



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS
DE GRAN CANARIA

Departamento de Ingeniería de Procesos

TESIS DOCTORAL

**Caracterización y evaluación del ensuciamiento en
membranas de ósmosis inversa
con combinación de agentes ensuciantes**

Noemí Melián Martel

Abril 2015



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

**D. ANTONIO NIZARDO BENÍTEZ VEGA, EN CALIDAD DE SECRETARIO
DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS DE LA
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,**

CERTIFICA

Que la Comisión de Doctores del Departamento de Ingeniería de Procesos, en su sesión de fecha 15/04/2015, tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la Tesis Doctoral titulada "Caracterización y evaluación del ensuciamiento en membranas de membranas de ósmosis inversa en combinación de agentes ensuciantes" presentada por la Doctorando Dña. Noemí Melián Martel y dirigida por el Dr. D. José Jaime Sadhwani Alonso y el Dr. D. José Miguel Veza Iglesias.

Y para que así conste a efectos de lo previsto en el Art. 5.2 del Reglamento para la elaboración, tribunal, defensa y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a quince de abril de dos mil quince.



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento de Ingeniería de Procesos

Programa de Doctorado: Ingeniería Ambiental y Desalinización



TESIS DOCTORAL

**Caracterización y evaluación del ensuciamiento en
membranas de ósmosis inversa con combinación de
agentes ensuciantes**

La Doctoranda:

Noemi Melián Martel

Director:

Director:

José Jaime Sadhwani Alonso

José Miguel Veza Iglesias

Las Palmas de Gran Canaria, a 7 de abril de 2015

Agradecimientos

Son muchas las ocasiones en las que he pensado, en cómo sería el día en que escribiera los agradecimientos de mi tesis. Cada vez que lo hacía, un destello de recuerdos de todas y cada una de las personas que lo han hecho posible aparecía en mi mente.

No queriendo extenderme en expresar la dificultad que me ha supuesto llevar a cabo este trabajo, ahora, a un paso de conseguirlo, quiero agradecer en primer lugar la inestimable ayuda y apoyo de mis directores de tesis Dr. D. Jaime Sadhwani Alonso y Dr. D. José Miguel Veza Iglesias. Gracias a ambos por su tutela y por todos los años durante los cuales he tenido la suerte de aprender de manos de unos grandes profesionales.

A Maria Ochsenkuehn Petropoulou y a todos los miembros del laboratorio de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad Técnica Nacional de Atenas, en cuyo seno ha tenido lugar parte de la elaboración de este trabajo.

A la Fundación Universitaria de Las Palmas de Gran Canaria por la concesión de una beca INNOVA para la realización de esta Tesis Doctoral.

Debo reconocer la colaboración incondicional y constante tanto de Manuel como la de Montse. Ustedes mejor que nadie saben lo duro y complicado que ha resultado realizar este trabajo. Gracias por venir a la planta tantas y tantas veces a echarme un cable y tratar de resolver los infinitos problemas que iban surgiendo diariamente. Gracias por vuestra paciencia y como no, por vuestra amistad y por vuestra ayuda indispensable en el laboratorio, por los cafés, y por los buenos ratos pasados. En especial a ti, Manuel, por el aporte de tus razonamientos que he considerado como dogmas irrenunciables.

Al Dr. D. Alejandro Ramos Martín, por su valiosa colaboración y ayuda desinteresada en la elaboración de este trabajo.

A nivel personal, la gratificación constante al soporte de mi familia. En especial a mi padre por su seguimiento y apoyo inagotable, por su paciencia, optimismo y entusiasmo, que siempre me dieron el aliento necesario para seguir con ilusión.

Por último, y no menos importante, a mis amigos, que pacientemente han sabido escuchar, soportar y animar en los momentos necesarios.

Resumen

La desalinización de aguas representa una de las alternativas más importantes en cuanto al abastecimiento humano de agua dulce se refiere. Son numerosos los países con instalaciones de desalinización y numerosas las técnicas existentes. Sin embargo, la desalinización mediante la tecnología de ósmosis inversa (OI) es la que hoy en día ofrece mejores prestaciones y la que poco a poco se está alzando como tecnología líder por excelencia.

Una de las consideraciones más importantes a tener en cuenta en la aplicación de las tecnologías de desalinización por membranas y, en especial, la OI es el ensuciamiento de las membranas, proceso comúnmente denominado por el término “*fouling*”, que globalmente hace referencia a los diferentes mecanismos que producen el ensuciamiento y por consiguiente un aumento de la resistencia adicional a la propia membrana durante el proceso de filtración.

Por tanto, conocer y prevenir los fenómenos que desencadenan el ensuciamiento de las membranas es un reto clave en la desalinización mediante la tecnología de OI, o más bien en todas las tecnologías de membranas.

El gran interés que presenta el uso eficiente de los procesos de membrana queda reflejado por cuantiosos estudios e investigaciones que se han desarrollado y se siguen realizando en este ámbito. No obstante, a pesar de los esfuerzos desarrollados en los últimos años, tanto a nivel teórico como experimental, aún queda mucho por hacer e investigar, especialmente en tres áreas específicas que se comentan a continuación.

Por una parte, no se dispone de un método analítico estándar para el estudio de la caracterización de membranas sucias que se pueda utilizar para el diagnóstico del ensuciamiento sin necesidad de que se realicen ensayos destructivos y que, a su vez, requiera de una experiencia especial con el fin de interpretar los resultados obtenidos.

Por otra parte, a nivel técnico y científico siguen habiendo dificultades para cuantificar con precisión el potencial de ensuciamiento de las aguas de alimentación antes de su entrada a las unidades de OI.

Así mismo, tampoco se dispone de muchos datos acerca de la caracterización y cuantificación del ensuciamiento de larga duración en plantas reales de OI a gran escala y,

sobre todo, la mayoría de los estudios están basados a escala piloto, en celdas de membrana plana, poco o casi nada en el caso específico de la desalinización de agua de mar y sólo existen estudios limitados que traten los mecanismos de ensuciamiento bajo la combinación de agentes ensuciantes.

Para contribuir en el avance del conocimiento de los procesos que gobiernan el ensuciamiento de las membranas de OI, y en relación con lo planteado anteriormente, esta tesis doctoral se ha orientado en el estudio y cuantificación de forma sistemática de los mecanismos de ensuciamiento en membranas de OI en el caso específico de membranas comerciales de arrollamiento en espiral y aplicado en agua de mar.

