDI según procedimiento estándard de la norma ASTM D4189.

Dispositivo de filtración en flujo cruzado

Para los ensayos de caracterización del ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración (UF) se ha empleado una instalación de laboratorio en flujo cruzado cuyo esquema se ilustra en la Figura 3.7. En la Figura 3.8 se muestra también una imagen con diferentes elementos de la instalación.

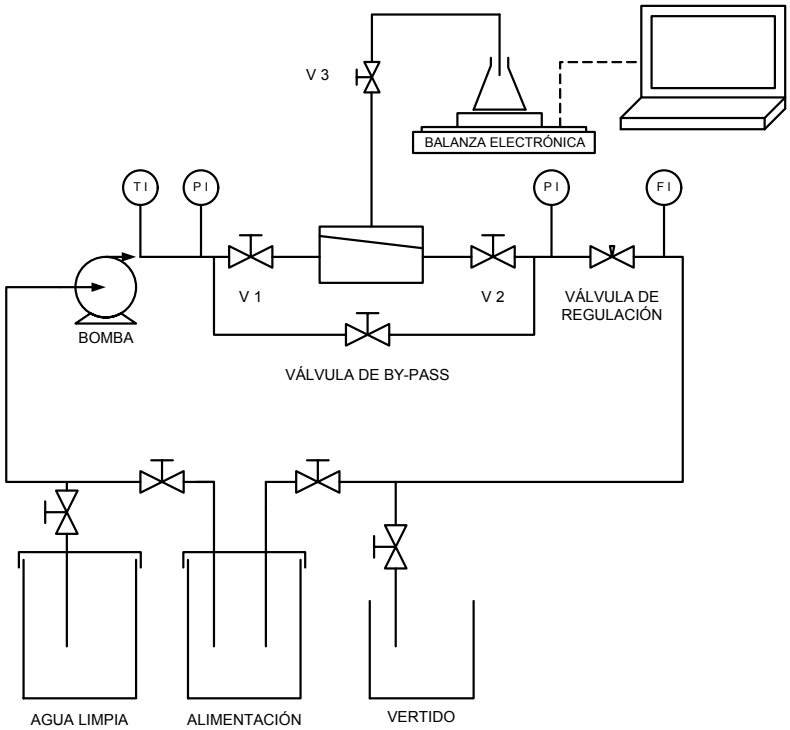

Figura 3.7: Esquema de la instalación experimental de flujo cruzado.

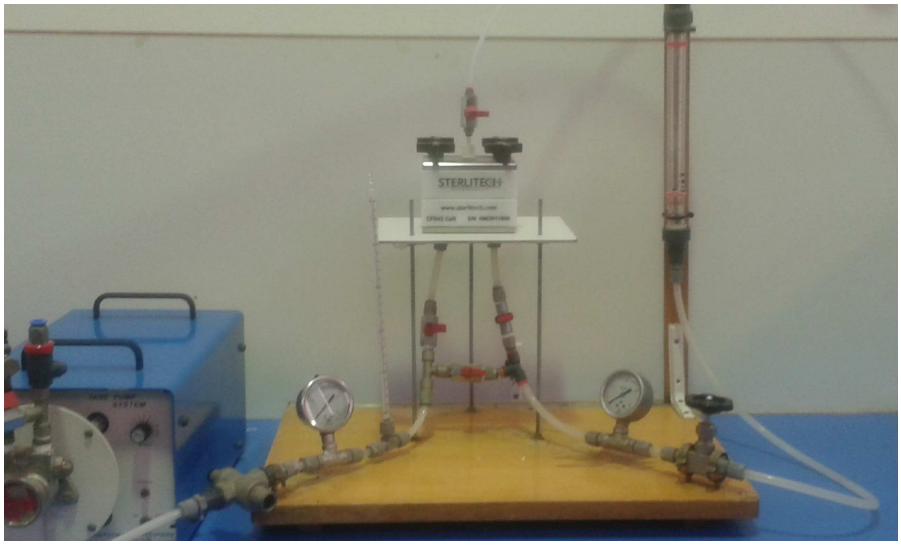

Figura 3.8: Imagen de la instalación experimental de flujo cruzado.

La bomba empleada en el sistema es una bomba giratoria centrífuga de ajuste manual de velocidad de presión máxima de trabajo de 6 bar (G-07116-11 Cole-Parmer, EE.UU.)

El módulo de filtración empleado es un módulo de uso general de filtración de flujo cruzado para membranas planas de 42 cm^2 de superficie activa de filtración (CF042 Sterlitech, EE.UU.), Figura 3.9. Por el lado de alimentación, según se puede observar en imagen de la Figura 3.10, el módulo presenta una cavidad con forma

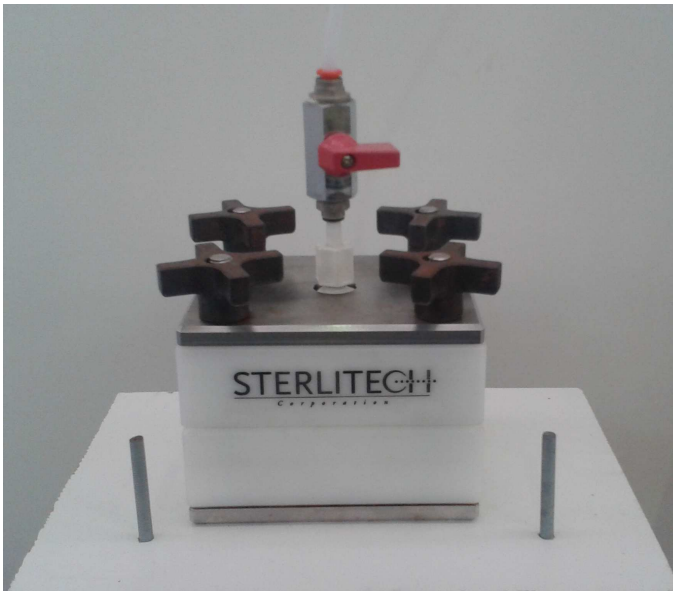

Figura 3.9: Imagen del módulo de filtración de flujo cruzado.

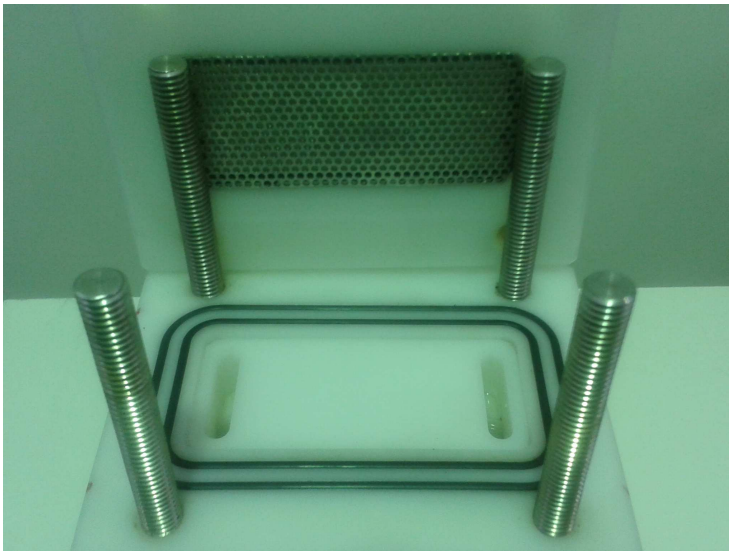

Figura 3.10: Imagen del interior del módulo de filtración de flujo cruzado.

de prisma recto de 85,60 mm de largo, en la dirección de paso flujo, y de 39,24 mm y 2,23 mm de ancho y alto respectivamente con una sección de 87,5 mm^2 de paso de flujo. Por este lado de alimentación los flujos de entrada y de salida son perpendiculares a las zona inicial y final de la superficie activa de filtración de la membrana. Con la sección de paso de 87,5 mm^2 se determina la velocidad media de flujo cruzado a partir del valor del caudal o flujo de alimentación.

El módulo suministrado incorporaba un soporte para la membrana por el lado de permeado de acero sinterizado con porosidad de 20 μm, apto para operación con membranas en alta presión. No obstante, para los ensayos que se han realizado se sustituyó por un soporte fabricado en aluminio con agujeros de 2 mm de diámetro en disposición triangular con una distancia entre centro de agujeros de 2,5 mm, adecuado para el uso con membranas de baja presión. La superficie activa de membrana considerada ha sido de 42 cm^2 que es la superficie que presenta la membrana entre las juntas de cierre por el lado de alimentación y es también el valor nominal indicado por el fabricante.

La presión transmembrana se mide por el lado de alimentación mediante dos manómentros de escala 0-6 bar (graduación de 0,1 bar) ubicados en la entrada y salida del módulo, como se indica en la Figura 3.7, y se considera el valor medio de lectura de los manómetros como presión transmembrana. Por el lado de permeado se considera presión atmosférica.

La temperatura de entrada se mide con un termómetro en la línea de alimentación (graduación de 0,1^{o}C). Por el lado de alimentación el caudal de flujo cruzado

se mide a la salida del módulo mediante un rotámetro de rango 0-300 L/h (graduación de 5 L/h). En todos los casos ensayados el caudal de permeado ha sido inferior al 1 % del caudal de alimentación por lo que se ha considerado como valor de flujo cruzado el medido por este rotámetro en salida del módulo.

Con una balanza electrónica (XT-220 Cobos, rango 0-220g, 0,1 mg de precisión) se mide el peso de permeado en la primera fase de filtración con transmisión de medida a ordenador mediante puerto serie RS232.

En los ensayos de ensuciamiento realizados dentro de una misma serie de medidas se fijaban las mismas condiciones de operación de presión transmembrana y caudal de alimentación. En los ensayos la presión transmembrana se ha fijado normalmente en 200 kPa (2 bar) y el caudal de alimentación en $2,78 \times 10^{-5}$ m^3/s (100 L/h) con una velocidad media de flujo cruzado de 0,32 m/s determinada por la sección de paso del módulo.

Las medidas de flujo de permeado J (m/s) se han obtenido por medida del peso de permeado registrado o muestreado en intervalos de tiempo y considerando el área de la membrana de 42 cm^2. En los ensayos se tomaba medida de la temperatura de alimentación durante todo el ensayo, según temperatura ambiente, y que normalmente se mantenía en un rango usual entre 18 y 24ºC. Todas las medidas de flujo de permeado se han normalizado a la temperatura de referencia de 20ºC utilizando un factor de corrección de la viscosidad.

Dispositivo de filtración en final ciego y de medida de SDI

En la Figura 3.11 se muestra el esquema de la instalación de filtración a final ciego con portafiltro para membranas planas circulares (Sartorius, España) de 47 mm de diámetro (área de filtración nominal 17,3 cm^2, efectiva de 13,8 cm^2). Esta instalación se ha empleado para la medida del índice de ensuciamiento convencional SDI de algunas soluciones utilizando la membrana correspondiente de microfiltración de 0,45 μm de celulosa (Pall, ref. GN-6 Metricel). También se ha empleado la instalación en algunos ensayos de ensuciamiento con membranas planas de ultrafiltración, recortadas a la medida de 47 mm de diámetro. En la Figura 3.12 se muestra una imagen del portafiltro con los elementos de regulación y de válvulas empleado en este sistema.

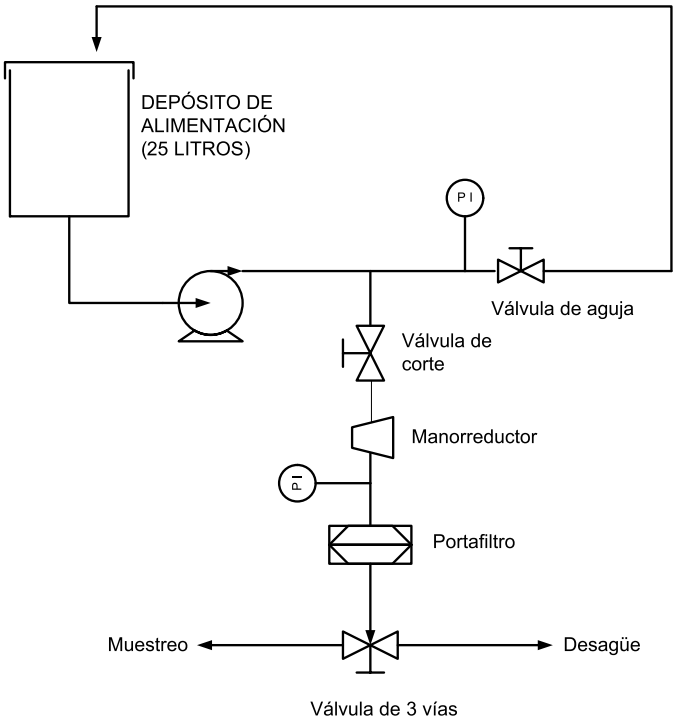

Figura 3.11: Esquema de la instalación de medida de SDI.

Figura 3.12: Imagen del sistema de filtración en final ciego y de medida de SDI.

Las medidas de determinación de SDI se realizaron siguiendo el procedimiento estándar de norma ASTM D4189, manteniendo la presión de operación en 2,1 bar. El procedimiento de determinación de la medida se ha descrito en la sección 2.3.1.

Con este sistema se han determinado también para algunas soluciones medidas de MFI con la misma membrana de microfiltración de 0,45 μm según el procedimiento convencional igualmente descrito en la sección 2.3.1. Las medidas de volumen total de permeado se han tomado por lectura de peso en báscula (báscula digital Baxtran BW30, peso máximo 30 kg, precisión 1 gramo) en intervalos equiespaciados de 30 segundos de tiempo. Con los datos obtenidos se determina la curva correspondiente de t/V frente a V.

3.3.2. Productos en los ensayos de ensuciamiento

Como productos de ensuciamiento se han empleado dos productos químicos de polietilenglicol (PEG), de peso molecular de 4 kDa (Merck PEG ref.8.07490) y de 35 kDa (Merck PEG ref. 8.18892). Las soluciones preparadas con estos productos han sido de tres grados de concentración: 0,5 g/L, 1 g/L y 2 g/L. Estos dos productos o polímeros son coloides con un peso molecular adecuado para estudiar el efecto de ensuciamiento en las membranas de UF empleadas por su tamaño relativo respecto al peso molecular de corte de dichas membranas.

Además de PEG, también se ha empleado como producto de ensuciamiento el alginato de sodio, producto de tipo orgánico natural, con un rango de peso molecular de 12-80 kDa (Sigma-Aldrich) en concentraciones de 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L y 40 mg/L.

3.3.3. Membranas de ultrafiltración seleccionadas y empleadas

Para la evaluación inicial del procedimiento desarrollado de caracterización del ensuciamiento, se ha procurado emplear membranas con comportamiento estable en la medida de flujo de permeado con agua limpia. Si una membrana no presenta o no tiene un comportamiento estable de flujo con agua limpia, las medidas tomadas de decaimiento de flujo con otras soluciones no pueden llegar a considerarse representativas de ensuciamiento real de la membrana. Por ello, previamente

a la realización de ensayos de caracterización de ensuciamiento, se han probado y testeado con agua limpia diferentes membranas de UF para observar su comportamiento y conveniencia de uso en los ensayos. En las membranas probadas también se ha medido la permeabilidad antes y después de pruebas de ensuciamiento con PEG.

Las membranas de UF que se han evaluado inicialmente se muestran en la Tabla 3.3 en la que se indica la denominación dada a cada una, el material, peso molecular de corte PMC y la referencia comercial.

Denominación	Material	PMC (kDa)	Referencia comercial
C10K	Celulosa regenerada	10	Dow RC70PP
C20K	Acetato de celulosa	20	Dow CA600PP
PS2K	Polisulfona	2	Dow GR90PP
FP6K	Flúor-Polímero	6	Dow FS81PP
FP20K	Flúor-Polímero	20	Dow FS61PP

Tabla 3.3: Membranas de UF probadas inicialmente.

Después de evaluar el comportamiento y medida de estabilidad del flujo con agua limpia, las membranas seleccionadas y empleadas para la fase de evaluación inicial del procedimiento con soluciones de ensayo de PEG y alginato han sido las dos membranas de tipo celulósico, la membranas C10K y C20K indicadas en la Tabla 3.3.

La estabilidad del flujo con agua limpia depende de las características propias de cada membrana plana. Algunas membranas dan un valor estable de esta medida al poco tiempo de inicio de la filtración. Otras, en cambio, presentan variación o inestabilidad en el flujo con agua limpia, necesitando más tiempo hasta que se estabiliza el flujo. En algunos casos, la parada y reinicio de la filtración también puede provocar que la medida del flujo con agua limpia no sea estable, considerando el fenómeno de compactación de la membrana por efecto de la presión.

En algunos trabajos se muestra el comportamiento y estabilidad del flujo con agua limpia dando la medida de permeabilidad tras ensayos diferentes con la misma membrana [97]. Presentado gráficamente estas medidas puede observarse fácilmente si la membrana presenta un comportamiento estable de permeabilidad o flujo con agua limpia. De manera similar, en las Figuras 3.13 y 3.14 se muestran las medidas

de permeabilidad con agua limpia de algunas membranas probadas, antes y después de ser utilizadas en ensayos de ensuciamiento con PEG.

En la Figura 3.13 se muestra la estabilidad del flujo con agua limpia de las membranas de tipo celulósico C20K (membrana comercial CA600PP) y C10K (membrana comercial RC70PP) a una presión transmembrana de $2,0 \times 10^5$ Pa (2 bar).

En esta Figura 3.13 para cada membrana y para cada ensayo de filtración con PEG se muestran dos medidas de permeabilidad con agua limpia, la primera justo antes del ensayo con PEG y la segunda al finalizar el ensayo y tras lavado con agua limpia. Se puede observar que el flujo con agua limpia o permeabilidad es bastante estable en estas membranas, además de observarse también que recuperan la permeabilidad inicial tras los ensayos de filtración con PEG .

En la Figura 3.14 se muestra la estabilidad de la medida de flujo con agua limpia de la membrana de tipo polisulfona PS2K (membrana comercial GR90PP) tras diferentes ensayos con PEG. Las medidas se realizaron también a presión de 2×10^5 Pa (2 bar). Igualmente se muestran para cada ensayo las dos medidas de permeabilidad, la inicial y la final tras lavado con agua.