En el capítulo 4 se investigó el ensuciamiento de una serie de elementos membranas de OI de arrollamiento en espiral que estuvieron en funcionamiento aproximadamente 4 años en una planta de OI a gran escala. En esta primera parte de la tesis doctoral se investigó de forma sistemática diferentes técnicas analíticas de caracterización estructural y química con objeto de diagnosticar el tipo y el grado de ensuciamiento en la combinación de agentes ensuciantes. Se analizó, así mismo, las potencialidades de cada una de las técnicas y métodos empleados. Los resultados mostraron que la causa principal del ensuciamiento era de origen coloidal inorgánico y orgánico generado principalmente por la presencia de aluminosilicatos, proteínas y polisacáridos respectivamente, entre otras.

Para seguir contribuyendo en el entendimiento de los fenómenos que gobiernan el ensuciamiento de las membranas, y en relación con las áreas de interés a investigar citadas anteriormente, en el capítulo 5 se caracterizó los mecanismos y se cuantificó el ensuciamiento de un elemento de membrana comercial con modelos de agentes ensuciantes que se ajustan a los resultados encontrados en el capítulo anterior. En este capítulo se desarrolló un estudio con el objeto de aplicar procedimientos y parámetros de medida para estudiar, por una parte, los mecanismos de ensuciamiento coloidal de tipo orgánico e inorgánico encontrados en el capítulo 4 y, por otra, evaluar el potencial de ensuciamiento asociado a este tipo de agentes ensuciantes. Como modelos de agentes ensuciantes se empleó sílice coloidal y alginato de sodio como modelo de sustancias poliméricas extracelulares. Así mismo, para estudiar las posibles sinergias en los mecanismos de ensuciamiento que subyace de la combinación de estos agentes ensuciantes, en el capítulo 6 se caracterizó y se evaluó el potencial de ensuciamiento en la combinación de distintas proporciones de ambos agentes ensuciantes.

La evaluación del ensuciamiento coloidal ha sido estudiada a través de la medida del potencial de ensuciamiento o parámetro k (“ k potential fouling”) definido originariamente por *L. Song y colaboradores* [1]. Este parámetro se ha considerado como un parámetro básico de referencia de esta tesis, y, paralelamente, este índice fue adecuado mediante la incorporación del efecto de la presión osmótica potenciada (CEOP), fenómeno de gran importancia a considerar cuando la corriente de alimentación tenga una carga iónica elevada como es el caso específico de un agua de mar en el que se ha centrado la presente tesis doctoral. La metodología empleada se ha llevado a cabo con productos comerciales ensuciantes comúnmente empleados y a escala de laboratorio bajo condiciones aceleradas de ensuciamiento.

Lista de figuras	v
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción y objetivos	1
1.1. Introducción.....	3
1.2. Objetivos de la tesis doctoral.....	7
1.3. Estructura de la tesis doctoral	9
Capítulo 2. Revisión bibliográfica	13
2.1. Introducción.....	15
2.2. Metodología y fuentes de información	15
2.3. Teoría general del ensuciamiento de membranas.....	17
2.3.1. El fenómeno del ensuciamiento.....	17
2.3.2. Ubicación principal de los tipos específicos de ensuciamiento.....	23
2.4. Mecanismos de ensuciamiento	24
2.4.1. El fenómeno de la polarización por concentración	26
2.4.2. El flujo de permeado y modelo de ensuciamiento por resistencias en serie	29
2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa	31
2.5.1. Ensuciamiento biológico	31
2.5.1.1. El desarrollo de las biopelículas como mecanismo de la contaminación biológica ..	33
2.5.1.2. Características y composición típica de las biopelículas	35
2.5.1.3. Factores que afectan al bioensuciamiento.....	36
2.5.2. Ensuciamiento inorgánico o scaling	37
2.5.2.1. Mecanismo de formación del scaling.....	38
2.5.3. Ensuciamiento orgánico	40
2.5.3.1. Mecanismos del ensuciamiento orgánico.....	41
2.5.4. Ensuciamiento por coloides y partículas en suspensión	42
2.5.4.1. Naturaleza de los coloides	42
2.5.4.2. Mecanismos de ensuciamiento coloidal en membranas de ósmosis inversa.....	44
2.5.4.3. Interacciones coloidales	46
2.5.4.4. Factores que afectan al ensuciamiento coloidal	47
2.5.4.5. Presión osmótica potenciada por la formación de la torta (CEOP).....	49
2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento	51
2.6.1. Autopsias de membrana	51

2.6.2. Índices convencionales de ensuciamiento	56
2.6.2.1. Índice de densidad de sedimentos (<i>SDI</i>).....	57
2.6.2.2. Índice de ensuciamiento modificado (<i>MFI</i>)	58
2.6.3. Índices derivados del <i>MFI</i> y comparativa entre índices, métodos y parámetros.....	60
2.6.4. Índice de ensuciamiento, <i>I</i>	67
2.6.5. Parámetro de medida del potencial de ensuciamiento, <i>k</i>	69
2.6.6. Relación entre el potencial de ensuciamiento <i>k_f</i> y el índice de ensuciamiento <i>I</i>	71
2.7. Conclusiones: Fronteras del conocimiento	72
Capítulo 3. Materiales y métodos	75
3.1. Introducción.....	77
3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI.....	78
3.2.1. Planta desalinizadora investigada	78
3.2.2. Reactivos	81
3.2.3. Metodología.....	82
3.2.3.1. Selección de las membranas	82
3.2.3.2. Muestreo de las membranas	83
3.2.3.3. Preparación de las muestras	85
3.2.3.4. Selección de técnicas empleadas en autopsias de membranas.....	86
3.2.3.5. Métodos de análisis y medida para la caracterización estructural.....	86
3.2.3.5.1. Microscopía óptica (OM)	86
3.2.3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	86
3.2.3.5.3. Difracción de rayos X (XRD).....	87
3.2.3.5.4. Análisis térmico.....	88
3.2.3.5.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	88
3.2.3.6. Métodos de análisis y medida para la caracterización química	90
3.2.3.6.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF)	90
3.2.3.6.2. Cromatografía iónica (IC).....	91
3.2.3.6.3. Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES y espectroscopia de absorción atómica (AAS)	92
3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal.....	93
3.3.1. Unidad de ósmosis inversa.....	93
3.3.1.1. Características técnicas de los equipos.....	95
3.3.2. Esquema de funcionamiento de la instalación.....	97
3.3.3. Equipo medición del <i>MFI_{0,45}</i>	98
3.3.4. Membranas de OI empleadas en los ensayos.....	100
3.3.5. Reactivos químicos empleados	101