En esta Figura 3.14 se muestran las medidas de permeabilidad con dos membranas del mismo tipo PS2K (nº1 y nº2) con las que se realizaron diferentes ensayos con PEG. En los ensayos iniciales de cada una de las membranas PS2K realizados solo con agua limpia, ensayo 1 (membrana PS2K nº1) y ensayo 10 (membrana PS2K nº2) de la Figura 3.14, puede observarse que existe una disminución apreciable de la permeabilidad entre la primera y la última medida que refleja la necesidad de dejar suficiente tiempo para la estabilización del flujo con agua limpia. Con estas mismas membranas y en los siguientes ensayos en los que se emplean soluciones de PEG (ensayos 2 a 9 con la membrana PS2K nº1 y ensayos 11 a 13 con la membrana PS2K nº2) las medidas de permeabilidad inicial y final tras lavado con agua no presentan, en cambio, una gran diferencia. No obstante, finalmente este tipo de membrana PS2K no se ha considerado adecuada para la fase de evaluación del procedimiento de caracterización del ensuciamiento con soluciones de ensayo planteado en esta tesis.

Como se indica, en la membrana PS2K es notoria la variación de la permeabilidad inicial. Se requería un tiempo relativamente largo, entre 6 y 8 horas en los

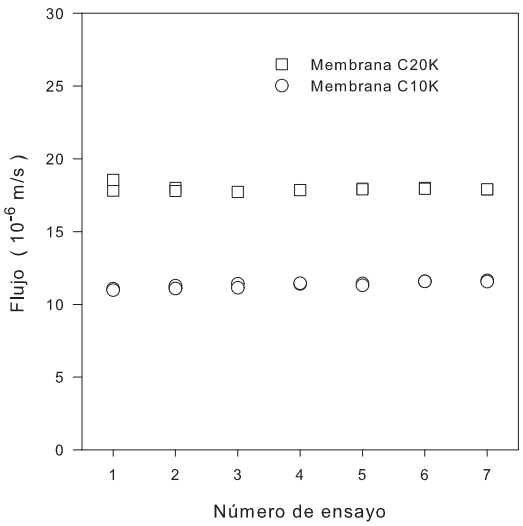

Figura 3.13: Representación de flujos con agua limpia antes y después de ensayos de filtración con PEG en membranas C20K y C10K.

Presión transmembrana de $2,0 \times 10^5$ Pa.

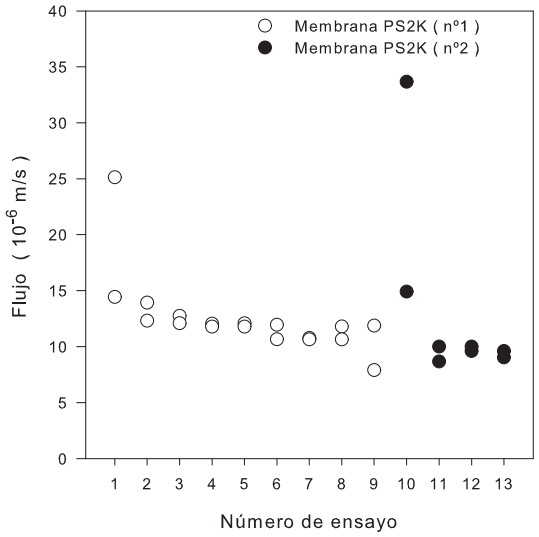

Figura 3.14: Representación de flujos inicial y final en ensayos con agua limpia y en ensayos de filtración con PEG en membrana PS2K.

Los ensayos nº 1 y nº 10 son ensayos de estabilización con agua limpia. En resto de ensayos con PEG se representan los flujos con agua limpia antes y después de la filtración con PEG.
Presión transmembrana de $2,0 \times 10^5$ Pa.

ensayos 1 y 10, para alcanzar una medida relativamente estable de permeabilidad con agua limpia.

Las membranas que requieren bastante tiempo para la estabilización de la medida de permeabilidad son menos aptas para la realización de medidas de ensuciamiento con diferentes soluciones ya que la disminución del flujo puede no estar afectada únicamente por el ensuciamiento. En este sentido, las membranas celulósicas C20K y C10K (Figura 3.13) son más aptas para medir y realizar ensayos de caracterización del ensuciamiento que la membrana PS2K (Figura 3.14).

También se realizaron medidas y pruebas de permeabilidad con agua limpia con otras dos membranas de tipo flúor-polímero, la membrana FP20K (membrana comercial FS61PP) y la membrana FP6K (membrana comercial FS81PP). Estas membranas se probaron a una presión más baja, de $1,0 \times 10^5$ Pa (1 bar), debido al alto flujo de permeado que presentaban respecto a las membranas anteriores. Estas membranas presentaban aún mayor inestabilidad en la medida de permeabilidad que la observada en la membrana PS2K por lo que, al igual que ésta, no se han seleccionado para ensayos de caracterización del ensuciamiento.

3.3.4. Procedimiento de medida en flujo cruzado

Antes de realizar los ensayos las membranas se mantienen en remojo con agua limpia durante al menos 1 hora, removiéndolas con cuidado. Tras el lavado en remojo se colocan en el módulo de filtración de flujo cruzado, Figura 3.7, y se ajustan las condiciones de operación, presión transmembrana de 2×10^5 Pa (2 bar) y flujo de alimentación de $2,78 \times 10^{-5}$ m^3/s (100 L/h) como condiciones usuales. La medida previa de permeabilidad inicial se realiza con agua limpia tomando medidas de peso de permeado recogido en tiempos de muestreo de 5 minutos. Se comprueba que la medida de flujo de permeado con agua limpia es estable al menos durante 1 hora antes del inicio del ensayo de ensuciamiento. En los ensayos de ensuciamiento se toma como medida de flujo de permeado en el instante incial t=0 la última medida de permeabilidad con agua limpia.

Los valores de flujo de permeado J, que se emplean en el procedimiento de cálculo y determinación de los parámetros, se obtienen dividiendo las medidas de caudal de permeado por el valor conocido de superficie de membrana de 42 cm^2,

sección 3.3.1. En los ensayos de ensuciamiento, el flujo de permeado en la fase inicial y en la fase post-inicial se miden de manera diferente.

En la fase post-inicial, fase que presenta menor variación del flujo con el tiempo, el flujo de permeado se mide por peso de permeado recogido en tiempos de muestreo de 5 minutos (cantidad de permeado recogido entre 8 y 25 mL comúnmente) según el mismo procedimiento de medida inicial de permeabilidad. El error máximo estimado en estas medidas de flujo es de $\pm$ 5 %, según error relativo estimado de lectura en manómetros y de recogida de gotas en instante inicial y final respecto al peso total en el muestreo del permeado. No obstante, las medidas obtenidas en condiciones de flujo estable con agua limpia muestran una desviación menor en la medida, estimándose en la práctica un error en estas medidas del flujo por muestreo de 5 minutos de $\pm$ 2 % en vez del error máximo estimado de $\pm$ 5 %. La medida de permeabilidad inicial con agua limpia se considera estable cuando se mantienen los valores de flujo de permeado dentro de este margen de error de $\pm$ 2 % y no muestran tendencia creciente o decreciente durante un intervalo mínimo de tiempo de 1 hora.

En la fase inicial de decaimiento el flujo de permeado puede presentar una variación apreciablemente mayor que en la fase post-inicial y por este motivo se ha medido de forma diferente. En esta fase el peso de permeado se registra por una balanza electrónica y se transmite a un ordenador con una frecuencia de 5 segundos. La medida de flujo de permeado se determina por la diferencia del peso registrado en un periodo de 20 segundos. De esta manera se toma una medida de flujo por minuto durante los 10 primeros minutos de la filtración.

El error de las medidas de flujo en esta fase inicial es mayor que en la fase post-inicial debido al bajo tiempo de muestreo y a la frecuencia de la caída de gotas, muestreo de 20 segundos y frecuencia de goteo común entre 1 y 2 gotas por segundo, estimando un valor de error de medida de $\pm$ 5 % aproximadamente según criterio de peso relativo de gota respecto al peso recogido de permeado.

Según se observa en la Figura 3.7, la instalación tiene válvulas de corte en la entrada de alimentación V1, en salida V2 y en línea de permeado V3, además de una válvula de by-pass del módulo. También dispone de una válvula de aguja en la línea de salida o rechazo que permite la regulación del caudal. La presión se puede ajustar por el potenciómetro de regulación de velocidad de la bomba.

Antes de iniciar el ensayo de ensuciamiento se pasa agua limpia por la membrana hasta estabilización de medida. Una vez se considera estable la medida inicial de permeabilidad, se abre la válvula de by-pass y se cierran las demás válvulas de entrada y salida del módulo quedando lleno el módulo con agua limpia. A continuación se circula la solución con el producto ensuciante por la línea de by-pass ajustando las condiciones de operación. El ensayo de ensuciamiento se inicia con la secuencia de apertura de válvula de permeado V3, tarado de balanza, apertura de válvulas de entrada de alimentación V1 y salida V2 y cierre de válvula de by-pass, considerando ese instante como tiempo inicial del ensayo. Como primera medida de flujo en el instante t=0 se toma la última medida de permeabilidad realizada con agua limpia. Una vez iniciado el ensayo, en caso de fluctuaciones se reajustan las condiciones de presión y caudal de flujo cruzado mediante la válvula de regulación de caudal en la salida, manteniendo las condiciones de operación durante el periodo de duración del ensayo. De forma periódica se registra la temperatura de alimentación que varía ligeramente, normalmente menos de 1^{o}C, durante el periodo de realización del ensayo. Las medidas de temperatura tomadas se emplean para normalizar los valores del flujo a la temperatura de 20^{o}C mediante un factor de correción de la viscosidad. Una vez finalizado el ensayo, se vuelve a pasar agua limpia por la instalación y por la propia membrana colocada en el módulo.

Capítulo 4

RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO CON SOLUCIONES DE ENSAYO Y CON AGUA DE MAR

4.1. PREÁMBULO

En este capítulo se presentan los resultados de las medidas de caracterización del ensuciamiento que se han realizado con soluciones de ensayo preparadas y con un caso específico de agua de mar.

En la primera sección, sección 4.2, se muestran los resultados obtenidos con diferentes soluciones de ensayo y con dos tipos de membrana, empleando como producto el polietilenglicol (PEG) en dos rangos diferentes de tamaño coloidal y también el alginato de sodio.

Con estos ensayos se ha pretendido evaluar inicialmente el propio procedimiento de caracterización desarrollado en el capítulo 3 y el efecto de diferentes factores

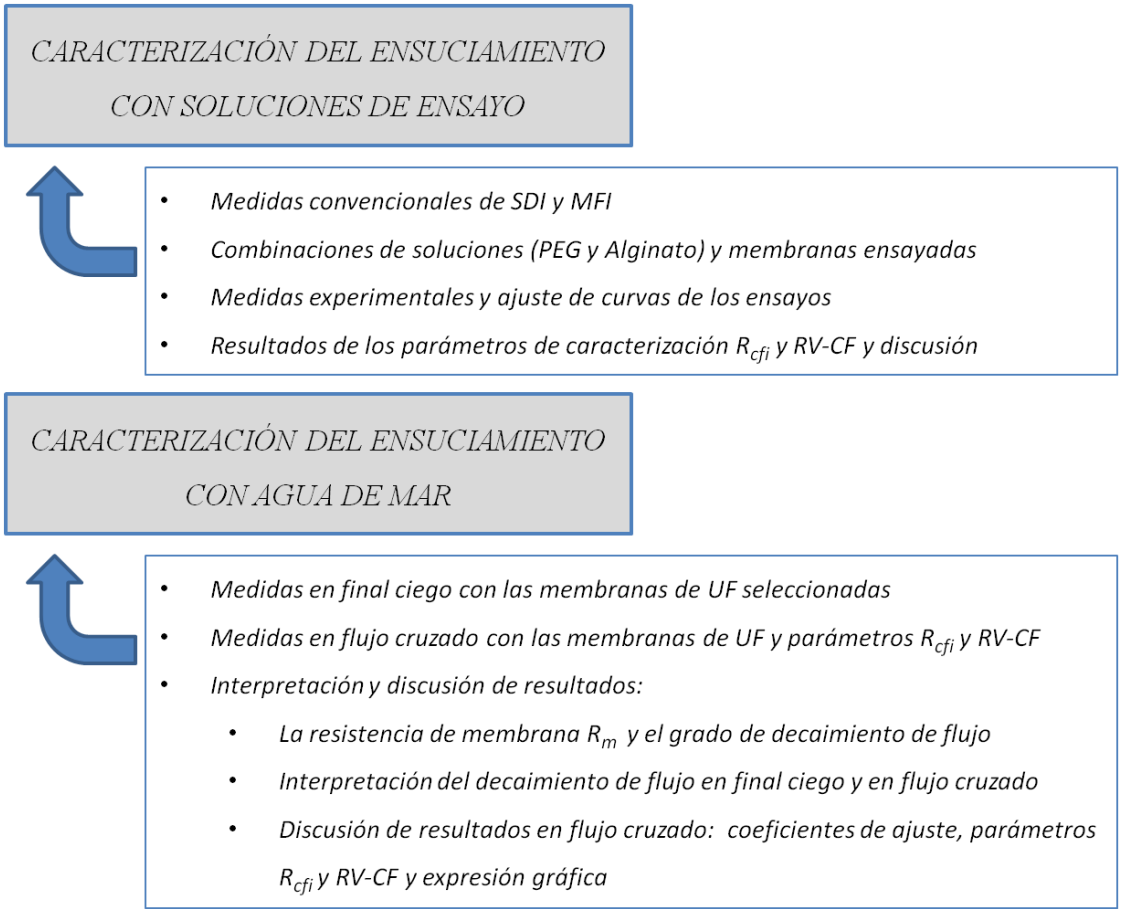

Figura 4.1: Resumen de contenidos tratados en el capítulo 4

(concentraciones de producto y tipo de membrana) en los resultados experimentales y en los parámetros de ensuciamiento R_{cfi} y $RV\text{-}CF$. Al final de la sección se realiza una discusión de los resultados obtenidos.

En la segunda sección, sección 4.3, se presentan los resultados de caracterización del ensuciamiento obtenidos con una muestra natural de agua de mar empleando tres tipos de membranas. En esta sección se muestran igualmente los resultados de las medidas experimentales, los parámetros de caracterización y la discusión de los resultados. En la parte de discusión de resultados se comenta previamente el efecto del valor relativo de la resistencia de la membrana R_m respecto a las resistencias de ensuciamiento en el grado de disminución del flujo de permeado.

Como resumen en la Figura 4.1 se presenta en esquema de los principales contenidos tratados en las dos secciones de este capítulo.

4.2. CARACTERIZACIÓN CON SOLUCIONES DE ENSAYO

4.2.1. Medidas de índices convencionales SDI y MFI

El procedimiento de caracterización del ensuciamiento desarrollado en esta tesis contempla su aplicación sobre las propias membranas de ultrafiltración (UF) a emplear en el proceso de filtración. No obstante, se han realizado también medidas de los índices SDI y MFI con el tipo de membrana que se emplea en el procedimiento convencional de medida de estos índices, membrana de microfiltración (MF) de celulosa de diámetro de 47 mm de diámetro y 0,45 μm de tamaño de poro, según procedimiento indicado en la sección 2.3.1.

Se ha realizado la medida de SDI de una solución de polietilenglicol (PEG) de 35 kDa con una concentración de 1 g/L y de una solución de alginato de 40 mg/L, que son dos tipos de soluciones que se emplean también en ensayos posteriores de caracterización del ensuciamiento en flujo cruzado. Los resultados de las medidas de SDI de estas soluciones se muestran en la Tabla 4.1.

Producto	Concentración (g/L)	SDI_{15}
PEG 35 kDa	1	1,4
Alginato	40×10^{-3}	4,0

Tabla 4.1: Medidas de SDI_{15} de soluciones de PEG 35 kDa y de alginato.

Según las medidas de SDI_{15} de la Tabla 4.1, las solución de PEG 35 kDa de 1 g/L presenta cierto grado de ensuciamiento de la membrana de MF, aunque en un grado moderado. Con la solución de alginato se observa un mayor grado de ensuciamiento, con un valor medido de SDI_{15}=$4,0$. El alginato es un tipo de sustancia orgánica natural que tiende a producir ensuciamiento en las membranas, lo que explica el valor apreciable obtenido en la medida de SDI_{15}.

Igualmente se han realizado medidas de MFI de estas mismas soluciones según el procedimiento que se indica en la sección 3.3.1. Los resultados de las medidas se muestran en la Figura 4.2.

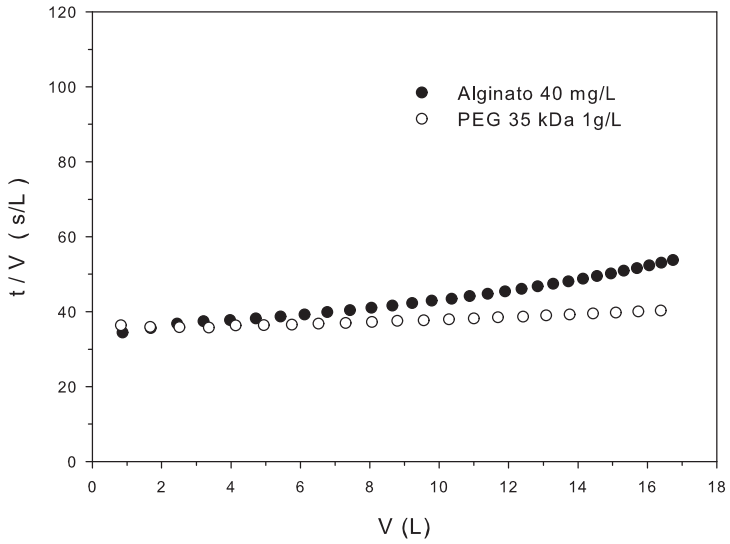

Figura 4.2: Medida de MFI de soluciones de alginato y de PEG 35 kDa.

En la Figura 4.2 se observa que la solución que presenta un mayor ensuciamiento por medida de MFI, según la curva de mayor pendiente creciente, es la solución que contiene alginato en concentración de 40 mg/L. La solución de PEG de 35 kDa muestra bajo ensuciamiento, como era de esperar según la medida de SDI anterior.

Aunque las medidas de SDI y MFI pueden dar cierta información sobre la tendencia en el ensuciamiento de las soluciones de ensayo, no son representativas y válidas para evaluar y caracterizar el ensuciamiento específico en las membranas de UF, como podrá observarse por comparación de resultados en la sección 4.2.8 al emplear estas soluciones con diferentes membranas de UF.