3.3.6. Metodología.....	102
3.3.7. Secuencia metodológica.....	131
3.3.8. Diagrama lógico de desarrollo de los ensayos.....	132
3.3.9. Planificación de los ensayos.....	133
Capítulo 4. Caracterización estructural y química de membranas de ósmosis inversa en combinación de agentes ensuciantes simultáneos	135
4.1. Introducción.....	137
4.2. Resultados y discusión.....	138
4.2.1. Análisis estructural.....	138
4.2.2. Caracterización química.....	146
4.2.3. Evaluación de los métodos analíticos empleados.....	153
4.3. Conclusiones parciales.....	156
Capítulo 5. Caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico en membranas de ósmosis inversa	159
5.1. Introducción.....	161
5.2. Resultados y discusión.....	165
5.2.1. Caracterización de la membrana limpia: pruebas de rendimiento de la membrana.....	165
5.2.2. Ensayos de ensuciamiento con sílice coloidal.....	168
5.2.2.1. Caracterización del ensuciamiento coloidal inorgánico.....	168
5.2.2.2. Evaluación del ensuciamiento.....	176
5.2.2.2.1. Determinación del $MFI_{0,45}$	176
5.2.2.2.2. Determinación del potencial de ensuciamiento, k_f y k_f^*	178
5.2.3. Ensayos de ensuciamiento con alginato de sodio.....	182
5.2.3.1. Caracterización del ensuciamiento coloidal orgánico.....	182
5.2.3.2. Evaluación del ensuciamiento.....	190
5.2.3.2.1. Determinación del $MFI_{0,45}$	190
5.2.3.2.2. Determinación del potencial de ensuciamiento, k_f y k_f^*	191
5.2.4. Comparativa entre los ensayos con sílice coloidal y alginato de sodio.....	194
5.3. Conclusiones parciales.....	196
Capítulo 6. Caracterización y evaluación del ensuciamiento con combinación de agentes ensuciantes en membranas de ósmosis inversa	199
6.1. Introducción.....	201
6.2. Resultados y discusión.....	203
6.2.1. Caracterización del ensuciamiento en la combinación de agentes ensuciantes.....	203
6.2.2. Evaluación del ensuciamiento.....	212

6.2.2.1. Determinación del $MFI_{0,45}$	212
6.2.2.2. Determinación del potencial de ensuciamiento, k_f y k_f^*	215
6.3. Conclusiones parciales	219
Capítulo 7. Conclusiones y líneas futuras	221
7.1. Conclusiones	223
7.1.1. Conclusiones generales	223
7.1.2. Conclusiones metodológicas.....	224
7.1.3. Conclusiones de resultados	226
7.2. Líneas Futuras	230
Anexo: Publicaciones	231
Referencias	233

Lista de figuras

Figura 1. Enfoque de la tesis doctoral [Elaboración propia]	9
Figura 2. Número total de artículos acumulados hasta el año 2014 relacionados con el ensuciamiento de membranas de OI y su distribución en diferentes revistas [Datos extraídos de ScienceDirect].	16
Figura 3. Grado de aparición de los diferentes tipos de agentes ensuciantes en plantas desalinizadoras de OI adaptado de [45].	19
Figura 4. Mecanismos de ensuciamiento en los sistemas de membranas adaptado de [61].	25
Figura 5. Representación esquemática de la concentración de polarización y el ensuciamiento originado en la superficie de la membrana, adaptado de [8, 47].	27
Figura 6. Distribución esquemática del ensuciamiento en las inmediaciones de la membrana y diferentes resistencias al flujo de permeado adaptado de [68].	30
Figura 7. Transporte de bacterias y acondicionamiento de la superficie, adsorción, desorción y adsorción irreversible, adaptada de [91].	34
Figura 8. Etapas de formación del scaling [112]	39
Figura 9. Mecanismos de formación del scaling en membranas de ósmosis inversa [98].	40
Figura 10. Teoría de la doble capa eléctrica en partículas coloidales [68].	46
Figura 11. Factores físico-químicos que afectan al ensuciamiento coloidal de las membranas de OI y NF, adaptado de [140].	48
Figura 12. Ilustración conceptual de la concentración de polarización en sistemas de OI antes y después de la presencia de una capa de depósito coloidal, adaptado de [53].	49
Figura 13. Descripción esquemática del procedimiento para la realización de una autopsia en un elemento de membrana [Elaboración propia]	53
Figura 14. Perfil que se obtiene experimentalmente en la determinación del <i>MFI</i> [158].	59
Figura 15. Efecto del flujo cruzado en la deposición de partículas sobre las membranas. Modo de filtración: (a) final ciego y (b) flujo cruzado, adaptado de [162].	61
Figura 16. Diagrama esquemático de la planta desalinizadora de OI Arucas-Moya [Elaboración propia].	80
Figura 17. Disección del elemento de membrana virgen [Elaboración propia].	84

Figura 18. Detalle de la extracción de muestras [Elaboración propia].....	84
Figura 19. Equipo Jasco <i>FTIR-4200</i> [Elaboración propia].....	89
Figura 20. Equipo XRF modelo <i>ADVANT XP</i> [Elaboración propia].....	90
Figura 21. Vista general de la planta de ósmosis inversa [Elaboración propia].	93
Figura 22. Sistema de bombeo de alta presión [Elaboración propia].....	94
Figura 23. Esquema de funcionamiento de la instalación [Elaboración propia].	98
Figura 24. (a) Esquema experimental para la determinación de MFI y (b) detalle del sistema de filtración [Elaboración propia].	99
Figura 25. Vista del ordenador conectado al sistema automatizado de control de la planta y detalle del software Hecatón [Elaboración propia].	103
Figura 26. Pestaña 2) Feed Data [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1].....	106
Figura 27. Pestaña 3) Scaling Information [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]	108
Figura 28. Pestaña 4) System Configuration [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]	108
Figura 29. Pestaña 5) Report [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]	109
Figura 30. Esquema de funcionamiento: configuración experimental de los ensayos [Elaboración propia].	111
Figura 31. Modelo de estadillo de datos [Elaboración propia].	114
Figura 32. Protocolo de ensuciamiento empleado en las experiencias de ensuciamiento de la membrana, adaptado de [179].	121
Figura 33. Secuencia metodológica empleada [Elaboración propia].	131
Figura 34. Diagrama lógico de la secuencia de ensayos [Elaboración propia].....	132
Figura 35. Imágenes ópticas de la membrana virgen (a) y del ensuciamiento de las membranas cerca de la región de los espaciadores (b-f) [Elaboración propia].	139
Figura 36. Micrografía SEM de las membranas sucias en las superficies cerca de la región de los espaciadores [Elaboración propia].....	140
Figura 37. Micrografías SEM: (a) capa de ensuciamiento de la membrana y (b) superficie de la membrana virgen y su asociado EDX análisis [Elaboración propia].	141
Figura 38. Micrografías SEM y su asociado EDX mostrando la halita [Elaboración propia].....	142