4.2.2. Combinaciones de productos y membranas de los ensayos de ensuciamiento

Como se ha indicado en la sección 3.3.2, los productos seleccionados para los ensayos de caracterización del ensuciamiento en flujo cruzado han sido polietilenglicol (PEG) de 4 kDa y de 35 kDa (Merck) y alginato con un rango de peso molecular de 12-80 kDa (Sigma-Aldrich). Las membranas seleccionadas y empleadas con estos productos han sido las membranas celulósicas C10K y C20K cuyas características se han indicado en la Tabla 3.3.

Con el fin de observar el efecto del tipo de producto de la solución, su concentración y el tipo de membrana en el ensuciamiento, siguiendo el procedimiento de caracterización planteado, se han realizado una serie de ensayos con diferentes combinaciones. En la Tabla 4.2 se muestran los ensayos realizados indicando la concentración del producto y el tipo de membrana.

Ensayo nº	Producto	Concentración (g/L)	Membrana
nº 1	PEG - 4kDa	0,5	C20K
nº 2	PEG - 4kDa	1	C20K
nº 3	PEG - 4kDa	2	C20K
nº 4	PEG - 35kDa	1	C20K
nº 5	PEG - 35kDa	2	C20K
nº 6	PEG - 4kDa	0,5	C10K
nº 7	PEG - 4kDa	1	C10K
nº 8	PEG - 4kDa	2	C10K
nº 9	PEG - 35kDa	1	C10K
nº 10	PEG - 35kDa	2	C10K
nº 11	Alginato	5×10^{-3}	C20K
nº 12	Alginato	10×10^{-3}	C20K
nº 13	Alginato	20×10^{-3}	C20K
nº 14	Alginato	40×10^{-3}	C20K
nº 15	Alginato 40 mg/L + PEG 35 kDa 1 g/L		C20K

Tabla 4.2: Relación de ensayos de ensuciamiento en flujo cruzado: productos y membranas.

En las siguientes secciones se muestran los resultados obtenidos en el procedimiento de caracterización del ensuciamiento. En las secciones 4.2.3, 4.2.4 y 4.2.5 se muestran las curvas de decaimiento y los valores de los coeficientes del ajuste de la ecuación de flujo J de los diferentes ensayos. En las secciones 4.2.6 y 4.2.7 se representan los valores obtenidos en los mismos ensayos de los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ de caracterización del ensuciamiento, determinados según el procedimiento plan-

teado en la metodología, sección 3.2. En las sección 4.2.8 se realiza una discusión de los resultados obtenidos con estas soluciones de productos y membranas.

4.2.3. Ensayos de ensuciamiento con PEG 4 kDa y PEG 35 kDa

En la Figura 4.3 se representa las medidas de decaimiento de flujo y las curvas de ajuste de la ecuación de flujo J de los ensayos realizados con los productos de PEG de 4 kDa y de 35 kDa con la membrana C20K. Los valores de los coeficientes de ajuste de dichas curvas se presentan en la Tabla 4.3. En Figura 4.4 y Tabla 4.4 se muestran los resultados con los mismos productos PEG de 4 kDa y de 35 kDa obtenidos en los ensayos con la membrana C10K.

Los valores obtenidos de los coeficientes de ajuste de las Tablas 4.3 y 4.4 son los valores que se emplean para determinar los valores de los parámetros de caracterización por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ en las secciones 4.2.6 y 4.2.7 respectivamente según el procedimiento desarrollado.

En las curvas de decaimiento de flujo de la Figura 4.3 puede observarse el efecto del peso molecular del PEG, 4 kDa y 35 kDa, y del grado de concentración del producto en la tendencia del ensuciamiento de la membrana C20K. En esta membrana el PEG de 4 kDa en las tres concentraciones produce un decaimiento de flujo inicial muy inferior al del PEG de 35 kDa. Esta diferencia de comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta la diferencia del peso molecular de cada solución de PEG con respecto al peso molecular de corte de 20 kDa de la membrana C20K. El PEG de 4kDa dado su peso molecular presenta una baja de retención sobre la superficie de la membrana, aunque se aprecia el efecto del aumento de su concentración en la retención y disminución de flujo. En cambio el PEG de 35 kDa, que teóricamente es totalmente retenido y rechazado por la membrana C20K, produce una resistencia inicial y una disminución de flujo de permeado apreciables.

En la Figura 4.4 se observa igualmente el efecto de los dos tipos de PEG y de sus concentraciones en el flujo de permeado con la membrana C10K. En este caso el PEG de 4 kDa tiene también un peso molecular inferior al peso molecular de corte de 10 kDa de la membrana C10K aunque se aprecia que se produce mayor resistencia y decaimiento inicial de flujo que en la membrana C20K. La interpretación y discusión a partir de los valores determinados de resistencia inicial R_{cfi} se realiza en la sección 4.2.8.

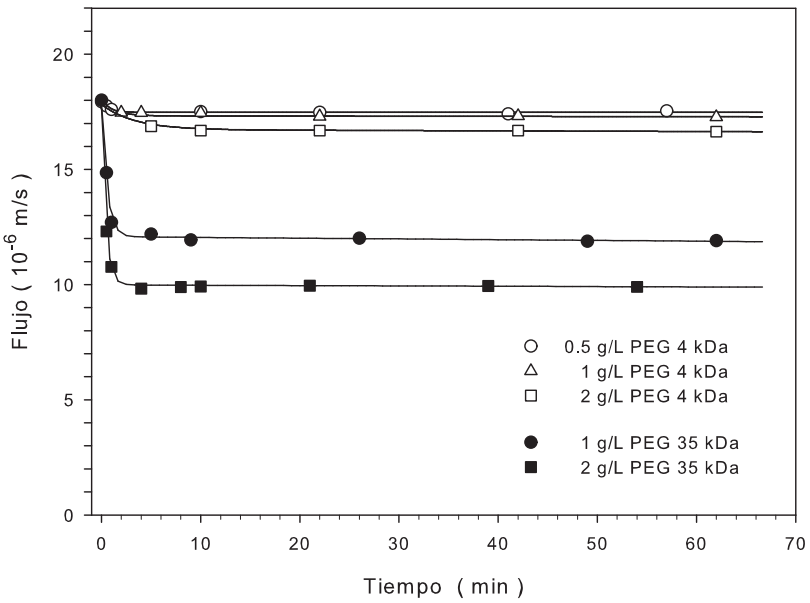

Figura 4.3: Flujo de permeado de soluciones de PEG 4 kDa y de PEG 35 kDa con membrana C20K.

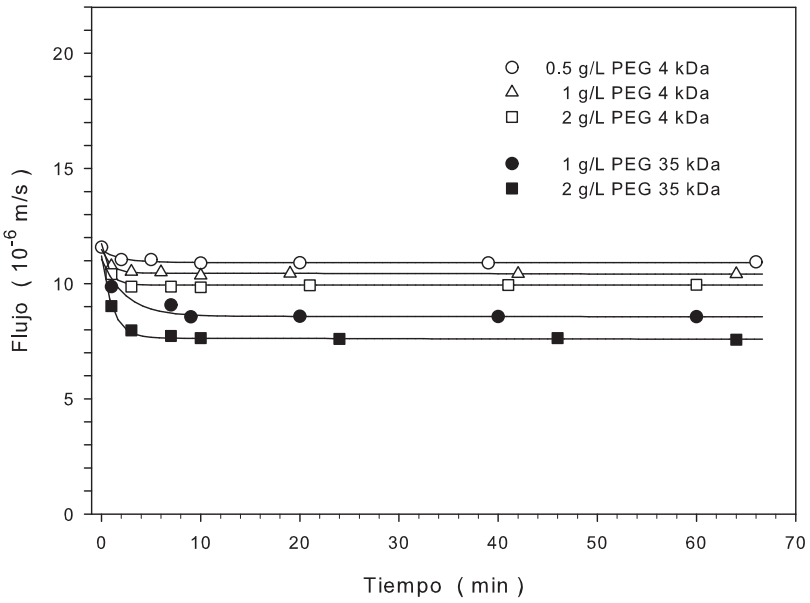

Figura 4.4: Flujo de permeado de soluciones de PEG 4 kDa y de PEG 35 kDa con membrana C10K.

Ensayo	Producto	Concent. (g/L)	B (10^{-6} m/s)	b (10^{-3} s^{-1})	D (10^{-6} m/s)	d (10^{-6} s^{-1})
nº 1	PEG-4kDa	0,5	0,47	19,0	17,47	0
nº 2	PEG-4kDa	1	0,67	12,7	17,33	0,60
nº 3	PEG-4kDa	2	1,09	5,0	16,73	1,31
nº 4	PEG-35kDa	1	5,74	29,8	12,08	4,49
nº 5	PEG-35kDa	2	7,69	38,4	9,99	2,34

Tabla 4.3: Coeficientes de la ecuación de flujo J de las soluciones de PEG de 4 kDa y PEG de 35 kDa con membrana C20K.
(Ecuación de flujo $J = B\,e^{-b\,t} + D\,e^{-d\,t}$)

Ensayo	Producto	Concent. (g/L)	B (10^{-6} m/s)	b (10^{-3} s^{-1})	D (10^{-6} m/s)	d (10^{-6} s^{-1})
nº 6	PEG-4kDa	0,5	0,53	8,76	10,92	0
nº 7	PEG-4kDa	1	1,02	18,37	10,46	1,11
nº 8	PEG-4kDa	2	1,79	21,28	9,94	0
nº 9	PEG-35kDa	1	2,47	6,85	8,59	0,75
nº 10	PEG-35kDa	2	3,56	14,83	7,63	1,32

Tabla 4.4: Coeficientes de la ecuación de flujo J de las soluciones de PEG de 4 kDa y PEG de 35 kDa con membrana C10K.
(Ecuación de flujo $J = B\,e^{-b\,t} + D\,e^{-d\,t}$)

Según se ha comentado en la sección 3.2.5, no puede determinarse un decaimiento significativo del flujo en la fase post-inicial si el valor del coeficiente de ajuste de decaimiento exponencial d es inferior al valor estimado d_{min} según el error determinado por las condiciones de ensayo.

En los ensayos realizados que se presentan en esta sección, el valor estimado d_{min} según la Tabla 3.2 es de $d_{min} = 17,0 \times 10^{-6}\,\mathrm{s}^{-1}$, considerando un error en las medidas de flujo de $\pm 2\,\%$ (límite o banda de error E_b de $4\,\%$) y un intervalo de medida post-inicial de 40 minutos. Dado que los valores del coeficiente d determinados en estos ensayos, Tabla 4.3 y 4.4, son todos ellos inferiores a dicho valor d_{min}

se concluye que en estos ensayos no se produce un ensuciamiento significativo o detectable en la fase post-inicial. Por tanto e igualmente, los valores del parámetro de caracterización de ensuciamiento post-inicial $RV\text{-}CF$, valores indicados en la posterior sección 4.2.7, tampoco podrán considerarse como valores significativos de ensuciamiento en la fase post-inicial en estos ensayos.

4.2.4. Ensayos de ensuciamiento con alginato

En los ensayos realizados con PEG de 4 kDa y de 35 kDa las concentraciones empleadas eran relativamente altas, habiéndose observado en estos ensayos un decaimiento inicial significativo en flujo cruzado determinándose igualmente valores significativos del parámetro R_{cfi}, sección 4.2.6. No obstante, no se han obtenido valores apreciables del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ de decaimiento post-inicial $RV\text{-}CF_{t10-60}$, sección 4.2.7, ya fuera por no producirse de forma efectiva ensuciamiento en la fase post-inicial o por no ser detectable por el método con un periodo de medida de aproximadamente 1 hora.

Para comprobar la posibilidad de medir valores significativos de ensuciamiento post-inicial con el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ se han realizado ensayos de ensuciamiento con otro tipo de producto. El producto empleado ha sido alginato de sodio con un rango de peso molecular de 12-80 kDa (Sigma-Aldrich) que es otro tipo de ensuciante orgánico de tipo polisacárido. El alginato de sodio es un producto común presente en la materia orgánica de tipo natural (MON) y que se identifica como un agente que causa ensuciamiento en las membranas. Los ensayos con este producto se han realizado con la membrana celulósica C20K y se han empleado cuatro grados de concentración: 5, 10, 20 y 40 mg/L.

En la Figura 4.5 se representan las medidas y las curvas de ajuste de la ecuación de flujo J de estos ensayos de alginato con la membrana C20K. En la Tabla 4.5 se muestran los valores de los coeficientes obtenidos en las ecuaciones de ajuste correspondientes.

A diferencia de las concentraciones altas empleadas con PEG, las concentraciones empleadas de alginato con la membrana C20K han sido de 5, 10, 20 y 40 mg/L como se ha indicado. En estos ensayos se ha prolongado el tiempo de medida aumentándose de 1 hora a aproximadamente 2 horas. Al aumentar el intervalo de tiempo entre la primera y última medida de flujo en la fase post-inicial el coeficien-

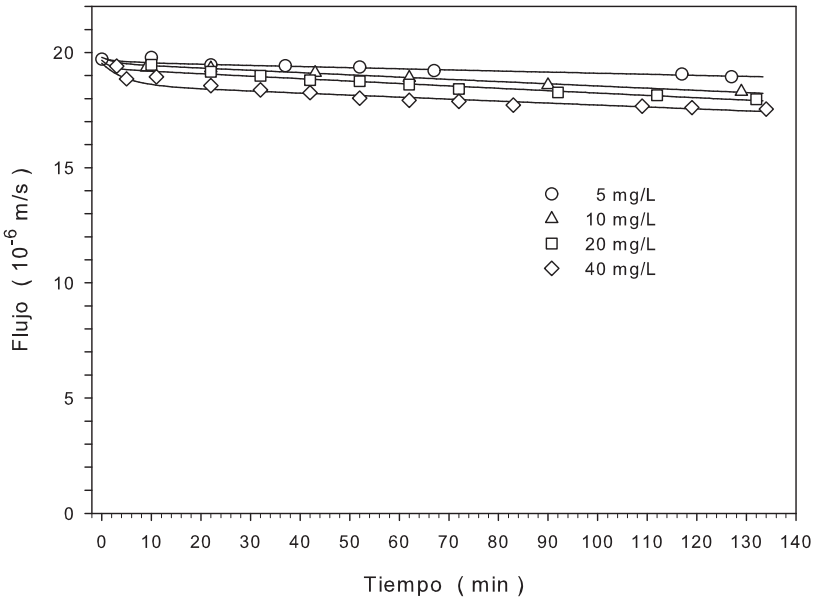

Figura 4.5: Flujo de permeado de soluciones de alginato de 5, 10, 20 y 40 mg/L con membrana C20K.

Ensayo	Producto	Concent. (mg/L)	B (10^{-6} m/s)	b (10^{-3} s^{-1})	D (10^{-6} m/s)	d (10^{-6} s^{-1})
nº 11	Alginato	5	0,13	3,15	19,58	4,15
nº 12	Alginato	10	0,27	6,28	19,52	8,58
nº 13	Alginato	20	0,37	9,37	19,29	9,36
nº 14	Alginato	40	0,95	3,60	18,59	8,01

Tabla 4.5: Coeficientes de la ecuación de flujo J de las soluciones de alginato con membrana C20K.
(Ecuación de flujo $J = B\,e^{-b\,t} + D\,e^{-d\,t}$)

te d de ajuste exponencial de esta fase es menos sensible al error de medida de los datos experimentales de flujo, error estimado en $\pm$ 2 % como se ha indicado en la sección 3.3.4. Como se observa en la anterior Tabla 3.2, con este error (E_b=4 %) y con un intervalo de medida de 100 minutos en la fase post-inicial el valor mínimo significativo del coeficiente d es $d_{min} = 6,8 \times 10^{-6}$ s^{-1}. En la práctica, no obstante, si se observa una tendencia clara decreciente en los valores medidos de flujo

se puede considerar que el valor del coeficiente d obtenido por el ajuste empírico es significativo aunque sea algo inferior al coeficiente mínimo estimado d_{min}. En el caso de los ensayos realizados con alginato, con un tiempo de ensayo en todos ellos de aproximadamente 2 horas, todos los coeficientes de ajuste d, Tabla 4.5, se han considerado significativos al igual que los valores del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ correspondientes que se obtienen por el procedimiento de cálculo y se comentan en la posterior sección 4.2.7 .

Según se observa en la Figura 4.5, en la membrana C20K con las soluciones probadas de alginato se tiene un bajo decaimiento inicial de flujo de permeado, considerando la fase inicial de 10 minutos, aunque se aprecia que se incrementa este decaimiento inicial con la concentración. Al contrario que con las soluciones de PEG, con las soluciones de alginato en la membrana C20K sí que se llega a observar un decaimiento del flujo apreciable en la fase post-inicial.

En estos ensayos los valores obtenidos de los coeficientes de ajuste, Tabla 4.5, se emplean para determinar los valores de los parámetros de caracterización por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$ que se muestran y comentan posteriormente en las secciones 4.2.6 y 4.2.7 respectivamente .

4.2.5. Ensayos de ensuciamiento con alginato y PEG 35 kDa

En los ensayos realizados con PEG, sección 4.2.3, se ha observado un grado apreciable de disminución de flujo en la fase inicial de la filtración aunque no en la fase post-inicial. Por el contrario, en los ensayos realizados con alginato, sección 4.2.4, se ha observado un grado apreciable de disminución de flujo en la fase post-inicial pero una disminución o decaimiento en la fase inicial de flujo pequeña o poco apreciable.

Con el fin de tener en un mismo ensayo valores significativos tanto de decaimiento inicial como de decaimiento post-inicial se ha realizado un ensayo de ensuciamiento con una mezcla de PEG y de alginato. En la solución mezcla se ha empleado PEG de 35 kDa en una concentración de 1 g/L y alginato en una concentración de 40 mg/L. El ensayo se ha realizado con la membrana C20K.

En la Figura 4.6 se muestra la medida de decaimiento de esta solución mezcla de PEG y alginato (ensayo nº 15) junto con la del ensayo previo realizado con la solución de alginato en la misma concentración sin mezclar con PEG (ensayo nº 14). En la Tabla 4.6 se muestran los valores de los coeficientes de las ecuaciones de

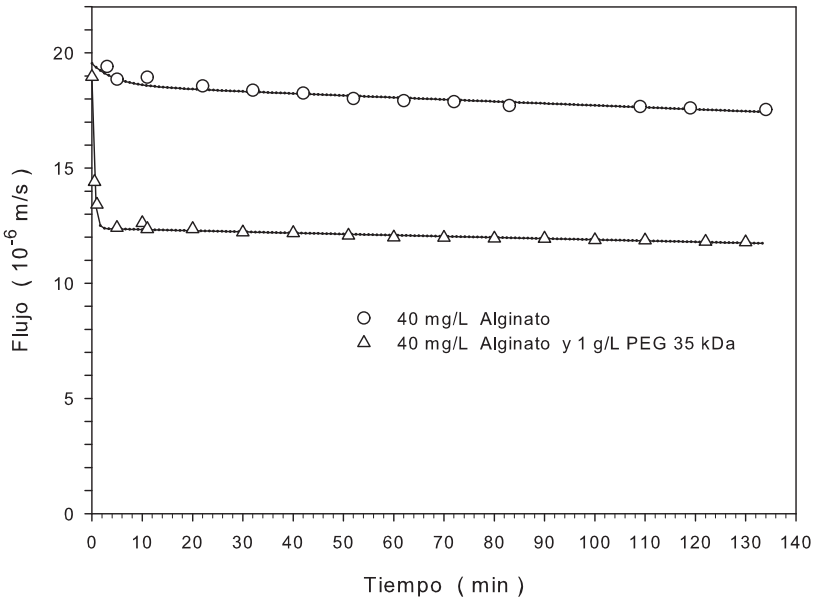

Figura 4.6: Flujo de permeado de soluciones de alginato de 40 mg/L (nº 14) y de solución mezcla de 1 g/L de PEG y 40 mg/L de alginato (nº 15) con membrana C20K.

Ensayo	Producto	Concent.	B (10^{-6} m/s)	b (10^{-3} s^{-1})	D (10^{-6} m/s)	d (10^{-6} s^{-1})
nº 4	PEG-35kDa	1 g/L	5,74	29,80	12,08	4,49
nº 14	Alginato	40 mg/L	0,95	3,60	18,59	8,01
nº 15	PEG-35kD Alginato	1 g/L + 40 mg/L	6,58	39,25	12,38	6,75

Tabla 4.6: Coeficientes de la ecuación de flujo J de solución de PEG de 35 kDa, de alginato y de mezcla de ambas con membrana C20K.
(Ecuación de flujo $J = B\,e^{-b\,t} + D\,e^{-d\,t}$)

ajuste de flujo correspondientes a estos ensayos y al de la solución de solo PEG (ensayo nº4) que no se muestra en la Figura 4.6.

Con la solución mezcla de 1 g/L de PEG 35 kDa y 40 mg/L de alginato se produce tanto un decaimiento inicial como post-inicial apreciable según se observa en la Figura 4.6.

Resulta de interés la comparación de los resultados de los ensayos de ensuciamiento de alginato y de su mezcla con PEG en la Figura 4.6. En esta figura se muestra la evolución del flujo con el tiempo, con una pendiente de decaimiento ligeramente más pronunciada en la solución que contiene únicamente alginato. Esto parecería dar a entender que la tendencia de ensuciamiento de la solución de alginato en la fase post-inicial es algo mayor que la de la mezcla de alginato con PEG.

Sin embargo, se puede tener otra interpretación de la tendencia de ensuciamiento si en vez de representar la evolución temporal del flujo, Figura 4.6, se representa la evolución de la resistencia total R_t (resistencia de la membrana más la resistencia de ensuciamiento) respecto al volumen total de permeado v_t que ha pasado por la membrana. Esta forma de mostrar la tendencia de ensuciamiento se ha mostrado como ejemplo en la Figura 2.17 de la sección 2.6.2. Siguiendo el mismo procedimiento numérico, Ecuación 3.7, para los dos ensayos de la Figura 4.6 se puede observar la evolución de la resistencia total R_t respecto al volumen específico de permeado v_t en la Figura 4.7.

En la Figura 4.7 se observa que la solución mezcla de alginato y PEG produce un mayor incremento de resistencia respecto al mismo volumen de permeado que

la solución de únicamente alginato tanto en la fase inicial como en la post-inicial. La tendencia de ensuciamiento en la fase post-inicial se observa gráficamente por la pendiente de las curvas de la Figura 4.7.

Concretamente, el valor del parámetro de ensuciamiento post-inicial $RV\text{-}CF_{t10-60}$ de cada ensayo viene determinado gráficamente por la pendiente entre los puntos marcados de t=10 min y t=60 min de la Figura 4.7.

Al igual que para los demás ensayos realizados, los valores de los parámetros de caracterización por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$ obtenidos se muestran y comentan en las secciones 4.2.6 y 4.2.7 siguientes.

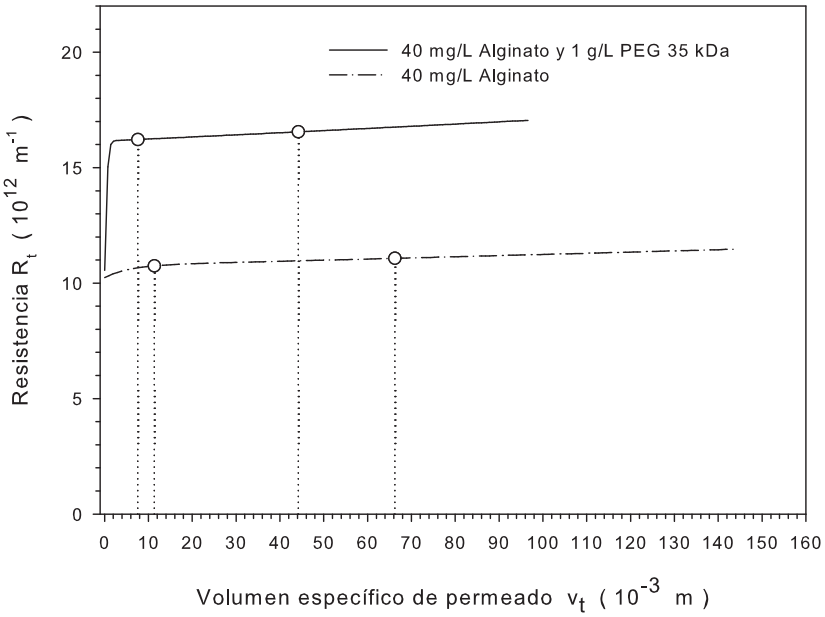

Figura 4.7: Resistencia total frente a volumen de permeado y representación gráfica de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ como pendiente en ensayos de solución de alginato (nº 14) y mezcla con PEG 35 kDa (nº 15) con membrana C20K.
(R_t vs v_t según Ecuación 3.7)

4.2.6. Resultados del parámetro R_{cfi}

En la sección 3.2.3 se describe el procedimiento de determinación de la resistencia inicial en flujo cruzado R_{cfi}. Para determinar el valor R_{cfi} se requiere conocer el valor de la resistencia inicial o resistencia de membrana limpia R_m. El valor de R_m en cada ensayo se ha determinado a partir la medida de permeabilidad o flujo de permeado con agua limpia, como se indica en la sección 3.3.4, normalizando el valor de flujo a 20^oC y considerando la ecuación de Darcy, Ecuación 2.2.

El valor de R_m para cada uno de los ensayos indicados en la Tabla 4.2 se muestran en la Tabla 4.7.

En la Tabla 4.8 para cada uno de los ensayos de ensuciamiento realizados se indican los valores de R_{cfi} determinados como $R_{cfi-t10}$ según Ecuación 3.8 y como R_{cfi-t0} según Ecuación 3.10. Para el cálculo en ambas ecuaciones se tienen los valores de presión ΔP=2×10^5 Pa y de viscosidad del agua a 20 ^{0}C de $\mu = 1 \times10^{-3}$ Pa s, valores de presión de operación transmembrana y de temperatura de normalización para los valores de flujo de permeado J. Algunos de estos resultados de R_{cfi}, en concreto los resultados obtenidos con PEG, se muestran de forma gráfica en la Figura 4.8 en la sección 4.2.8 de discusión de los resultados.

Ensayo	$R_m(10^{12}\,\mathrm{m}^{-1})$	Ensayo	$R_m(10^{12}\,\mathrm{m}^{-1})$	Ensayo	$R_m(10^{12}\,\mathrm{m}^{-1})$
nº 1	11,15	nº 6	17,27	nº 11	10,15
nº 2	11,11	nº 7	17,56	nº 12	10,10
nº 3	11,18	nº 8	17,19	nº 13	10,15
nº 4	11,25	nº 9	17,85	nº 14	10,30
nº 5	11,42	nº 10	17,53	nº 15	10,55

Tabla 4.7: Valores de resistencia de membrana R_m al inicio de cada ensayo.
Ensayos de número 1 a 5 y de 11 a 15 con membrana C20K.
Ensayos de número 6 a 10 con membrana C10K.
La relación de números y tipo de ensayo se indican en la Tabla 4.2.

Producto	Concent.	MEMBRANA C20K		MEMBRANA C10K	
		$R_{cfi-t10}$ (10^{12} m^{-1})	R_{cfi-t0} (10^{12} m^{-1})	$R_{cfi-t10}$ (10^{12} m^{-1})	R_{cfi-t0} (10^{12} m^{-1})
PEG - 4kDa	0,5 g/L	0,30	0,30	1,05	1,05
PEG - 4kDa	1 g/L	0,43	0,43	1,58	1,57
PEG - 4kDa	2 g/L	0,75	0,78	2,92	2,92
PEG - 35kDa	1 g/L	5,35	5,31	5,34	5,44
PEG - 35kDa	2 g/L	8,63	8,60	8,69	8,67
Alginato	5 mg/L	0,08	0,07		
Alginato	10 mg/L	0,19	0,14		
Alginato	20 mg/L	0,28	0,22		
Alginato	40 mg/L	0,45	0,46		
PEG-35kD + Alginato	1 g/L + 40 mg/L	5,67	5,61		

Tabla 4.8: Valores del parámetro R_{cfi} evaluados como $R_{cfi-t10}$ y como R_{cfi-t0} en los ensayos de ensuciamiento con PEG y alginato.

Parámetro $R_{cfi-t10}$ determinado en t=10 min según Ec. 3.8.
Parámetro R_{cfi-t0} determinado según Ec. 3.10.
Como se indica, los ensayos con alginato se realizaron con la membrana celulósica C20K.

a) Comparación de valores de $R_{cfi-t10}$ y R_{cfi-t0}

Según se aprecia en la Tabla 4.8 en los ensayos realizados en general se observa poca diferencia entre los valores de R_{cfi} determinados en t=10 min como $R_{cfi-t10}$ y los obtenidos por extrapolación en t=0 como R_{cfi-t0}. Esta similitud se explica porque la fase inicial de decaimiento de flujo en los ensayos realizados se produce dentro del periodo de 10 minutos, instante de tiempo considerado en la determinación de $R_{cfi-t10}$.

En ensayos en los que la fase inicial de decaimiento de flujo se prolongara durante un periodo mayor de 10 minutos, o también en ensayos con un gran decaimiento del flujo en la fase post-inicial, la diferencia entre ambos valores de R_{cfi} puede ser

mayor que la observada en estos ensayos. En los ensayos realizados prácticamente se tienen los mismos resultados del parámetro R_{cfi} por ambos procedimientos, de $R_{cfi-t10}$ y de R_{cfi-t0}.

b) PEG de 4 kDa

Para las soluciones de PEG de 4 kDa los valores de R_{cfi} determinados con la membrana C20K son apreciablemente diferentes a los determinados con la membrana C10K, Tabla 4.8. Esto puede explicarse por la diferencia en la retención del PEG de 4 kDa en cada membrana. El peso molecular del coloide es inferior al peso molecular de corte (PMC) de ambas membranas aunque es previsible que la retención en la membrana C10K sea mayor que en la membrana C20K produciendo una mayor resistencia, como se observa por las medidas de R_{cfi}. En ambas membranas el R_{cfi} aumenta con la concentración aunque es más apreciable el aumento en la membrana C10K de menor PMC, 10 kDa frente a 20 kDa de la membrana C20K.

c) PEG de 35 kDa

Para las soluciones de PEG de 35 kDa se tienen valores semejantes de R_{cfi} con ambas membranas, Tabla 4.8. En este caso el peso molecular del coloide es mayor que el PMC de las dos membranas y se puede considerar que la retención del coloide y la resistencia inicial que se produce en ambas es similar, aumentando el valor de R_{cfi} de igual manera con la concentración.

d) Alginato y mezcla con PEG de 35 kDa

Los ensayos con alginato se hicieron sólo con la membrana C20K. En general los valores de R_{cfi} obtenidos con alginato han sido bajos aunque se aprecia cierto aumento del R_{cfi} con la concentración, Tabla 4.8. Es de notar que las concentraciones de las soluciones ensayadas con alginato han sido notoriamente más bajas que las concentraciones de las soluciones de PEG 4 kDa y PEG 35 kDa. En la solución mezcla de 1 g/L de PEG 35 kDa con 40 mg/L de alginato se aprecia un valor de R_{cfi} ligeramente superior al valor de R_{cfi} obtenido en la solución de únicamente 1 g/L de PEG 35 kDa.

4.2.7. Resultados del parámetro RV- $CF_{t10/60}$

En la Tabla 4.9 se muestran los resultados de los valores del parámetro de caracterización del ensuciamiento la fase post-inicial RV-CF_{t10-60}, obtenidos según Ecuación 2.39 del parámetro RV-CF_{t10-60} y de las Ecuaciones 3.5 y 3.6 de determinación de la resistencia total R_t y volumen específico de permeado v_t respectivamente. En estas ecuaciones los valores de tiempo considerados para el cálculo son los correspondientes a los instantes inicial y final del intervalo, $t1$=600 s (10 min) y $t2$=3600 s (60 min).

En la Tabla 4.9 los resultados de RV-CF_{t10-60} indicados como no detectables (n.d.) y que se indican entre paréntesis son valores que no pueden confirmarse como significativos de ensuciamiento post-inicial por estar calculados con valores del coeficiente de ajuste exponencial d inferiores al mínimo significativo d_{min} según las condiciones de medida del ensayo.

El valor de d_{min} según las condiciones de medida se ha estimado en la sección 3.2.5 y mostrado en Tabla 3.2 según el criterio de estimación de error en medidas de flujo, estimado en un $\pm 2\,\%$, y del intervalo de tiempo de medida de la fase post-inicial, de 40 minutos o de 100 minutos según los ensayos realizados. La duración de los ensayos realizados con PEG de 4 kDa y de 35 kDa ha sido de 1 hora aproximadamente, con un periodo de medida de 40 minutos en la fase post-inicial, estimándose en este caso un valor de $d_{min} = 17,0 \times 10^{-6}\,\mathrm{s}^{-1}$, Tabla 3.2. Los valores de los coeficientes de ajuste d de los ensayos con ambos tipos de PEG y con las dos membranas C20K y C10K se muestran en las Tablas 4.3 y 4.4. Puede observarse que en todos estos ensayos con PEG dicho coeficiente d de decaimiento en la fase post-inicial es apreciablemente inferior al valor d_{min} indicado para estas condiciones de medida, como ya se mencionó en la sección 4.2.3 de estos resultados.

En los otros ensayos realizados con soluciones de alginato y solución mezcla de alginato y PEG de 35 kDa el tiempo de medida del ensayo ha sido de 2 horas aproximadamente, con un periodo de medida de 100 minutos en la fase post-inicial, estimándose en este caso un valor de $d_{min} = 6,8 \times 10^{-6}\,\mathrm{s}^{-1}$, Tabla 3.2. Los valores de los coeficientes de ajuste d de estos ensayos con alginato y mezcla de alginato con PEG de 35 kDa se muestran en las Tablas 4.5 y 4.6. Se observa que en todos estos ensayos el coeficiente d es del mismo orden o mayor que dicho valor de d_{min} para estas condiciones de medida, por lo que los resultados en la determinación del

Producto	Concent.	MEMBRANA C20K $RV\text{-}CF_{t10-60}$ (10^{12} m^{-2})	MEMBRANA C10K $RV\text{-}CF_{t10-60}$ (10^{12} m^{-2})
PEG - 4kDa	0,5 g/L	n.d.(0)	n.d.(0)
PEG - 4kDa	1 g/L	n.d.(0,41)	n.d.(2,04)
PEG - 4kDa	2 g/L	n.d.(1,72)	n.d.(0)
PEG - 35kDa	1 g/L	n.d.(6,27)	n.d.(6,30)
PEG - 35kDa	2 g/L	n.d.(4,74)	n.d.(4,66)
Alginato	5 mg/L	2,38	
Alginato	10 mg/L	4,72	
Alginato	20 mg/L	5,25	
Alginato	40 mg/L	5,95	
PEG-35kD + Alginato	1 g/L + 40 mg/L	9,05	

Tabla 4.9: Valores del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ en los ensayos de ensuciamiento con PEG y alginato.
n.d.: No detectable. Valores no verificables como significativos de ensuciamiento.

parámetro de ensuciamiento de la fase post-inicial $RV\text{-}CF_{t10-60}$ que se muestran en la Tabla 4.9 para estos ensayos se consideran significativos.

a) PEG de 4 kDa y de 35 kDa

Como se ha indicado y comentado, en los ensayos realizados con ambos tipos de PEG, 4 kDa y 35 kDa, y con ambas membranas, C20K y C10K, no se ha llegado a detectar ensuciamiento significativo en la fase post-inicial. Aunque en estos ensayos se llega a medir valores significativos del parámetro R_{cfi} debido al decaimiento inicial del flujo como se ha indicado en la sección 4.2.6 y como se observa en la Figura 4.8, con el procedimiento empleado no se llega a observar que

dichas soluciones lleguen a producir un ensuciamiento de las membranas en la fase post-inicial.

b) Alginato y mezcla con PEG de 35 kDa

Por otro lado y como se ha comentado también en esta sección, con las soluciones de alginato y solución mezcla de alginato con PEG de 35 kDa sí que se ha detectado ensuciamiento significativo en la fase post-inicial mediante el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$, Tabla 4.9.

En las cuatro soluciones de alginato se observa un valor creciente de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ con la concentración, aunque no de forma lineal. En la solución mezcla de alginato de 40 mg/L con PEG 35 kDa de 1 g/L se tiene un valor de $RV\text{-}CF_{t10-60} = 9{,}05 \times 10^{-12}\,\mathrm{m}^{-2}$, que es notoriamente mayor que el de la solución de únicamente alginato de 40 mg/L, $RV\text{-}CF_{t10-60} = 5{,}95 \times 10^{-12}\,\mathrm{m}^{-2}$. Estos valores de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ se han representado gráficamente en la Figura 4.7 anterior de la sección 4.2.5. En esta figura la solución mezcla presenta un incremento de la resistencia R_t respecto al volumen de permeado v_t mayor que la solución de únicamente alginato.