Figura 39. XRD de la membrana virgen [Elaboración propia].	143
Figura 40. Espectro ATR-FTIR de la membrana virgen y de las membranas sucias de OI [Elaboración propia].	144
Figura 41. Micrografía SEM y su asociado EDX mostrando incrustaciones de aluminosilicatos [Elaboración propia].	148
Figura 42. Micrografía SEM de la sección transversal y sus asociados EDX en diferentes posiciones (a-c) de las membranas sucias [Elaboración propia].	150
Figura 43. Caracterización y medida del ensuciamiento [Elaboración propia].	162
Figura 44. Evolución temporal del flujo de permeado en los ensayos de caracterización de la membrana. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.	166
Figura 45. Evolución de la conductividad del permeado y del rechazo salino en el ensayo de caracterización inicial de la membrana virgen. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000 mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.....	167
Figura 46. Datos experimentales del flujo de permeado en función del tiempo antes y después de la adición de la sílice coloidal. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.....	168
Figura 47. Evolución temporal del flujo de permeado antes y después de la adición de la sílice coloidal: (a) 100 mg/L de SiO ₂ , (b) 200 mg/L de SiO ₂ y (c) 300 mg/L de SiO ₂ . Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión de operación: 48 bar, y pH 8....	170
Figura 48. Datos experimentales del flujo normalizado de permeado en función del tiempo después de la adición de la sílice coloidal. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.	172
Figura 49. Formación de la torta de sílice coloidal sobre la superficie de la capa activa de un elemento de membrana de OI [Elaboración propia].	174
Figura 50. Curva de filtración t/V frente a V. Presión aplicada: 2,1 bar. Agua de alimentación: soluciones con concentraciones de partículas de SiO ₂ de 20nm de 100 mg/L y 300 mg/L.	177
Figura 51. Datos experimentales del incremento de la resistencia en función del volumen de permeado: (a) sin incluir los efectos de la CEOP y (b) incluyendo los efectos de la CEOP. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.	179

Figura 52. Comparación del potencial de ensuciamiento en función de la concentración de sílice coloidal.....	181
Figura 53. Datos experimentales del flujo de permeado en función del tiempo antes y después de la adición del alginato de sodio. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.....	183
Figura 54. Evolución temporal del flujo de permeado antes y después de la adición del alginato de sodio: (a) 50 mg/L de Na-Alg, (b) 100 mg/L de Na-Alg y (c) 200 mg/L Na-Alg. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión de operación: 48 bar, y pH 8....	185
Figura 55. Datos experimentales del flujo normalizado de permeado en función del tiempo después de la adición del agente ensuciante. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.....	186
Figura 56. Gelificación y formación de una capa de gel de Na-Alg sobre la superficie de la capa activa del elemento de membrana de OI [elaboración propia].	188
Figura 57. Evolución de la conductividad de permeado en el ensayo de 100 mg/L Na-Alg. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión de operación: 48 bar, pH 8.....	189
Figura 58. Curva de filtración t/v frente a V . Presión aplicada: 2,1 bar. Agua de alimentación: soluciones con concentraciones de partículas coloidales de Na-Alg de 100 mg/L y 300 mg/L.....	190
Figura 59. Datos experimentales del incremento de la resistencia en función del volumen de permeado: (a) incluyendo los efectos de la CEOP y (b) sin incluir los efectos de la CEOP. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.....	191
Figura 60. Potencial de ensuciamiento en función de la concentración de alginato de sodio.....	193
Figura 61. Resultados de los potenciales de ensuciamiento k_{ef} y k_{ef}^* comparando el tipo y concentración del agente ensuciante.	195
Figura 62. Datos experimentales del flujo de permeado en función del tiempo antes y después de la adición de la mezcla Na-Alg – SiO ₂ . Condiciones de operación: STD agua de alimentación ~32000 mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.....	204
Figura 63. Evolución temporal del flujo de permeado antes y después de la adición de la mezcla Na-Alg – SiO ₂ : (a) 50%-50%, (b) 75%-25% y (c) 25%-75%. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.	206

Figura 64. Comparativa del flujo de permeado normalizado durante el ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico de forma aislada y mezcla Na-Alg –SiO ₂ . Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.	207
Figura 65. Análisis de la reducción de flujo de permeado en la combinación de agentes ensuciantes. Combinación 1: 50-50% Na-Alg – SiO ₂ , combinación 2: 75-25% Na-Alg – SiO ₂ , combinación 3: 25-75% Na-Alg – SiO ₂	208
Figura 66. Formación de una torta mixta de Na-Alg–SiO ₂ sobre la superficie de la capa activa del elemento de membrana de OI [Elaboración propia].	210
Figura 67. Curva de filtración t/v frente a V. Presión aplicada: 2,1 bar. Agua de alimentación: (a) 50-50% Na-Alg – SiO ₂ (b) 75-25% Na-Alg – SiO ₂ y (c) 25- 75% Na-Alg – SiO ₂	214
Figura 68. Datos experimentales del incremento de la resistencia en función del volumen de permeado: (a) sin incluir los efectos de la CEOP y (b) incluyendo los efectos de la CEOP. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.	216
Figura 69. Comparativa del potencial de ensuciamiento, k_{ef} y k_{f^*} en función de la concentración de la mezcla de agentes ensuciantes. Combinación 1: 50-50% Na-Alg – SiO ₂ , combinación 2: 75-25% Na-Alg – SiO ₂ , combinación 3: 25-75% Na-Alg – SiO ₂	217
Figura 70. Comparativa del potencial de ensuciamiento k_{f^*} en función de la concentración de la mezcla de agentes ensuciantes. Combinación 1: 50-50% Na-Alg – SiO ₂ , combinación 2: 75-25% Na-Alg – SiO ₂ , combinación 3: 25-75% Na-Alg – SiO ₂	218