4.2.8. Discusión de resultados

En las secciones anteriores se han mostrado las medidas de los ensayos, en secciones 4.2.3, 4.2.4 y 4.2.5, y los resultados correspondientes de los parámetros de caracterización R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$, secciones 4.2.6 y 4.2.7. En dichas secciones se han comentado y comparado entre sí los resultados obtenidos.

Los comentarios anteriores se concluyen en esta sección con una discusión en síntesis y con una evaluación de los parámetros de caracterización R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$ como parámetros de caracterización del ensuciamiento.

a) Parámetro R_{cfi}

En la Figura 4.8 se muestra gráficamente los valores obtenidos del parámetro R_{cfi} con las soluciones empleadas de PEG de 4 kDa y 35 kDa y con las membranas C10K y C20K, según los resultados de Tabla 4.8. El valor de R_{cfi} representado es una media de los valores de $R_{cfi-t10}$ y R_{cfi-t0}. En esta Figura 4.8 se puede apreciar cómo con este parámetro se puede discernir y valorar el efecto en el ensuciamiento de diferentes factores como son el tipo de producto, la concentración o el tipo de membrana.

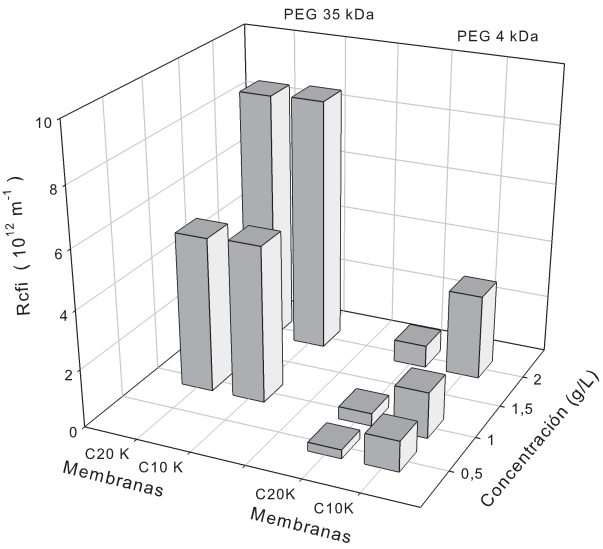

Figura 4.8: Representación gráfica de resultados del parámetro R_{cfi} comparando el efecto del tipo de membrana, peso molecular del PEG y concentraciones.

En la sección 4.2.6 se han comentado de forma pormenorizada los resultados obtenidos. Independientemente del ensuciamiento inicial medido con este parámetro en los ensayos realizados, se comprueba que este parámetro R_{cfi} permite evaluar y comparar el grado de ensuciamiento inicial de diferentes combinaciones de soluciones y de membranas.

El incremento del valor de R_{cfi} con la concentración de la sustancia depende del propio tipo de sustancia y de la membrana empleada. El R_{cfi} está afectado igualmente por otros factores diferentes a la concentración como son las condiciones hidrodinámicas del flujo cruzado, las fuerzas de interacción coloide-membrana y las de interacción entre coloides.

A partir de los ensayos realizados se observa que el parámetro R_{cfi}, determinado bien como $R_{cfi-t10}$ o como R_{cfi-t0}, permite evaluar el grado de ensuciamiento inicial que produce un tipo de agua en unas condiciones específicas, determinadas por las características de la membrana porosa y por las condiciones hidrodinámicas de flujo cruzado.

b) Parámetro RV-CF_{t10-60}

Como se aprecia en los resultados obtenidos en la sección 4.2.7, el parámetro RV-CF_{t10-60}, cuando presenta valores significativos, proporciona un valor normalizado y comparable del potencial de ensuciamiento entre diferentes soluciones en la fase post-inicial con una membrana determinada.

Según la Tabla 4.9, en los ensayos realizados con alginato se observa claramente el efecto de la concentración y de la mezcla con PEG en el potencial de ensuciamiento según el parámetro RV-CF_{t10-60}. Este efecto se observa también de forma gráfica para las mismas soluciones de alginato en la Figura 4.9. Las soluciones ensayadas con PEG no se representan al no llegar a considerarse sus valores como valores significativos de ensuciamiento según el criterio de estimación indicado en la sección 3.2.5.

Se ha podido observar que el parámetro RV-CF_{t10-60} puede evaluar de forma específica las diferencias de diferentes soluciones en el potencial de ensuciamiento en una membrana. Un caso ilustrativo de evaluación de diferencias de ensuciamiento con el parámetro RV-CF_{t10-60} ha sido el caso en el que se compara la solución de alginato de 40 mg/L con la solución mezcla de alginato 40 mg/L y

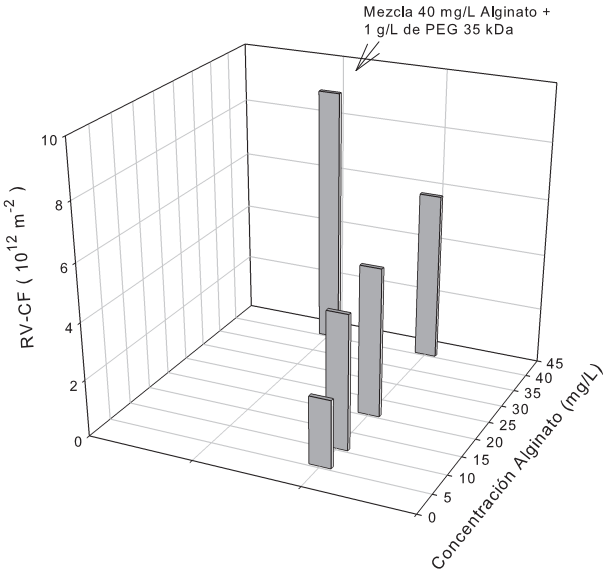

Figura 4.9: Representación gráfica de resultados del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ de soluciones de alginato de 5, 10, 20 y 40 mg/L y de solución mezcla de 40 mg/L alginato y 1 g/L de PEG 35 kDa con membrana C20K.

PEG 35 kDa 1 g/L, observándose gráficamente la diferencia entre los valores de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ entre estas dos soluciones tanto en la Figura 4.9 como en la anterior Figura 4.7.

Se ha de tener en cuenta que el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ es un parámetro de ensuciamiento normalizado respecto al volumen específico de permeado v_t y no respecto al tiempo.

Esta expresión o normalización del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ respecto al volumen de permeado explica que en algunos casos no exista coincidencia en la tendencia que muestran los valores de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ con la tendencia de decaimiento que expresa la ecuación de decaimiento de flujo J respecto al tiempo, determinada por el coeficiente d en la fase post-inicial.

Dado que para un mismo tiempo de filtración el volumen de permeado filtrado puede variar en gran medida entre un tipo de membrana y otro se considera que el parámetro $RV\text{-}CF$ expresa de forma más significativa el potencial de ensuciamiento que produce un agua determinada sobre una membrana al tener en cuenta precisamente el volumen de permeado en lugar del tiempo de filtración.

Como se ha indicado en la sección 2.5.5, el $RV\text{-}CF_{t10-60}$, parámetro derivado del parámetro k_f, y el índice de ensuciamiento I se expresan en la misma magnitud y tipo de unidad, lo que permite comparar el potencial de ensuciamiento aunque se correspondan a procesos de ensuciamiento diferentes. El índice de ensuciamiento I particularmente se asocia a las características de las partículas ensuciantes retenidas en la filtración sin considerar a nivel teórico las características de la membrana, es decir, es un parámetro de ensuciamiento propio del agua de alimentación. Con el $RV\text{-}CF_{t10-60}$ se pretende evaluar en un periodo breve de tiempo la tendencia de ensuciamiento de una membrana debido a otros procesos en los que influye tanto las características de las sustancias presentes en el agua como las características de la membrana a emplear en la filtración.

4.3. CARACTERIZACIÓN CON AGUA DE MAR

En esta sección 4.3 se describen los resultados de caracterización del ensuciamiento que se han obtenido con determinadas membranas de UF empleando como muestra un agua de mar de origen natural. El agua de mar natural que se ha empleado para la realización de estos ensayos fue tomada en la costa del puerto marítimo pesquero del Puertillo, en la zona norte de la isla de Gran Canaria, municipio de Arucas. La muestra, una cantidad de 100 litros, fue tomada durante el mes de Noviembre de 2013. La muestra no presentaba turbidez apreciable. En la Tabla 4.10 se muestran los resultados del análisis químico realizado de dicha agua de mar natural.

Medida		Valor
pH		8,19
COT	(mg C/L)	< 1
Aluminio	(mg Al/L)	$< 0{,}005$
Calcio	(mg Ca/L)	612
Hierro	(mg Fe/L)	$< 0{,}005$
Magnesio	(mg Mg/L)	1321
Potasio	(mg K/L)	565
Sodio	(mg Na/L)	10800
Bicarbonato	(mg HCO_3^-/L)	145
Carbonato	(mg CO_3^{-2}/L)	< 10
Cloro libre	(mg Cl_2/L)	$< 0{,}1$
Cloruro	(mg Cl^-/L)	20847
Sulfato	(mg SO_4^{-2}/L)	3221

Tabla 4.10: Análisis químico de la muestra de agua de mar empleada en los ensayos de ensuciamiento.

Las técnicas de caracterización del ensuciamiento que se han empleado son las descritas en el capítulo 3, determinándose los parámetros de medida por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ en flujo cruzado para cada una de las membranas ensayadas con la muestra de agua de mar.

En la sección 4.3.1 se muestran también medidas de decaimiento de flujo en operación de final ciego con las mismas membranas de UF empleadas para la medida y caracterización del ensuciamiento en flujo cruzado.

Las membranas de UF que se han empleado tanto en la realización de los ensayos de ensuciamiento en final ciego como en flujo cruzado se muestran en la Tabla 4.11.

Denominación	Material	PMC (kDa)	Referencia comercial
C10K	Celulosa regenerada	10	Dow RC70PP
C20K	Acetato de celulosa	20	Dow CA600PP
PS50K	Polisulfona	50	Dow GR51PP

Tabla 4.11: Membranas de UF empleadas con agua de mar en medidas de ensuciamiento en final ciego y en flujo cruzado.

En la sección 4.3.2 se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del ensuciamiento de las membranas en flujo cruzado, incluyendo en diferentes apartados las medidas de decaimiento de flujo y los resultados de los parámetros de caracterización R_{cfi} y $RV\text{-}CF$.

Finalmente, en la sección 4.3.3 se interpreta y se hace discusión detallada en diferentes apartados de los resultados obtenidos.

4.3.1. Medidas de decaimiento de flujo en final ciego con membranas de UF

Con el mismo dispositivo de medida de filtración a final ciego empleado para la medida de SDI, Figura 3.11, se realizaron experiencias de ensuciamiento de membranas de UF con la muestra de agua de mar captada en operación de final ciego.

Las membranas C20K y C10K fueron empleadas también en ensayos anteriores de ensuciamiento descritos en la sección 4.2. La membrana PS50K es una nueva membrana empleada de polisulfona con un peso molecular de corte superior a las membranas de celulosa y que se ha elegido para observar su comportamiento con el agua de mar. Esta membrana presenta un mayor flujo de permeado con agua limpia que las dos membranas de celulosa.

Con cada membrana se realizó un ensayo de ensuciamiento en final ciego con el agua de mar. Como condición de operación se fijó una presión de 2,10 bar, similar a la fijada para la medida de SDI. Las membranas se prepararon recortando una superficie circular de 47 mm de diámetro según la medida del portafiltro. Según el diámetro de 47 mm el área de filtración de la membrana resulta ser 17,3 cm^2 y es el valor de superficie de membrana que se ha considerado para determinar los valores de flujo a partir de los valores de caudal de permeado. El área efectiva de filtración se considera normalmente inferior a dicha superficie debido al espacio de cierre de la junta sobre la membrana aunque se ha considerado en este caso dicha superficie nominal de 17,3 cm^2 para determinar los valores de flujo y las medidas de decaimiento. La finalidad de estos ensayos en final ciego es observar la tendencia de decaimiento de flujo que puede observarse igualmente empleando la superficie nominal o la superficie efectiva que se considere. Las medidas de caudal se determinaron por medida del peso de permeado recogido en muestreos de 5 minutos, considerando el tiempo medio de la medida como valor de tiempo para cada dato. Todas las medidas de flujo de permeado en los ensayos se normalizaron a la temperatura de 20^{o}C.

Los resultados de las medidas de decaimiento de flujo en estas experiencias de filtración a final ciego se muestran en la Figura 4.10. En la misma figura se representan también las medidas de flujo con agua limpia o permeabilidad de cada una de las membranas realizadas previamente a los ensayos de ensuciamiento.

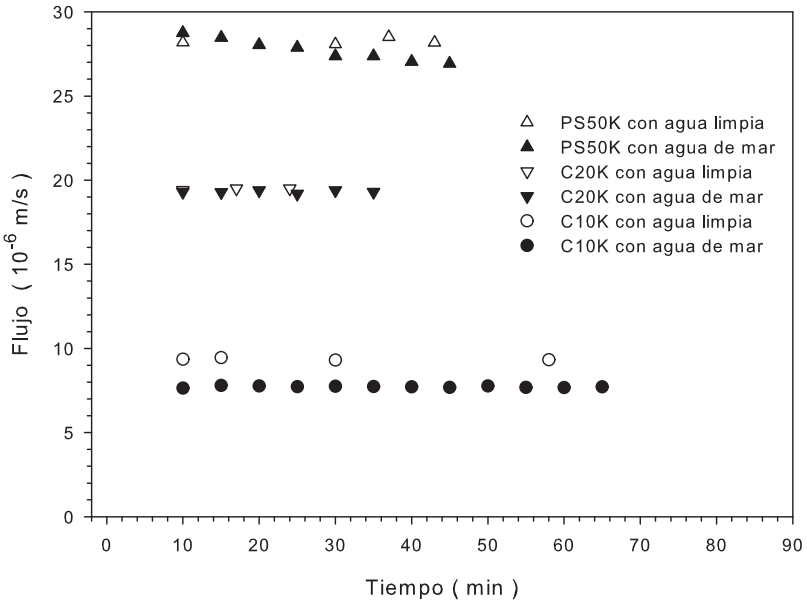

Figura 4.10: Medidas de decaimiento de flujo en final ciego con agua de mar.

Según la Figura 4.10 puede observarse que con el agua de mar empleada no se observa un decaimiento de flujo apreciable en las membranas de tipo celulósico C20K y C10K durante el periodo de tiempo de realización del ensayo, aunque sí se aprecia una disminución del flujo en la membrana PS50K.

Estos ensayos muestran que el tipo de membrana empleada influye en el grado de ensuciamiento que se produce en la misma, tal como se observa en la membrana de polisulfona PS50K.

En la siguiente sección 4.3.2 se muestran las medidas de los ensayos de decaimiento de flujo en operación de flujo cruzado y los parámetros de caracterización del ensuciamiento por resistencia R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ obtenidos con cada una de estas mismas membranas de ultrafiltración C10K, C20K y PS50K.

4.3.2. Medidas de caracterización del ensuciamiento en flujo cruzado con membranas de UF

a) Medidas de decaimiento de flujo en membranas celulósicas

En este apartado se muestran las medidas de los ensayos de ensuciamiento en operación de flujo cruzado con las membranas celulósicas C10K y C20K y con la misma agua de mar empleada en las medidas de la anterior sección 4.3.1. En las experiencias se ha empleado la instalación de laboratorio de flujo cruzado, Figura 3.7, y procedimiento de medida descrito en la sección 3.3.4.

Las condiciones de operación fijadas en estos ensayos han sido:

- Presión transmembrana: 2,1 bar
- Flujo cruzado: $2,78 \times 10^{-5}$ m^3/s (100 L/h)

Las medidas de flujo de permeado se normalizan a la temperatura de 20^{o}C según factor de corrección de la viscosidad.

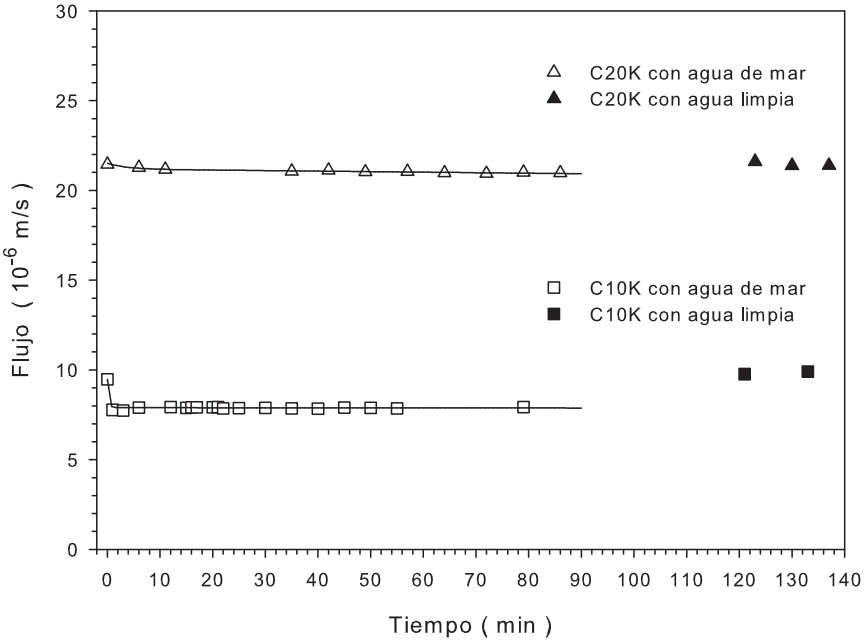

Figura 4.11: Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado con agua de mar. Membranas celulósicas C10K y C20K.

Al final de cada ensayo con agua de mar se hacía pasar agua limpia para observar el grado de recuperación de permeabilidad de la membrana. En la Figura 4.11 se muestran las medidas de flujo obtenidas en los ensayos.

En la Figura 4.11 se representan en línea continua las curvas de ajuste del flujo de permeado J obtenidas según el procedimiento de ajuste empírico bi-exponencial, $J = B\,e^{-b\,t} + D\,e^{-d\,t}$, descrito en la sección 3.2.1. El valor de los coeficientes de ajuste de estas curvas se muestran posteriormente en la Tabla 4.12.

En la Figura 4.11 no se observa un ensuciamiento apreciable de estas membranas celulósicas con el agua de mar ensayada en flujo cruzado, como se observa igualmente en los ensayos a final ciego con las mismas membranas en la Figura 4.10. Sí se observa, no obstante, una reducción inicial del flujo de permeado con la membrana C10K en los primeros instantes de la filtración y en ambos modos de operación. En esta membrana el flujo se estabiliza tras los primeros instantes y se recupera la permeabilidad inicial al volver a pasar agua limpia.

b) Medida de decaimiento de flujo en membrana de polisulfona

En este apartado se muestra las medidas del ensayo de ensuciamiento de la membrana de polisulfona PS50K en operación de flujo cruzado con la misma agua de mar, según el mismo procedimiento y condiciones de operación indicadas para los ensayos anteriores con las membranas celulósicas C10K y C20K.

Igualmente, al final del ensayo se pasó agua limpia para observar el grado de recuperación de permeabilidad de la membrana. En la Figura 4.12 se muestran las medidas de flujo obtenidas en el ensayo. El valor de los coeficientes de ajuste de la curva bi-exponencial del flujo J de este ensayo se muestran igualmente en la Tabla 4.12.

Según la Figura 4.12 puede observarse que en este caso el agua de mar empleada sí que llega a producir un decaimiento de flujo de permeado en la membrana de polisulfona PS50K de 50 kDa, con un comportamiento similar al ensayo en operación de final ciego con la misma membrana según Figura 4.10. Se observa igualmente que al pasar a filtración con agua limpia la membrana no llega a recuperar totalmente la permeabilidad inicial.

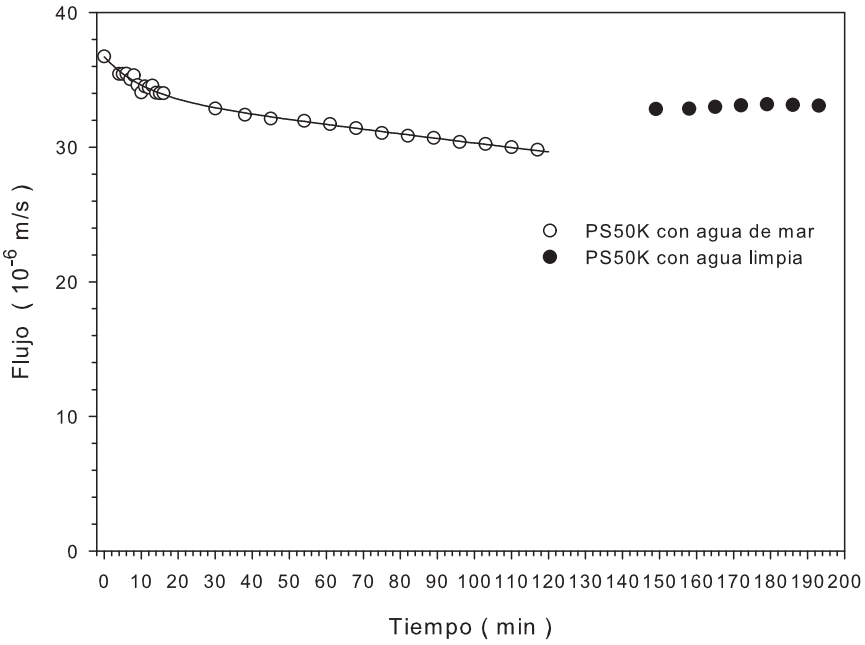

Figura 4.12: Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado con agua de mar. Membrana de polisulfona PS50K.

Este caso particular de ensuciamiento es significativo e ilustra la importancia de establecer procedimientos específicos de caracterización del ensuciamiento en membranas de ultrafiltración, membranas de tipo poroso. Se observa, en concreto, que la membrananana de ultrafiltración de polisulfona presenta un comportamiento diferente a las membranas celulósicas empleándose la misma agua de mar.

Membrana	B (10^{-6} m/s)	b (10^{-3} s^{-1})	D (10^{-6} m/s)	d (10^{-6} s^{-1})
C10K	1,59	61,5	7,89	0,26
C20K	0,32	4,57	21,19	2,3
PS50K	2,85	1,54	33,86	18,45

Tabla 4.12: Coeficientes de la ecuación de decaimiento de flujo J con agua de mar en ensayos con membranas C10K, C20K y PS50K.
(Ecuación de flujo $J = B\,e^{-b\,t} + D\,e^{-d\,t}$)

c) Parámetros de caracterización R_{cfi} y RV-CF

A partir de las medidas mostradas anteriormente en esta sección de los ensayos de ensuciamiento en operación de flujo cruzado con agua de mar, Figuras 4.11 y 4.12, se determinan los coeficientes de las curvas de ajuste empírico bi-exponencial del flujo J que se muestran en la Tabla 4.12.

Los valores de estos coeficientes determinan a su vez el valor de los parámetros de caracterización del ensuciamiento en flujo cruzado R_{cfi} y RV-CF para cada uno de los ensayos realizados, según el procedimiento descrito en las secciones 3.2.3 y 3.2.4 e ilustrado en el esquema resumen del procedimiento en la Figura 3.2.

En cada caso el valor de R_{cfi} se ha determinado por procedimiento de evaluación a los 10 minutos como $R_{cfi-t10}$, Ecuación 3.8, y también por el procedimiento de extrapolación como R_{cfi-t0}, Ecuación 3.10. El valor del parámetro RV-CF se ha determinado para el periodo de tiempo establecido como criterio para su medida de 10 a 60 minutos como RV-CF_{t10-60}, Ecuación 2.39, a partir de los valores de la resistencia total R_t, Ecuación 3.5, y del volumen total de permeado v_t, Ecuación 3.6, en dichos instantes de t=10 min y t=60 min.

Los valores de estos parámetros de caracterización del ensuciamiento por resistencia $R_{cfi-t10}$, R_{cfi-t0} y RV-CF_{t10-60} para cada uno de los ensayos realizados en flujo cruzado con agua de mar y las membranas C10K, C20K y PS50K se muestran en la Tabla 4.13. La interpretación de los resultados de estos parámetros se comenta en la siguiente sección 4.3.3.

Membrana	R_m (10^{12} m^{-1})	$R_{cfi-t10}$ (10^{12} m^{-1})	R_{cfi-t0} (10^{12} m^{-1})	RV-CF_{t10-60} (10^{12} m^{-2})
C10K	22,15	4,46	4,45	0,87
C20K	9,79	0,12	0,12	1,23
PS50K	5,72	0,35	0,49	5,68

Tabla 4.13: Resistencias R_m de membranas C10K, C20K y PS50K y medidas de parámetros R_{cfi} y RV-CF_{t10-60} con agua de mar.

4.3.3. Interpretación y discusión de resultados

En esta sección se comentan los resultados obtenidos en la caracterización del ensuciamiento de las tres membranas de UF empleadas C10K, C20K y PS50K con agua de mar. Estos resultados se han presentado en las secciones anteriores mediante las figuras y las tablas que se indican a modo resumen en la Tabla 4.14.

El procedimiento desarrollado de caracterización del ensuciamiento concluye con la determinación de los parámetros de ensuciamiento por resistencia que se han presentado en la Tabla 4.13. El valor de estos parámetros se visualizan también gráficamente en la Figura 4.14, en el apartado de comentarios sobre la expresión gráfica de los resultados al final de esta sección 4.3.3.

No obstante, el resto de la información previa que se presenta y que en síntexis se indica en la Tabla 4.14 permite también la interpretación, comentario y conclusiones de los resultados obtenidos.

De forma previa a la discusión de los resultados, se realiza también un análisis y estimación del efecto e influencia que tiene el valor de la resistencia de la membrana empleada R_m respecto al valor de la resistencia de ensuciamiento pro-

Sección	Tabla o figura	Información
Sección 4.3.1	Figura 4.10	Medidas de decaimiento de flujo en final ciego con membranas C10K, C20K y PS50K
Sección 4.3.2	Figura 4.11	Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado con membranas C10K y C20K
Sección 4.3.2	Figura 4.12	Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado con membrana PS50K
Sección 4.3.2	Tabla 4.12	Coeficientes de ajuste del decaimiento de flujo en medidas en flujo cruzado
Sección 4.3.2	Tabla 4.13	Valores de parámetros de caracterización R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$

Tabla 4.14: Sumario de medidas y resultados de caracterización del ensuciamiento de agua de mar con membranas de UF.

ducida, genéricamente denominada R_f, en el grado del decaimiento del flujo. Es importante tener en cuenta la relación entre los valores de R_m y R_f para evaluar el grado de disminución del flujo de permeado que puede producir una resistencia de ensuciamiento medida o determinada mediante procedimientos de caracterización por resistencia como son los de los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF$ desarrollados en esta tesis.

Los comentarios e interpretación de resultados que se realizan en esta sección se presentan en los siguientes apartados:

1. La resistencia de la membrana R_m y el decaimiento relativo del flujo
2. Medidas de decaimiento de flujo en final ciego
3. Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado
4. Interpretación de los coeficientes de ajuste del flujo en flujo cruzado
5. Resultados del parámetro R_{cfi}
6. Resultados del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$
7. Expresión gráfica de los parámetros $R_{cfi-t10}$ y $RV\text{-}CF_{t10-60}$

1) La resistencia de la membrana R_m y el decaimiento relativo del flujo

En el presente trabajo la evaluación del grado de ensuciamiento se realiza a partir de la medida y determinación de parámetros de resistencias de ensuciamiento, R_{cfi} y $RV\text{-}CF$. Para interpretar los resultados obtenidos por estos parámetros resulta fundamental tener en cuenta la resistencia inicial de la membrana R_m, característica básica de la membrana.

El decaimiento relativo de flujo de permeado en un instante t se expresa por la relación o término J_t/J_0, donde J_0 es el flujo inicial de permeado y J_t el flujo de permeado en el instante t. El valor de J_0 viene dado por la resistencia inicial o resistencia de la membrana R_m y de las condiciones en la operación (presión transmembrana y viscosidad del fluido) según la ecuación de Darcy, Ecuación 2.2.

En los ensayos de caracterización del ensuciamiento realizados con agua de mar la presión de operación fijada ha sido de ΔP=$2,1 \times 10^5$ Pa. Considerando la

temperatura de 20^0C de normalización de los datos de flujo, la viscosidad del agua a esta temperatura es μ=1 $\times$ 10^{-3} Pa s. Según estas condiciones y considerando la ecuación de Darcy se puede representar gráficamente la relación entre el flujo de permeado J en función de la resistencia total R_t tal como se observa en la Figura 4.13. El valor de la resistencia inicial o resistencia R_m de cada una de las tres membranas empleadas, C10K, C20K y PS50K, y sus correspondientes valores de flujo inicial J_0 se indican en los puntos marcados de la curva en la Figura 4.13.

Observando esta Figura 4.13, en la membrana cuya resistencia R_m es mayor, membrana C10K, la disminución relativa del flujo J debida a un determinado incremento de la resistencia total R_t por ensuciamiento es menor que en las otras membranas PS50K y C20K de menor resistencia R_m representadas al principio de la curva.

La gráfica de la Figura 4.13 resulta de interés para poder interpretar la influencia relativa de los valores de los parámetros de ensuciamiento por resistencia, R_{cfi} y RV-CF, en el grado de decaimiento de flujo J_t/J_0 que se puede llegar a tener en el proceso de ensuciamiento de cada membrana. En esta Figura 4.13, R_t re-

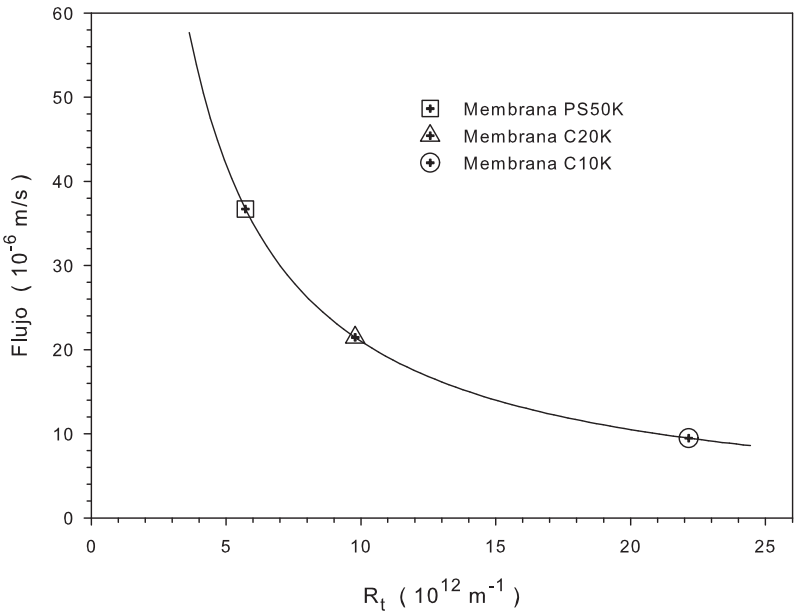

Figura 4.13: Representación del flujo de permeado frente a la resistencia total con indicación de valores en membranas PS50K, C20K y C10K.

Condiciones de presión transmembrana ΔP=2, 1 $\times$ 10^5 Pa y viscosidad del agua a 20^0C, μ=1 $\times$ 10^{-3} Pa s.

presenta el valor total de resistencia, suma de resistencia inicial de membrana R_m y de resistencia de ensuciamiento R_f. Cuando se tiene un determinado grado de ensuciamiento por resistencia R_f se incrementa la resistencia total R_t y el valor del flujo de permeado disminuirá siguiendo la curva de la Figura 4.13. Considerando el caso particular de las tres membranas empleadas, puede observarse que un mismo valor de resistencia de ensuciamiento R_f producirá una disminución absoluta del flujo diferente en cada una de las tres membranas. Este hecho se tiene en consideración para la interpretación del ensuciamiento con agua de mar que se realiza con el parámetro R_{cfi} en el apartado 5 de esta sección.

La Figura 4.13 ilustra gráficamente, como se ha mencionado, la disminución del flujo debida a un incremento de la resistencia R_f partiendo de un valor inicial de resistencia R_m. La disminución relativa de flujo o término J_t/J_0 debida a dicho incremento de resistencia se puede determinar también cuantitativamente en cualquier instante t, tal como indica Tansel y colaboradores [98] según la Ecuación 4.1.

$$\frac{J_t}{J_0} = \frac{R_m}{R_m + R_{f(t)}} \tag{4.1}$$

En la Ecuación 4.1 $R_{f(t)}$ representa el valor de la resistencia de ensuciamiento R_f en un instante t. La Ecuación 4.1 se determina directamente a partir de las expresiones correspondientes para J_0 y J_t según la ecuación de Darcy considerando R_t como suma de resistencias R_m y R_f, Ecuación 2.3.

La Ecuación 4.1 permite deducir que el grado de decaimiento de flujo de permeado J_t/J_0 viene determinado por el valor relativo entre R_f y R_m. Cuando R_f es de un orden semejante a R_m, el grado de decaimiento de flujo J_t/J_0 es elevado. Sin embargo, cuando R_f es de orden inferior a R_m la influencia del valor de R_f en el grado de decaimiento de flujo J_t/J_0 disminuye significativamente.

2) Medidas de decaimiento de flujo en final ciego

En este modo de filtración con las membranas ensayadas, Figura 4.10, solo se observa una disminución continua del flujo durante el tiempo de medida en la membrana PS50K, membrana que presenta un mayor flujo inicial de permeado. En la membrana C10K se observa una disminución inicial de flujo si bien posteriormente se mantiene constante. En este caso de agua de mar ensayada, se considera

que algunas de las sustancias presentes producen dicha disminución inicial de flujo al aumentar su concentración en la superficie de la membrana incrementándose la resistencia. No obstante, al mantenerse constante el flujo de permeado tras el instante inicial en dicha membrana C10K, puede suponerse que se llega a un estado de equilibrio de la concentración de dichas sustancias en la zona cercana a la membrana, no produciéndose acumulación o depósito sobre la superficie y produciéndose un estado de equilibrio en el flujo de permeado según el mecanismo de convección-difusión por el que comúnmente se explica dicho fenómeno. En el caso de la membrana C20K, de mayor tamaño nominal de poro, la resistencia al paso de pequeños coloides o sustancias disueltas es menor que en la membrana C10K, no observándose en dicha membrana C20K una disminución apreciable del flujo respecto al flujo con agua limpia en la Figura 4.10.

Aunque el contenido de materia orgánica, en forma disuelta o coloidal, presente en el agua de mar se encuentre por debajo del valor de 1 mg/L, se atribuye a la presencia de dicha materia orgánica la disminución inicial de flujo observada en la membrana C10K así como también la disminución paulatina del flujo en la membrana PS50K. Las disminuciones de flujo en estas membranas no se atribuyen a la presencia de materia en suspensión de mayor tamaño, sustancias de rango micrónico o tipo macrocoloidal (mayor de 0,5 micras). La presencia de sustancias o materia de este tipo se descarta por las medidas de decaimiento de flujo en final ciego con las propias membranas de ultrafiltración. En el caso concreto de la membrana C20K el flujo se mantuvo prácticamente constante, cuando hubiera disminuido en caso de presencia de este tipo de materia en suspensión o macrocoloidal. Por esta razón se considera probable que el ensuciamiento observado en la membrana PS50K sea debido al ensuciamiento interno de la membrana por la progresiva adsorción de materia orgánica disuelta o de pequeño rango coloidal aunque, como se menciona, esté presente en baja concentración.

3) Medidas de decaimiento de flujo en flujo cruzado

La caracterización del ensuciamiento en el modo de operación de flujo cruzado planteado en esta tesis tiene el fin de discernir el ensuciamiento causado por las sustancias presentes en forma disuelta o en rango submicrónico respecto al resto de materia presente en forma de suspensión de mayor tamaño que no tiende a depositarse debido a las fuerzas convectivas del flujo cruzado [83, 90], como se

ilustraba en la Figura 2.9. Como se ha comentado en el apartado anterior, por las experiencias de filtración en final ciego realizadas se considera que en el presente caso de agua de mar el contenido de dicho tipo de materia es inapreciable. Es previsible por tanto que el ensuciamiento que se produzca en las membranas en el modo de operación de flujo cruzado presente similitud con el ensuciamiento producido en el modo de operación de final ciego.

En las Figuras 4.11 y 4.12 anteriores se muestran las medidas de decaimiento de flujo obtenidas en los ensayos realizados en flujo cruzado con las membranas C10K, C20K y PS50K. En las mismas se puede observar que, como se preveía, la tendencia en el decaimiento de flujo es similar a la que se produce en las mismas membranas en el modo de operación de final ciego para el caso tratado de agua de mar. En la membrana C20K apenas se observa decaimiento de flujo. En la membrana C10K, al igual que en final ciego, se presenta un decaimiento inicial de flujo que posteriormente se mantiene prácticamente constante. En ambas membranas celulósicas C10K y C20K al volver a pasar agua limpia se llega a tener la misma permeabilidad inicial, no presentándose ensuciamiento de tipo irreversible.