Lista de tablas

Tabla 1. Síntomas y ubicación principal para los tipos de ensuciamiento adaptado de [59-60].	23
Tabla 2. Secuencia de formación del bioensuciamiento	34
Tabla 3. Materia coloidal en aguas naturales [132]	43
Tabla 4. Sumario de varios métodos, índices y parámetros empleados en la evaluación del ensuciamiento [Elaboración propia]	63
Tabla 5. Análisis químico del agua de mar en la región [173].	79
Tabla 6. Reactivos empleados en la caracterización estructural y química de elementos de membrana [Elaboración propia]	81
Tabla 7. Fases de la metodología del estudio de la caracterización estructural y química de elementos de membranas de OI [Elaboración propia].	82
Tabla 8. Características de las membranas FilmTec™ SW30HR-380 [174].	83
Tabla 9. Metodología empleada en la preparación de las muestras utilizadas en la autopsia de los elementos de membrana [Elaboración propia]	85
Tabla 10. Parámetros cromatográficos para el análisis de los cationes y aniones [Elaboración propia]	91
Tabla 11. Especificaciones de la membrana SW30-2521 Filmtec [175].	100
Tabla 12. Reactivos empleados en los ensayos de ensuciamiento forzado [Elaboración propia].	101
Tabla 13. Fases de la metodología desarrollada en los estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal [Elaboración propia].	102
Tabla 14. Pautas para el diseño de elementos Filmtec en pequeñas aplicaciones de agua de mar [176].	105
Tabla 15. Valores de los iones ajustados [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]	107
Tabla 16. Visión general del registro de datos en cada ensayo [Elaboración propia].	113
Tabla 17. Combinaciones de ensayos [Elaboración propia].	116
Tabla 18. Características físico-químicas del agua de mar empleada en los ensayos [Elaboración propia].	118

Tabla 19. Limpiezas químicas efectuadas en función del tipo de agente ensuciante [Elaboración propia].	122
Tabla 20. Planificación en horas de los ensayos.	133
Tabla 21. Componentes de la membrana virgen y de la capa de ensuciamiento depositada en las muestras 1 y 2 obtenidos por análisis semi-cuantitativo XRF [Elaboración propia].	146
Tabla 22. Resultados del análisis químico de la membrana virgen y los depósitos por ICP-OES y AAS de muestras aleatorias después de la extracción con HCl 1:1 [Elaboración propia].	151
Tabla 23. Resultados del análisis de cromatografía iónica después de la extracción con agua desionizada de muestras aleatorias de las membranas sucias [Elaboración propia].	151
Tabla 24. Cuadro resumen de las técnicas utilizadas para la caracterización estructural y química de las membranas de OI afectadas por el ensuciamiento [Elaboración propia].	155
Tabla 25. Reducción de flujo de permeado debido al ensuciamiento por sílice coloidal y recuperación de flujo después de la limpieza química.	169
Tabla 26. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos con sílice coloidal (después de la adición del agente ensuciante).	175
Tabla 27. Potencial de ensuciamiento medido mediante k_f y k_f^* debido al ensuciamiento de la membrana por sílice coloidal.	180
Tabla 28. Reducción de flujo de permeado debido al ensuciamiento por alginato de sodio y recuperación de flujo después de la limpieza química.	184
Tabla 29. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos con alginato de sodio (después de la adición del agente ensuciante).	189
Tabla 30. Potencial de ensuciamiento mediante la medida de k_f y k_f^* debido al ensuciamiento de la membrana por alginato de sodio.	192
Tabla 31. Reducción de flujo de permeado debido al ensuciamiento por la adición de mezclas Na-Alg-SiO ₂ y recuperación de flujo después de la limpieza química.	204
Tabla 32. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos de ensuciamiento combinado (después de la adición de la mezcla Na-Alg – SiO ₂).	212
Tabla 33. Potencial de ensuciamiento debido al ensuciamiento de la membrana por combinación de agentes ensuciantes.	217

Capítulo 1. Introducción y objetivos

Capítulo 1. Introducción y objetivos

Índice

1.1. Introducción	3
1.2. Objetivos de la tesis doctoral	7
1.3. Estructura de la Tesis Doctoral	9

1.1. Introducción

La búsqueda de agua dulce es un problema tan antiguo como la civilización. A través de los siglos, las ciudades han prosperado donde el suministro de agua era abundante y se derrumbaba frente a la sequía. Sorprendentemente, a pesar del progreso tecnológico que caracteriza la era moderna y el hecho de que la mayor parte de la superficie terrestre está cubierta por océanos, la disponibilidad de recursos naturales de agua dulce como son los ríos y las aguas subterráneas son limitados y están siendo cada vez más empobrecida a un ritmo alarmante en muchos lugares.

Según la Organización Mundial de la Salud, 1 billón de personas no tienen acceso a agua limpia y potable y un análisis del Instituto Mundial de Recursos añade que, 2,3 billones de personas, el 41% de la población de la Tierra, vive en áreas con estrés hídrico, una cifra que se espera subir a 3,5 billones en 2025 [2]. Para empeorar aún más las cosas, la población mundial aumenta en 80 millones al año, y con ella la demanda de nuevas fuentes de agua dulce.

Esta proyección pone de manifiesto la situación de estrés hídrico permanente, causado por un desequilibrio entre la disponibilidad del recurso y la demanda de agua para diferentes usos. Constituye, por tanto, un problema de gestión de primer orden y que pretende abordarse mediante una estrategia basada en la gestión de la demanda, la desalinización y la reutilización de aguas.

Estas inquietudes han hecho de la desalinización (proceso físico de separación de sales y sólidos suspendidos tanto de aguas salobres como de mar [3]) una alternativa de rápido

crecimiento y una de las piedras angulares en la que descansa la planificación hídrica sobre todo en determinadas zonas con estrés hídrico como es el caso de Canarias [4].

Inicialmente, las tecnologías de desalinización más extendidas fueron las basadas en procesos térmicos, como son la evaporación súbita multietapa (MSF), la evaporación múltiple efecto (MED) y la compresión de vapor (CV). Países como Arabia pueden permitirse el lujo de operar hoy en día con este tipo de instalaciones pero en la mayoría de otros países el coste de operación es demasiado alto, incluso antes de que el precio del petróleo aumentara considerablemente. Sin embargo, el gran desarrollo de las tecnologías de membrana, desde su aparición en los años 70, ha provocado que éstas se impongan ampliamente en el actual mercado de la desalinización.

De las tecnologías de desalinización más exitosas comercialmente cabe destacar la desalinización mediante la tecnología de membranas de ósmosis inversa, en adelante OI. La tecnología de membranas de OI se ha desarrollado en los últimos 40 años a un 44% de la cuota de capacidad de producción de desalinización en el mundo con una participación del 80% en el número total de plantas desalinizadoras instaladas [3]. Así, hoy en día, ha superado por completo las tecnologías convencionales basadas en procesos térmicos y se sitúa como tecnología líder de desalinización.

El interés comercial de la OI ha aumentado debido a la mejora continua del proceso que a su vez conduce a la reducción de los costes de producción. Estos avances incluyen el desarrollo de nuevos materiales empleados en las membranas, el diseño de los módulos, el diseño del proceso, los pretratamientos, los sistemas de recuperación de energía o la reducción del consumo energético [5].

Existe una extensa variedad de investigaciones e información general sobre la desalinización por OI en diferentes ramas de la ciencia. Recientes estudios ponen en relieve el estado actual de la técnica y el gran avance en la implantación de la tecnología de desalinización por OI [3,6].

A pesar de las mejoras y los avances en el conocimiento de la desalinización, uno de los caballos de batalla de cara a la optimización de los procesos de membrana en general, y en particular de la OI, es el ensuciamiento de las membranas, comúnmente expresado por el término de *fouling* en su terminología inglesa.

1.1. Introducción

El análisis precedente revela que la viabilidad económica de OI está limitada por tres factores asociados al uso de las membranas: (i) la capacidad de garantizar un flujo máximo de permeado a través de las membranas, al tiempo que el rechazo de soluto es máximo, (ii) la frecuencia de las limpiezas y (iii) la vida útil de los elementos de membranas [7-11]. Y es que indefectiblemente, el ensuciamiento de las membranas está registrado como un obstáculo frecuente en la mayoría de las instalaciones de OI, sobre todo cuando el agua de alimentación se extrae de una toma abierta [12] y es reconocido como el principal problema en la aplicación de las tecnologías de membranas [13-21].

Por ende, las membranas de OI desempeñan un papel importante tanto en la desalinización de agua de mar o de agua salobre como en la regeneración de aguas residuales y otras aplicaciones industriales y pueden ser consideradas como el corazón de la planta.

El inevitable ensuciamiento de las membranas debido principalmente a la formación indeseable de depósitos de los componentes rechazados por las membranas, produce un efecto negativo sobre el rendimiento del sistema (reducción del flujo tras-membrana y aumento del paso de sales [22]) que requiere costes de pre-tratamiento, elevadas presiones de operación, y frecuentes limpiezas químicas que dañan las membranas, degradan la calidad del permeado, acelera la reposición de las membranas, incrementando los costes del agua producida y el consumo energético [21, 23-25]. Los costes de operación aumentan porque el flujo de permeado disminuye y periódicas limpiezas químicas son requeridas, las cuales demandan mano de obra adicional, productos químicos, y en consecuencia, la vida de las membranas se ve reducida [26, 27].

En casos extremos, el ensuciamiento incontrolado puede causar un fallo completo en la totalidad de la planta de OI. Incluso en los casos en que el ensuciamiento puede ser efectivamente controlado, el coste asociado con la mitigación y prevención del ensuciamiento, como son los adecuados pre-tratamientos y las limpiezas químicas de las membranas, representa una parte sustancial del coste total de un proceso de OI [28, 29]. Cuando el flujo de permeado es afectado de forma sensible, la membrana es también gravemente perjudicada de tal forma que la restauración de la permeabilidad original puede llegar a ser imposible [19].

Por lo expuesto, uno de los retos más importantes es entender los factores involucrados en el ensuciamiento de las membranas y la subsiguiente reducción del flujo de permeado que está inevitablemente asociado a los procesos de membranas. Un gran esfuerzo e

investigaciones se han dedicado en este campo en los últimos 30 años y aunque la tecnología de desalinización mediante membranas de OI está siendo ampliamente estudiada, aún queda mucho por hacer e investigar en el ámbito del ensuciamiento de las membranas.

La mayoría de estas investigaciones están centradas en evaluar las características del proceso siendo menos los estudios realizados en los que se aborde de forma directa cómo se produce el ensuciamiento. Asimismo, la mayoría de los estudios de los mecanismos del ensuciamiento en membranas de OI se han centrado en un tipo de agente ensuciante o *foulant* (en su terminología inglesa) de forma aislada, a escala de laboratorio y además, las investigaciones no se han probado extensivamente en la desalinización de agua de mar. Sin embargo, es muy importante entender los efectos de las interacciones entre los diversos tipos *foulant* sobre los mecanismos de ensuciamiento. Entender la importancia relativa y los efectos interactivos de diversos tipos de ensuciamiento es un paso importante hacia el control del ensuciamiento. Esta es un área, por ejemplo, donde se requiere una mayor investigación.

Igualmente, no existe una teoría completa para predecir cuantitativamente los efectos del ensuciamiento, aunque se han desarrollado importantes avances en los últimos años para identificar los parámetros importantes que determinan el comportamiento del ensuciamiento.

La tarea de desarrollar herramientas de predicción fiable del ensuciamiento es extremadamente importante para la industria de la desalinización y debe ser visto como una cuestión que requiere una estrecha colaboración entre los investigadores por un lado y los diseñadores de plantas, operadores y fabricantes equipos por otro.

La comprensión de los mecanismos de ensuciamiento proporcionará un mejor conocimiento de estrategias más eficaces para prevenir y combatir el ensuciamiento, lo que además de prolongar la vida de las membranas, provocaría una mejora de la rentabilidad del proceso. Esto ayudará, sin duda, a la mejora del diseño de membranas más resistentes al ensuciamiento, a la selección de pretratamientos y condiciones de operación más asertivas, reduciendo el coste de la desalinización.

Por lo expuesto, la presente tesis doctoral tiene su origen y motivación en la contribución del conocimiento de determinados aspectos relacionados con la caracterización y evaluación del ensuciamiento en membranas de OI.

1.2. **Objetivos de la tesis doctoral**

En esta sección se describen los objetivos de la presente tesis doctoral. Si bien, estos objetivos surgen de los aspectos tratados en la revisión bibliográfica desarrollada en el capítulo 2 y de los aspectos generales de este capítulo de introducción, se ha considerado la inclusión de los mismos en este capítulo con objeto de proporcionar una mejor comprensión del documento.

En esta tesis se ha establecido un objetivo general y para el desarrollo de este objetivo general, se han planteado una serie de objetivos específicos implicados o relacionados con dicho objetivo general y que se indican a continuación.

Objetivo general:

Profundizar y contribuir en el conocimiento de los mecanismos, la caracterización y la cuantificación de los fenómenos que desencadenan el ensuciamiento en membranas de OI de arrollamiento en espiral en la desalinización de agua de mar.

Objetivos específicos:

Objetivo 1: Estudio y conocimiento de las distintas técnicas de caracterización estructural, superficial y química aplicables a la determinación de agentes ensuciantes simultáneos en membranas comerciales de OI. En concreto se tratará de determinar los agentes ensuciantes dominantes que intervienen en los mecanismos de ensuciamiento en membranas de OI empleadas durante largos periodos de tiempo en la desalinización de agua de mar a gran escala, mediante su autopsia y su comparación con una membrana virgen de las mismas características.