En cambio, en la membrana PS50K sí se observa un decaimiento de flujo desde el inicio de la filtración como sucedía de igual manera en la filtración de final ciego. En la Figura 4.12 puede observarse también que la permeabilidad o flujo con agua limpia no llega a recuperarse totalmente. Aunque el lavado se realiza solo con agua limpia y durante un breve periodo de tiempo, se observa que el grado de ensuciamiento es mayor que en las membranas celulósicas y parte del ensuciamiento puede ser de tipo irreversible, que habría de ser confirmado en ensayos con diferentes tipos de lavados.

A partir de las medidas mostradas gráficamente en las Figuras 4.11 y 4.12 y siguiendo el procedimiento desarrollado se han determinado los coeficientes de ajuste de las ecuaciones de flujo, Tabla 4.12 anterior, y los parámetros de caracterización R_{cfi} y $RV\text{-}CF$, Tabla 4.13 anterior, que se comentan en los apartados siguientes de esta sección.

4) Interpretación de los coeficientes de ajuste del flujo en flujo cruzado

Uno de los fines que se han pretendido también en el procedimiento de caracterización es que los valores numéricos obtenidos en forma de coeficientes e índices

puedan tener una interpretación física o significado con información relativa al comportamiento de ensuciamiento y decaimiento de flujo en la membrana.

En este sentido, con los valores de los coeficientes de ajuste obtenidos en el primer paso del procedimiento y que se muestran en la Tabla 4.12 se puede llegar a deducir la tendencia del ensuciamiento o decaimiento de flujo con el tiempo en cada caso sin requerir necesariamente su representación gráfica. Esta deducción se puede realizar considerando el significado físico que se puede atribuir a cada uno de los coeficientes de ajuste de la ecuación empírica $J = B\,e^{-d\,t} + C\,e^{-d\,t}$ según se indicaba anteriormente en la Tabla 3.1. Con dicha interpretación física de los coeficientes de ajuste y considerando los valores de los mismos obtenidos en la Tabla 4.12 se puede prever el comportamiento y tendencia de ensuciamiento que se observa en las Figuras 4.11 y 4.12 para cada uno de los ensayos de ensuciamiento realizados en flujo cruzado. Según dicha interpretación, la membrana PS50K es la que presenta un mayor flujo inicial, suma de los coeficientes B y D, seguida de la membrana C20K y de la C10K. Igualmente, la membrana C10K presenta un valor elevado de tasa de decaimiento de flujo inicial, coeficiente b, con gran diferencia respecto a las otras dos membranas, como puede observarse según pendientes iniciales de decaimiento de flujo en las Figuras 4.11 y 4.12. Respecto a la tasa de decaimiento de flujo post-inicial, coeficiente d, se observa que la membrana PS50K es la que muestra un valor apreciable en la Tabla 4.12 respecto a las otras dos membranas que tienen un valor muy bajo o poco apreciable, como puede observarse también en las mismas Figuras 4.11 y 4.12.

5) Resultados del parámetro R_{cfi}

El parámetro R_{cfi} (m^{-1}) proporciona el valor de la resistencia de ensuciamiento al inicio de la filtración determinado por los dos procedimientos indicados en la sección 3.2.3 como $R_{cfi-t10}$ y como R_{cfi-t0}. Según se observa en la Tabla 4.13 anterior, la membrana C10K es la que presenta un valor apreciable de R_{cfi}. Las medidas de $R_{cfi-t10}$ y R_{cfi-t0} son prácticamente iguales en los ensayos realizados con las membranas C10K y C20K, si bien en la membrana PS50K se observa cierta diferencia entre sus valores que se explica por el tipo de decaimiento inicial que se prolonga durante un cierto tiempo posterior al periodo de 10 minutos desde el inicio de la filtración, según se observa en la Figura 4.12.

Membrana	R_m (10^{12} m^{-1})	$R_{cfi-t10}$ (10^{12} m^{-1})	J_{t10}/J_{t0}	Reducción de flujo (%)
C10K	22,15	4,46	0,832	16,8
C20K	9,79	0,12	0,988	1,2
PS50K	5,72	0,35	0,942	5,8

Tabla 4.15: Resistencias $R_{cfi-t10}$ y reducción de flujo de permeado en t=10 min con membranas de UF en flujo cruzado con agua de mar.

Como se comentaba en el primer apartado de esta sección 4.3.3, para apreciar el efecto que produce una resistencia de ensuciamiento R_f cualquiera en el grado de disminución del flujo de permeado J_t/J_0 ha de tenerse en cuenta también la propia resistencia inicial o resistencia de la membrana R_m empleada. Resulta de interés, por tanto, comparar la disminución relativa de flujo J_t/J_0 que se tiene en función de las resistencias de membrana R_m y de ensuciamiento R_{cfi}, tomada en este caso como $R_{cfi-t10}$ según la Ecuación 4.1 para t=10 min. En la Tabla 4.15 se presentan los valores de las resistencias y la disminución de flujo a los 10 minutos de la filtración expresada como J_{t10}/J_0 y en porcentaje.

Al comparar estos resultados se observa la influencia relativa del valor de la resistencia de membrana R_m en la reducción de flujo. La resistencia $R_{cfi-t10}$ en la membrana PS50K es inferior en un orden de magnitud respecto al de la membrana C10K ($0,35 \times 10^{12}$ m^{-1} frente a $4,46 \times 10^{12}$ m^{-1}) y sin embargo la diferencia en el porcentaje de reducción de flujo no es tanta, 5,8 % frente al 16,8 %.

El parámetro R_{cfi}, en conclusión, es un parámetro de caracterización del ensuciamiento inicial expresado en términos absolutos de resistencia. No obstante, para determinar su influencia relativa en la reducción de flujo ha de tenerse en cuenta también la propia resistencia de la membrana R_m, como se aprecia en los resultados comentados.

6) Resultados del parámetro RV-CF_{t10-60}

Como ya se ha mencionado, el otro parámetro de caracterización del ensuciamiento RV-CF (m^{-2}) viene determinado por la medida del incremento de resistencia respecto al volumen de permeado en un periodo de tiempo determinado. El

periodo de tiempo establecido para su determinación en el procedimiento es de 10 a 60 minutos de la filtración, indicándose como $RV\text{-}CF_{t10-60}$.

En los ensayos realizados con agua de mar los valores obtenidos de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ se muestran en la Tabla 4.13 anterior. La membrana que presenta un valor apreciable y significativo de ensuciamiento post-inicial según el valor de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ es la membrana PS50K ($5,68 \times 10^{12}\,\mathrm{m}^{-2}$). Los valores obtenidos de este parámetro en las membranas C10K y C20K no llegan a ser significativos o determinantes de existencia de ensuciamiento en la fase post-inicial, según el criterio de estimación de valores mínimos significativos a partir del coeficiente de decaimiento d comentado en la sección 3.2.5.

Es importante señalar que los valores de medida obtenidos en $RV\text{-}CF_{t10-60}$ son valores normalizados respecto al volumen de permeado aunque sean medidos en un determinado periodo de tiempo. Por tanto, la información que proporciona representa la tendencia o evolución del ensuciamiento respecto al volumen de permeado que pasa por la membrana y no respecto al tiempo de filtración. Como ya se comentó en la anterior sección 4.2.8 de discusión con soluciones de ensayo, se considera que esta medida proporciona un valor más representativo del potencial del ensuciamiento de un agua en una membrana y que, asimismo, permite comparar los grados de ensuciamiento entre diferentes membranas de forma normalizada en función del caudal que pasa por las mismas.

7) Expresión gráfica de los parámetros $R_{cfi-t10}$ y $RV\text{-}CF_{t10-60}$

El valor de los parámetros $R_{cfi-t10}$ y $RV\text{-}CF_{t10-60}$ de la Tabla 4.13 anterior se pueden apreciar y visualizar de forma gráfica mediante la representación de la resistencia total R_t (m^{-1}) frente al volumen total específico de permeado v_t (m), según Ecuación 3.7, como se presenta en la Figura 4.14.

En la Figura 4.14 se representa para cada membrana la variación o incremento de R_t respecto a v_t, verificándose gráficamente las conclusiones sobre los resultados de R_{cfi} y de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ comentados en los apartados anteriores de esta sección. El valor inicial de cada curva representa el valor de la membrana R_m. En cada curva los puntos iniciales marcados en el tiempo t=10 min representan la resistencia total R_t en ese instante, resultando ser $R_{cfi-t10}$ la diferencia entre dicho valor y el valor inicial R_m. Según ello, gráficamente se puede observar que en la membrana C10K el valor de $R_{cfi-t10}$ resulta ser mayor que en las otras dos membranas.

Igualmente, se puede apreciar gráficamente el valor de $RV\text{-}CF_{t10-60}$ en cada membrana como la pendiente de las curvas entre los instantes de t=10 min y t=60 min. De las tres membranas solamente se aprecia una pendiente significativa en

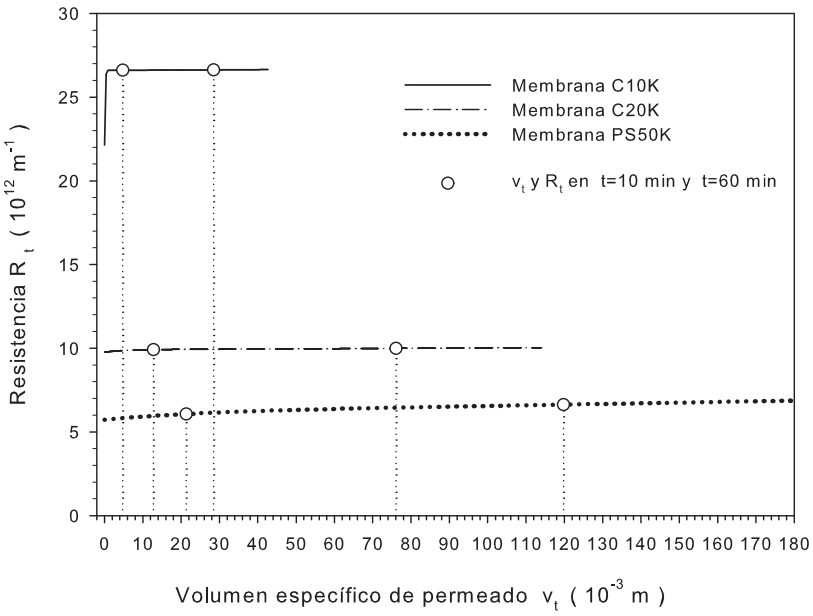

Figura 4.14: Resistencia total frente a volumen de permeado en membranas C10K, C20K y PS50K con agua de mar.

la membrana PS50K con el valor correspondiente $RV\text{-}CF_{t10-60}$=$5,68 \times 10^{12}$ m^{-2} indicado en la Tabla 4.13.

Como conclusión final de los ensayos realizados con agua de mar, se verifica que la membrana C20K es la que presenta una menor tendencia de ensuciamiento, con valores bajos o inapreciables de los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$. La membrana C10K presenta un cierto grado de ensuciamiento inicial y de reducción de flujo, que no obstante resulta ser reversible. La membrana PS50K presenta una reducción inicial de flujo relativamente baja, si bien es la que muestra un ensuciamiento apreciablemente significativo en la fase post-inicial. Esta membrana PS50K es la que tiene un mayor flujo inicial y la que, por tanto, tendría una producción mayor de permeado. No obstante, por las medidas de ensuciamiento realizadas habría de considerar la conveniencia de su uso con agua de mar ya que se observa que presenta cierto grado de ensuciamiento, además de permitir teóricamente el paso de coloides o sustancias de peso molecular inferior a su peso molecular de corte de 50 kDa.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Después de una revisión teórica previa y de las hipótesis de trabajo establecidas, en esta tesis se ha desarrollado y descrito un procedimiento de caracterización del ensuciamiento de membranas de ultrafiltración (UF) mediante parámetros definidos conceptualmente a partir de magnitudes de incremento de resistencia en determinadas condiciones flujo cruzado, parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF$.

Igualmente, se ha aplicado el procedimiento con unas soluciones y membranas de ultrafiltración determinadas, obteniendo unos resultados que permiten una evaluación inicial del procedimiento. También se ha probado el procedimiento con una muestra natural de agua de mar. A continuación se exponen las principales conclusiones sobre el procedimiento de caracterización del ensuciamiento que se ha seguido, sobre los resultados obtenidos y sobre posibles mejoras y futuras líneas de actuación.

5.1. Conclusiones procedimentales

1. Se ha desarrollado y evaluado un procedimiento de medida y caracterización del ensuciamiento en la etapa inicial de filtración en flujo cruzado con membranas de ultrafiltración. Con el procedimiento se miden dos parámetros de ensuciamiento, uno en la fase inicial de filtración denominado R_{cfi} y otro en la fase post-inicial denominado $RV\text{-}CF_{t10-60}$.

2. El parámetro genérico $RV\text{-}CF$ se ha deducido a partir de un parámetro previo definido en la bibliografía como potencial de ensuciamiento k y se ha aplicado en unas condiciones determinadas de medida. La medida de este parámetro se realiza en unas condiciones específicas de flujo cruzado aunque tiene una interpretación y significado conceptual en magnitud comparable al parámetro convencional de índice de ensuciamiento I determinado según el MFI.

3. Para la medida de los parámetros se ha desarrollado un método numérico relativamente simple basado en el ajuste empírico de los datos de flujo de permeado a una ecuación de tipo bi-exponencial. Este tipo de ajuste muestra una buena aproximación a las dos fases de diferente decaimiento dentro de la etapa inicial de filtración en flujo cruzado en los ensayos realizados.

4. Se ha evaluado inicialmente la sensibilidad y capacidad de determinación de medidas significativas del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$. Para ello se ha hecho una estimación del error de medida y se ha testeado el procedimiento con diferentes grados de concentración de alginato. Aumentando el tiempo de medida del procedimiento de 1 a 2 horas se ha llegado a obtener valores significativos con soluciones de alginato en concentraciones de 5 a 40 mg/L.

5.2. Conclusiones de los resultados obtenidos

1. Los resultados obtenidos con las soluciones ensayadas de polietilenglicol (PEG) y alginato muestran que en función del tipo de solución, peso molecular del PEG y concentraciones de PEG y alginato, se obtienen valores significativos de los parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF_{t10-60}$. Los valores obtenidos de los parámetros no muestran una relación lineal directa con la concentración pero sí son sensibles al incremento de dicha concentración en diferente grado según el tipo de solución y el tipo de membrana empleados.

2. Se ha observado que la medida del potencial de ensuciamiento mediante el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ aporta una información diferente y complementaria a la simple medida del decaimiento del flujo con respecto al tiempo, según se ha podido comprobar al comparar los resultados de determinados ensayos con soluciones de PEG 35 de kDa y alginato.

3. Según los resultados del parámetro R_{cfi}, con soluciones de PEG de 4 kDa se observa un ensuciamiento inicial diferente según la concentración empleada y el tipo de membrana. Con las soluciones de PEG de 35 kDa se observa un ensuciamiento inicial similar para el mismo grado de concentración en las dos membranas ensayadas. Por otro lado, con las soluciones de alginato no se ha observado un grado apreciable de ensuciamiento inicial en las membranas empleadas según el parámetro R_{cfi}. Estos resultados muestran que el parámetro R_{cfi}, parámetro de medida de resistencia en operación de flujo cruzado, puede resultar un indicador válido para distinguir el ensuciamiento inicial producido en una membrana de UF según el tipo y grado de concentración de ciertas sustancias presentes en el agua y también según las características de la propia membrana.

4. En el caso del parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$ con las soluciones de alginato y con la membrana celulósica empleada se han obtenido valores significativos de ensuciamiento en la fase post-inicial dependientes de la concentración. Con las soluciones ensayadas de PEG, en cambio, no se llegaron a determinar valores significativos de ensuciamiento post-inicial según el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$. Estos resultados muestran que un tipo de solución puede producir ensuciamiento exclusivamente en una de las dos fases de la etapa filtración: en la fase inicial según el parámetro R_{cfi}, como es el caso de las soluciones ensayadas con PEG comentadas en el punto anterior, o en la fase post-inicial según el parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$, como es el caso de las soluciones de alginato comentadas en este punto.

5. Con las membranas celulósicas ensayadas con agua de mar no se ha detectado un nivel apreciable de ensuciamiento inicial (parámetro R_{cfi}) ni post-inicial (parámetro $RV\text{-}CF_{t10-60}$) según se observa también por las medidas de decaimiento de flujo. Con la membrana de polisulfona sí se ha llegado a detectar un grado apreciable de ensuciamiento post-inicial.

5.3. Posibles mejoras

1. En el método experimental se ha considerado inicialmente un tiempo de medida en los ensayos de decaimiento de flujo de aproximadamente 1 hora. No obstante, el tiempo de medida de los ensayos se amplió hasta aproximadamente 2 horas en algunos ensayos, observando que ampliando dicho tiempo de medida se podían determinar valores significativos del parámetro de ensuciamiento post-inicial $RV\text{-}CF$ en dichos ensayos. Según estos ensayos preliminares, parece conveniente mantener dicho periodo de medida de 2 horas en los ensayos de ensuciamiento en los ensayos que puedan realizarse con otro tipo de soluciones y membranas de UF.

   Una posible variante del procedimiento que podría comprobarse es la de fijar la duración del ensayo en función del volumen de permeado, concluyendo el ensayo cuando se recogiera un volumen total determinado en un principio. Según este criterio, la duración del ensayo sería variable y estaría en función del flujo de permeado que produjera cada membrana. En membranas con valores de flujo altos el tiempo de ensayo se reduciría y en membranas con valores de flujo bajos la duración del ensayo sería mayor.

2. Con el módulo comercial de flujo cruzado empleado se han podido realizar medidas de decaimiento de flujo de permeado y se han podido determinar valores y resultados de los parámetros de caracterización planteados R_{cfi} y $RV\text{-}CF$. Sin embargo, un módulo con un diseño más específico podría mejorar el procedimiento experimental de medida. Algunos de los aspectos o medidas respecto al diseño que podrían optimizar el procedimiento serían:

   a) Disponer de una mayor superficie de membrana con la que se tendría un caudal mayor de permeado. Esto permitiría un error menor en las medidas de flujo, especialmente en la fase inicial de mayor decaimiento. Con ello también se podría realizar medidas analíticas y de rechazo de las sustancias presentes en el permeado al disponer de un volumen adecuado de muestra.

   b) Considerar un diseño específico del módulo en el que la velocidad de flujo cruzado fuera uniforme sobre toda la superficie de la membrana. Esto permitiría estudiar y comprobar de forma más fidedigna el efecto de la variación de la velocidad del flujo cruzado en las medidas de ensuciamiento de las membranas.