Objetivo 2: Analizar las potencialidades de cada una de las técnicas y métodos empleados en la caracterización estructural, superficial y química del ensuciamiento mediante ensayos destructivos de autopsias.

Objetivo 3: Interpretar y caracterizar los mecanismos de ensuciamiento de partículas coloidales de tipo orgánico e inorgánico de forma aislada en membranas de OI de arrollamiento en espiral y en el caso específico de agua de mar. Para ello se forzará el

ensuciamiento de estos dos tipos de agentes ensuciantes en condiciones similares a las de una planta real de OI.

Objetivo 4: Interpretar y caracterizar los mecanismos de ensuciamiento en la combinación de agentes ensuciantes simultáneos de tipo coloidal orgánico-inorgánico. Se pretende probar, así mismo, la sinergia exacerbada entre ambos agentes ensuciantes. El ensuciamiento también será forzado en las mismas condiciones de operación que en el caso del estudio del ensuciamiento con cada agente ensuciante de forma aislada.

Objetivo 5: Paralelamente a los objetivos 3 y 4 se pretende aplicar y examinar parámetros de evaluación del potencial de ensuciamiento coloidal en su aplicación en el caso específico de membranas de arrollamiento en espiral y particularizado en la desalinización de agua de mar.

Objetivo 6: Indicar posibles mejoras de los procedimientos de evaluación del potencial de ensuciamiento en los procesos de desalinización a elevadas salinidades.

Para la consecución de estos objetivos específicos, se ha establecido un plan de trabajo estructurado en siete capítulos. En cada capítulo se presenta una breve introducción en la que se define el objetivo más concreto que se pretende abordar. Estos objetivos se desarrollan y se relacionan con los capítulos según se resume en la Figura 1.

1.3. Estructura de la tesis doctoral

1.3. Estructura de la tesis doctoral

La Figura 1 representa el enfoque conceptual usado por el autor para estructurar y ordenar todas las ideas y conceptos anteriormente especificados.

Tanto el objetivo principal del trabajo como los estudios realizados para alcanzarlo están interrelacionados, mostrándose en la Figura 1 como ayuda para su comprensión.

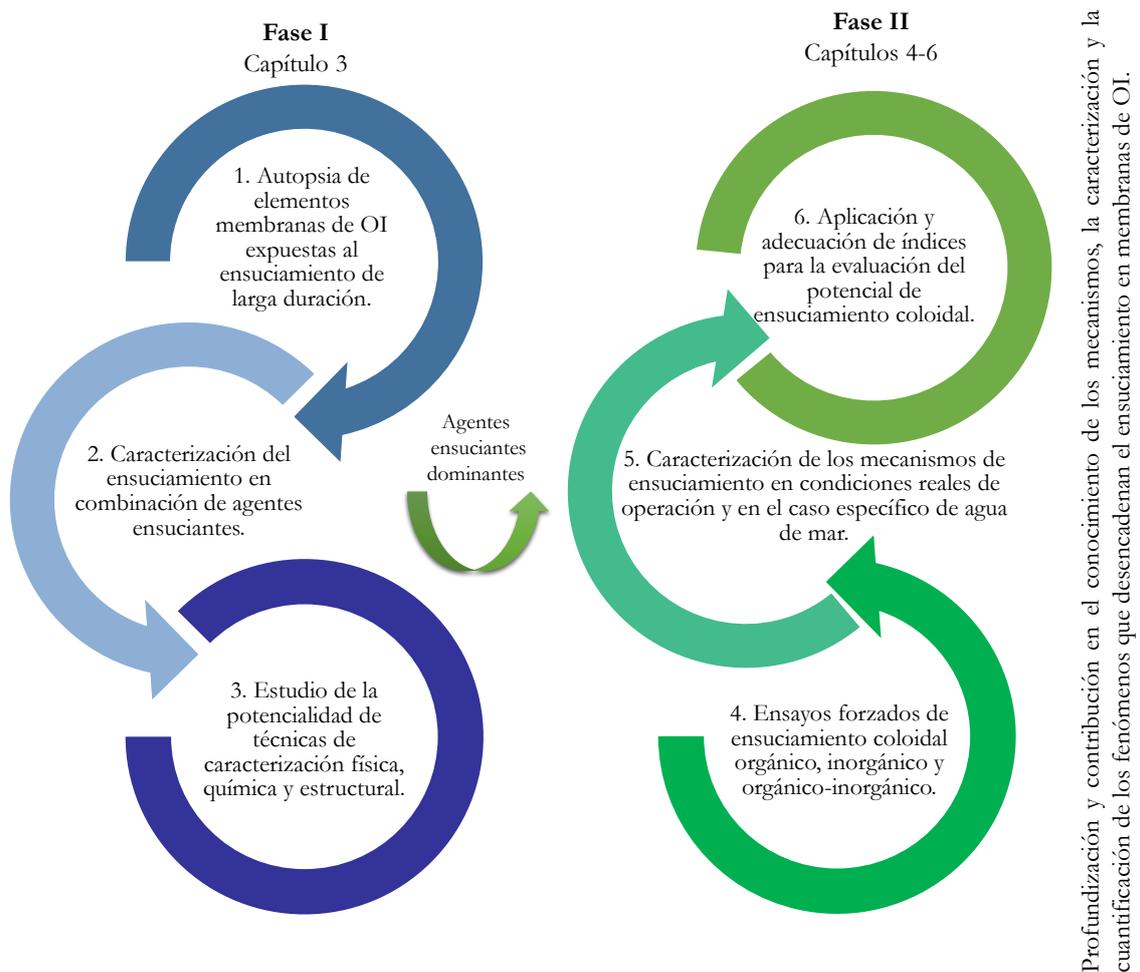


Figura 1. Enfoque de la tesis doctoral [Elaboración propia]

El desarrollo de la presente tesis doctoral se ha estructurado en 7 capítulos que se describen a continuación brevemente.

Capítulo 1. Introducción genérica justificativa que incluye los objetivos y la estructura de la tesis doctoral.

Capítulo 2. En este capítulo se desarrolla la revisión bibliográfica donde se comentan y describen los conceptos teóricos generales y también específicos sobre el ensuciamiento de las membranas en general, con un enfoque particular en la OI. Se analizan las causas involucradas en este fenómeno, los parámetros condicionantes y las formas de caracterizar y evaluar el ensuciamiento que se han considerado de interés y relevancia en el desarrollo de esta tesis. Tras esta revisión pormenorizada de la investigación bibliográfica se establece la frontera del conocimiento.