5.4. Futuras líneas de actuación

El método de caracterización del ensuciamiento de membranas de ultrafiltración desarrollado en esta tesis se ha evaluado inicialmente y probado con unas soluciones y muestras determinadas.

Aunque se han podido tener medidas y determinar resultados para los parámetros de caracterización específicos planteados, se considera que el procedimiento se habría de probar con más muestras y tipos de aguas naturales y de tipos de membranas para verificar que los parámetros de caracterización pueden predecir y evaluar el ensuciamiento en los diferentes casos que se ensayen.

Con el mismo método y medios experimentales, o con un procedimiento mejorado según los aspectos indicados en la sección anterior, se considera que algunas de las líneas de actuación futuras de experimentación e investigación serían:

1. Observar la influencia de las condiciones de operación, flujo cruzado y presión transmembrana, en las medidas de caracterización del ensuciamiento, parámetros R_{cfi} y $RV\text{-}CF$.

2. Ensayar el procedimiento de caracterización con diferentes tipos de muestras naturales de agua y diferentes membranas. En concreto, se considera de interés el ensayo y medida con diferentes muestras de agua de mar que se captan para procesos de desalación.

3. Aplicar el método para comprobar el efecto de emplear diferentes tratamientos en el agua (como adición de coagulantes u otros aditivos) en el ensuciamiento de las propias membranas y en el grado de rechazo de las sustancias presentes en el agua natural tratada.

En definitiva, en el presente trabajo se ha planteado, desarrollado y evaluado inicialmente una línea de trabajo sobre la caracterización del ensuciamiento en membranas de ultrafiltración. Como se ha indicado, cabe plantearse posibles variantes y mejoras del procedimiento. No obstante, independientemente de contemplar posibles mejoras, como tarea principal a seguir se señala el continuar validando el procedimiento con más tipos de muestras naturales de agua y de membranas de ultrafiltración. Ello permitirá evaluar el ensuciamiento en diferentes casos de aguas naturales y a su vez valorar la idoneidad del procedimiento de caracterización en dichos casos de estudio.

Bibliografía

[1] L. Fiksdal and T. Leiknes. The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. *Journal of Membrane Science*, 279:364–371, 2006.

[2] K. Glucina, A. Álvarez, and J. M. Laîné. Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment. *Desalination*, 132:73–82, 2000.

[3] P. Lipp, B. Görge, and R. Gimbel. A comparative study of fouling-index and fouling-potential of waters to be treated by reverse osmosis. *Desalination*, 79(2-3):203–216, 1990.

[4] S.G. Yiantsios and A.J. Karabelas. An assessment of the Silt Density Index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles. *Desalination*, 151:229–238, 2003.

[5] J.C. Schippers and J. Verdouw. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. *Desalination*, 32:137–148, 1980.

[6] G. Singh and L. Song. Quantifying the effect of ionic strength on colloidal fouling potential in membrane filtration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284:630–638, 2005.

[7] S.F.E. Boerlage, M.D. Kennedy, M.R. Dickson, D.E.Y. El-Hodali, and J.C. Schippers. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): Characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science*, 197:1–21, 2002.

[8] S. Khirani, R. Ben Aim, and M.H. Manero. Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI). *Desalination*, 191:1–7, 2006.

[9] C.Y. Tang, T.H. Chong, and A.G. Fane. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 164:126–143, 2011.

[10] C.H. Koo, A.W. Mohammad, F. Suja', and M.Z. Meor Talib. Review of the effect of selected physicochemical factors on membrane fouling propensity based on fouling indices. *Desalination*, 287:167–177, 2012.

[11] W.L. Ang, A.W. Mohammad, N. Hilal, and C.P. Leo. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants, *Desalination* (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.008.

[12] Aquastat, Water Uses, Food Agric. Organ. United Nations, 2013.

[13] UN-Water, International Decade for Action "Water for Life"2005-2015, United Nations Dep. Econ. Soc. Aff., 2013.

[14] W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z.-L. Chen, Z.-S. Han, and G.-B. Li. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination*, 272:1–8, 2011.

[15] X. Zheng, M. Ernst, and M. Jekel. Identification and quantification of major organic foulants in treated domestic wastewater affecting filterability in dead-end ultrafiltration. *Water Research*, 43:238–244, 2009.

[16] N. Voutchkov. Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system. *Desalination*, 261(3):354–364, 2010.

[17] B. Sarkar, N. Venkateshwarlu, R. Nageswara Rao, C. Bhattacharjee, and V. Kale. Potable water production from pesticide contaminated surface water-A membrane based approach. *Desalination*, 204:368–373, 2007.

[18] R.S. Harisha, K.M. Hosamani, R.S. Keri, S.K. Nataraj, and T.M. Aminabhavi. Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane. *Desalination*, 252:75–80, 2010.

[19] H. Saitúa, F. Giannini, and A.P. Padilla. Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228:204–210, 2012.

[20] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, and D. Barceló. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, 42:3601–3610, 2008.

[21] B. Cyna, G. Chagneau, G. Bablon, and N. Tanghe. Two years of nanofiltration at the Mery-sur-Oise plant, France. *Desalination*, 147:69–75, 2002.

[22] H.H. Yeh, I.C. Tseng, S.J. Kao, W.L. Lai, J.J. Chen, G.T. Wang, and S.H. Lin. Comparison of the finished water quality among an integrated membrane process, conventional and other advanced treatment processes. *Desalination*, 131:237–244, 2000.

[23] S. Jamaly, N.N. Darwish, I. Ahmed, and S.W. Hasan. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. *Desalination*, 2014.

[24] S.i Xia, X. Li, R. Liu, and G. Li. Study of reservoir water treatment by ultrafiltration for drinking water production. *Desalination*, 167:23–26, 2004.

[25] A.I. Schäfer, A.G. Fane, and T.D. Waite. Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*, 118:109–122, 1998.

[26] N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, and T. Matsuura. *Advanced Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons Inc., 2008.

[27] J.M. Veza. Desalination in the Canary Islands: An update. *Desalination*, 133:259–270, 2001.

[28] N. Voutchkov. *Seawater Pretreatment*. Water Treatment Academy, 2010.

[29] J.A. Medina San Juan. *Desalacion de aguas salobres y de mar. Osmosis Inversa*. Ediciones Mundi-Prensa, 1999.

[30] G.K. Pearce. The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications. *Desalination*, 203:286–295, 2007.

[31] N. Voutchkov and J. Dietrich. Pilot testing alternative pretreatmet systems for seawater desalination in Carlsbad, California. Proceedings of World Congress in Desalination and Reuse, International Desalination Association, SP05-095, Singapore, Septiembre 11-16 2005.

[32] M. Kumar, S.S. Adham, and W.R. Pearce. Investigation of seawater reverse osmosis fouling and its relationship to pretreatment type. *Environmental Science and Technology*, 40:2037–2044, 2006.

[33] S. Jeong, S.J. Kim, C. Min Kim, S. Vigneswaran, T. Vinh Nguyen, H.K. Shon, J. Kandasamy, and I.S. Kim. A detailed organic matter characterization of pretreated seawater using low pressure microfiltration hybrid systems. *Journal of Membrane Science*, 428:290–300, 2013.

[34] S. Jeong, Y.J. Choi, T.V. Nguyen, S. Vigneswaran, and T.M. Hwang. Submerged membrane hybrid systems as pretreatment in seawater reverse osmosis (SWRO): Optimisation and fouling mechanism determination. *Journal of Membrane Science*, 411-412:173–181, 2012.

[35] K.T. Chua, M.N.A. Hawlader, and A. Malek. Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore. *Desalination*, 159:225–243, 2003.

[36] C.K. Teng, M.N.A. Hawlader, and A. Malek. An experiment with different pretreatment methods. *Desalination*, 156:51–58, 2003.

[37] H.J. Yang and H.S. Kim. Effect of coagulation on MF/UF for removal of particles as a pretreatment in seawater desalination. *Desalination*, 247:45–52, 2009.

[38] P. Glueckstern, M. Priel, and M. Wilf. Field evaluation of capillary UF technology as a pretreatment for large seawater RO systems. *Desalination*, 132:73–82, 2002.

[39] Y. Liu, X. Li, Y. Yang, W. Ye, S. Ji, J. Ren, and Z. Zhou. Analysis of the major particle-size based foulants responsible for ultrafiltration membrane fouling in polluted raw water. *Desalination*, 347:191–198, 2014.

[40] F. Qu, H. Liang, Z. Wang, H. Wang, H. Yu, and G. Li. Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of Microcystis aeruginosa

in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms. *Water Research*, 46:1490–1500, 2012.

[41] H. Huang, N. Lee, T. Young, A. Gary, J.C. Lozier, and J.G. Jacangelo. Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions. *Water Research*, 41:3823–3832, 2007.

[42] D. Jermann, W. Pronk, S. Meylan, and M. Boller. Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production. *Water Research*, 41:1713–1722, 2007.

[43] D. Jermann, W. Pronk, R. Kägi, M. Halbeisen, and M. Boller. Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms. *Water Research*, 42:3870–3878, 2008.

[44] T. Lin, S. Pan, W. Chen, and S. Bin. Role of pre-oxidation, using potassium permanganate, for mitigating membrane fouling by natural organic matter in an ultrafiltration system. *Chemical Engineering Journal*, 223:487–496, 2013.

[45] K. Chon, J. Cho, H.K. Shon, and K. Chon. Advanced characterization of organic foulants of ultrafiltration and reverse osmosis from water reclamation. *Desalination*, 301:59–66, 2012.

[46] K.N. Bourgeous, J.L. Darby, and G. Tchobanoglous. Ultrafiltration of wastewater: Effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. *Water Research*, 35:77–90, 2001.

[47] J.H. Roorda. *Filtration Characteristics in Dead-end Ultrafiltration of WWTP-effluent*. Technical University of Delft, 2004.

[48] X. Zheng, M.T. Khan, and J.-P. Croué. Contribution of effluent organic mater (EfOM) to ultrafiltration (UF) membrane fouling: Isolation, characterization, and fouling effect of EfOM fractions. *Water Research*, 65:414–424, 2014.

[49] C. Jarusutthirak and G. Amy. Role of soluble microbial products (SMP) in membrane fouling and flux decline. *Environmental Science and Technology*, 40:969–974, 2006.

[50] S. Lee and M. Elimelech. Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces. *Environmental Science and Technology*, 40:980–987, 2006.

[51] S.T. Poele, J.H. Roorda, and J.H.J.M. van der Graaf. Influence of the size of membrane foulants on the filterability of WWTP-effluent. *Water Science and Technology*, 50:111–118, 2004.

[52] G.F. Crozes, J.G. Jacangelo, C. Anselme, and J.M. Laîné. Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling. *Journal of Membrane Science*, 124:63–76, 1997.

[53] J. Decarolis, S. Hong, and J. Taylor. Fouling behavior of a pilot scale inside-out hollow fiber UF membrane during dead-end filtration of tertiary wastewater. *Journal of Membrane Science*, 191:165–178, 2001.

[54] R.H. Peiris, C. Hallé, H. Budman, C. Moresoli, S. Peldszus, P.M. Huck, and R.L. Legge. Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. *Water Research*, 44:185–194, 2010.

[55] J.M. Laîné, D. Vial, and P. Moulart. Status after 10 years of operation - overview of UF technology today. *Desalination*, 131:17–25, 2000.

[56] Z. Domany, I. Galambos, G. Vatai, and E. Bekassy-Molnar. Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination*, 145:333–337, 2002.

[57] I. Galambos, G. Vatai, and E. Bekássy-Molnár. Membrane screening for humic substances removal. *Desalination*, 162:111–116, 2004.

[58] L. Wang, X. Wang, and K.-I. Fukushi. Effects of operational conditions on ultrafiltration membrane fouling. *Desalination*, 229:181–191, 2008.

[59] K.J. Howe and M.M. Clark. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. *Environmental Science and Technology*, 36:3571–3576, 2002.

[60] E.K. Lee, V. Chen, and A.G. Fane. Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration - effect of membranes and operation modes. *Desalination*, 218:257–270, 2008.

[61] X. Guo, Z. Zhang, L. Fang, and L. Su. Study on ultrafiltration for surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane. *Desalination*, 238:183–191, 2009.

[62] P. Lipp, M. Witte, G. Baldauf, and A. A. Povorov. Treatment of reservoir water with a backwashable MF/UF spiral wound membrane. *Desalination*, 179:83–94, 2005.

[63] K. Katsoufidou, S.G. Yiantsios, and A.J. Karabelas. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery. *Desalination*, 220:214–227, 2008.

[64] K. Kimura, Y. Hane, and Y. Watanabe. Effect of pre-coagulation on mitigating irreversible fouling during ultrafiltration of a surface water. *Water Science and Technology*, 51:93–100, 2005.

[65] M. Zupančić, D. Novak, J. Diaci, and I. Golobić. An evaluation of industrial ultrafiltration systems for surface water using fouling indices as a performance indicator. *Desalination*, 344:321–328, 2014.

[66] A.H. Nguyen, J.E. Tobiason, and K.J. Howe. Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment. *Water Research*, 45:2627–2637, 2011.

[67] H. Huang, T. Young, and J.G. Jacangelo. Novel approach for the analysis of bench-scale, low pressure membrane fouling in water treatment. *Journal of Membrane Science*, 334:1–8, 2009.

[68] L. Song. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: Mechanisms and modeling of membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 139:183–200, 1998.

[69] M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic, 1998.

[70] S.I. Patsios and A.J. Karabelas. An investigation of the long-term filtration performance of a membrane bioreactor (MBR): The role of specific organic fractions. *Journal of Membrane Science*, 372:102–115, 2011.

[71] J. Cho, G. Amy, and J. Pellegrino. Membrane filtration of natural organic matter: Initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Research*, 33:2517–2526, 1999.

[72] F. Wang and V.V. Tarabara. Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328:464–469, 2008.

[73] J. Hermia. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-newtonian fluids. *Trans. IChemE.*, 60:183–187, 1982.

[74] H.A. Mousa. Investigation of UF membranes fouling by humic acid. *Desalination*, 217:38–51, 2007.

[75] I. Sutzkover-Gutman, D. Hasson, and R. Semiat. Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination*, 261:218–231, 2010.

[76] C.C. Tarazaga, M.E. Campderrós, and A. Pérez Padilla. Characterization of exponential permeate flux by technical parameters during fouling and membrane cleaning by electric field. *Journal of Membrane Science*, 283:339–345, 2006.

[77] M. Cheryan. *Ultrafiltration handbook*. Technomic Publishing, 1986.

[78] K. Hong, S. Lee, S. Choi, Y. Yu, S. Hong, J. Moon, J. Sohn, and J. Yang. Assessment of various membrane fouling indexes under seawater conditions. *Desalination*, 247:247–259, 2009.

[79] D.C. Sioutopoulos and A.J. Karabelas. Correlation of organic fouling resistances in RO and UF membrane filtration under constant flux and constant pressure. *Journal of Membrane Science*, 407-408:34–46, 2012.

[80] J.C. Schippers, J.H. Hanemaayer, C.A. Smolders, and A. Kostense. Predicting flux decline of reverse osmosis membranes. *Desalination*, 38:339–348, 1981.

[81] S.F.E. Boerlage, M. Kennedy, Z. Tarawneh, R. De Faber, and J.C. Schippers. Development of the MFI-UF in constant flux filtration. *Desalination*, 161:103–113, 2004.

[82] M.A. Javeed, K. Chinu, H.K. Shon, and S. Vigneswaran. Effect of pretreatment on fouling propensity of feed as depicted by the modified fouling index (MFI) and cross-flow sampler-modified fouling index (CFS-MFI). *Desalination*, 238:98–108, 2009.

[83] L.N. Sim, Y. Ye, V. Chen, and A.G. Fane. Crossflow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFIUF)-An alternative Fouling Index. *Journal of Membrane Science*, 360:174–184, 2010.

[84] S.S. Adham and A.G. Fane. Crossflow Sampler Fouling Index. National Water Research Institute, California, USA, 2008.

[85] J.H. Roorda and J.H.J.M. van der Graaf. SUR test used for optimisation of membrane filtration plants treating wastewater effluents. *Desalination*, 179:131–150, 2005.

[86] S. Hong, R.S. Faibish, and M. Elimelech. Kinetics of Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196:267–277, 1997.

[87] M.L. Christensen, T.B. Nielsen, M.B.O. Andersen, and K. Keiding. Effect of water-swollen organic materials on crossflow filtration performance. *Journal of Membrane Science*, 333:94–99, 2009.

[88] American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa. *Tratamiento de agua por procesos de membrana: Principios, procesos y aplicaciones*. McGraw Hill, 1998.

[89] S.G. Yiantsios, D. Sioutopoulos, and A.J. Karabelas. Colloidal fouling of RO membranes: An overview of key issues and efforts to develop improved prediction techniques. *Desalination*, 183:257–272, 2005.

[90] P. Bacchin, P. Aimar, and R.W. Field. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 281(1-2):42–69, 2006.

[91] L. Song, K.L. Chen, S.L. Ong, and W.J. Ng. A new normalization method for determination of colloidal fouling potential in membrane processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271:426–433, 2004.

[92] L. Song and G. Singh. Influence of various monovalent cations and calcium ion on the colloidal fouling potential. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289:479–487, 2005.

[93] S.K. Teoh, R.B.H. Tan, and C. Tien. A new procedure for determining specific filter cake resistance from filtration data. *Chemical Engineering Science*, 61:4957–4965, 2006.

[94] K. Listiarini, D.D. Sun, and J.O. Leckie. Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance. *Journal of Membrane Science*, 332:56–62, 2009.

[95] J.-D. Lee, S.-H. Lee, M.-H. Jo, P.-K. Park, C.-H. Lee, and J.-W. Kwak. Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment. *Environmental Science and Technology*, 34:3780–3788, 2000.

[96] J. Lipka. *Graphical and Mechanical Computation*. Lightning Source Incorporated, 2003.

[97] S. Platt, M. Mauramo, S. Butylina, and M. Nyström. Retention of pegs in cross-flow ultrafiltration through membranes. *Desalination*, 149:417–422, 2002.

[98] B. Tansel, W.Y. Bao, and I.N. Tansel. Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model. *Desalination*, 129:7–14, 2000.