Capítulo 3. En este capítulo se describen los materiales y métodos empleados en las diferentes fases de trabajo de esta tesis. Así, en este capítulo se recoge los materiales y métodos de un extenso número de técnicas de caracterización o al menos las más importantes y utilizadas en la caracterización química y estructural de membranas, necesaria para la consecución de los objetivos del capítulo 4. También se aborda la descripción de los dispositivos experimentales empleados, así como los protocolos de medida seguidos, junto con los programas de datos usados.

En este capítulo también se recoge los materiales y métodos empleados para el estudio de los mecanismos de ensuciamiento y su evaluación mediante diversos, parámetros e índices de ensuciamiento necesarios para la consecución de los objetivos de los capítulos 5 y 6. Se aborda la descripción técnica de los procesos, el trabajo experimental en planta, los protocolos de medida seguido, etc.

Capítulo 4. En este capítulo de la tesis doctoral se muestran y se detallan los resultados obtenidos en la caracterización estructural, superficial y química aplicables a la determinación de agentes ensuciantes simultáneos en elementos de membranas comerciales de OI empleados durante largos periodos de tiempo. Paralelamente se lleva a cabo la caracterización de un elemento de membrana virgen idéntico con el fin de ahondar en las características físico-químicas de membranas comerciales, dada la escasa información aportada por los fabricantes acerca de la composición físico-química de las mismas. Además, en esta parte de la tesis doctoral también se analiza las potencialidades de cada una de las técnicas y métodos empleados en la caracterización del ensuciamiento. Los elementos de membrana investigados se tomaron de una planta desalinizadora de agua de mar a gran escala después de 4 años en funcionamiento. La elección de los mismos está basada en su reconocida aplicación en plantas desalinizadoras de agua de mar.

1.3. Estructura de la tesis doctoral

Al final de este capítulo aparecen resumidas las conclusiones parciales más importantes relacionadas con la autopsia de los elementos de membranas investigados.

Capítulo 5. A partir del conocimiento de los agentes ensuciantes dominantes en una planta desalinizadora de agua mar a gran escala, en este capítulo de la tesis doctoral, se aborda la caracterización y la evaluación de los mecanismos de ensuciamiento coloidal de naturaleza inorgánica y orgánica con modelos de agentes ensuciantes que se ajustan a los resultados encontrados en el capítulo anterior.

En concreto se ha forzado el ensuciamiento con sílice coloidal y alginato de sodio, en concentraciones crecientes, como modelos de agentes ensuciantes de tipo inorgánico y orgánico, respectivamente. Así, se ha procurado disponer de datos fiables sobre el ensuciamiento en elementos de membranas de OI en condiciones de operación similares a las existentes en una planta desalinizadora de tamaño industrial. Para ello los ensayos se realizaron en una planta piloto con un elemento de membrana de OI de arrollamiento en espiral y utilizado como corriente de alimentación un agua de mar sintética.

Así mismo, en este capítulo, se aplican procedimientos, parámetros e índices empleados en la evaluación de la calidad del agua, para predecir directamente o indirectamente el potencial de ensuciamiento de las aguas de alimentación que presentan estos agentes ensuciantes. También se evaluará su adecuación en el caso específico de membranas de arrollamiento en espiral y enfocado especialmente a agua de mar.

Tras la exposición de los resultados de los ensayos, aparecen recogidas las conclusiones parciales más importantes relacionadas con el comportamiento del elemento de membrana.

Capítulo 6. Este capítulo contempla la caracterización de la influencia de la combinación de agentes ensuciantes simultáneos de tipo orgánico-inorgánico, ensayados en el capítulo 5, a diferentes concentraciones. Se pretende probar, así mismo, la sinergia exacerbada entre ambos agentes ensuciantes. Paralelamente a la caracterización, se evalúa el potencial de ensuciamiento según los procedimientos, parámetros e índices empleados en el capítulo 5.

Tras la exposición de los resultados de los ensayos, aparecen recogidas las conclusiones parciales más importantes relacionadas con el comportamiento que, la combinación de agentes ensuciantes, tiene sobre el ensuciamiento del elemento de membrana.

Capítulo 7. Finalmente en este capítulo se recoge las principales conclusiones finales extraídas de los capítulos anteriores y que no es más que el compendio de conclusiones que se han obtenido de cada uno de los capítulos mencionados anteriormente. También incluye las líneas futuras de trabajo.

Finalmente se presenta una amplia bibliografía que permite ampliar o concretar los aspectos expuestos.

Capítulo 2. Revisión bibliográfica

Índice

2.1. Introducción	15
2.2. Metodología y fuentes de información	15
2.3. Teoría general del ensuciamiento de membranas	17
2.4. Mecanismos de ensuciamiento	24
2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa	31
2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento	51
2.7. Conclusiones: Fronteras del conocimiento	72

2.1. Introducción

El objetivo fundamental de este capítulo es establecer la frontera del conocimiento de la situación actual de la investigación del fenómeno del ensuciamiento en los sistemas de membrana, en general, y en particular de la OI, de los mecanismos de formación del ensuciamiento, de las técnicas y métodos para su cuantificación, de los métodos actuales de predicción, y de los métodos de control preventivos y de mitigación conocidos hasta la fecha.

Además, el desarrollo de esta revisión tiene también como objetivo específico, asegurar que los conocimientos y las metodologías empleadas en la presente tesis doctoral cumplen con la validez y actualidad científica.

2.2. Metodología y fuentes de información

Para llevar a cabo esta revisión se han seguido los criterios que se exponen a continuación:

1. La temática seleccionada fue el ensuciamiento de membranas en general, centrandó la información en membranas de OI.
2. Se extrae información de libros, tesis y revistas científicas. El buscador principal utilizado ha sido Faro Digital y *Science Direct*, de acceso libre desde la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

También se han empleado otros depósitos científicos de libre acceso como tesis doctorales en Red (TDR) y *Open Access Theses and Dissertations*.

3. Se realiza una búsqueda general de *Reviews* y artículos para seleccionar aquellos que coinciden con la temática de interés.

4. Entre el total de los casi 9700 resultados encontrados hasta el año 2014 en revistas científicas (ver Figura 2), se hace especial hincapié en la búsqueda de artículos científicos publicados principalmente en *Desalination* con un índice de impacto en el 2012 de 3,041 y una media de 2006-2011 de 2,751 y en *Journal of Membrane Science*, con un índice de impacto en el 2012 de 4,093 y una media de 2006-2011 de 4,357.

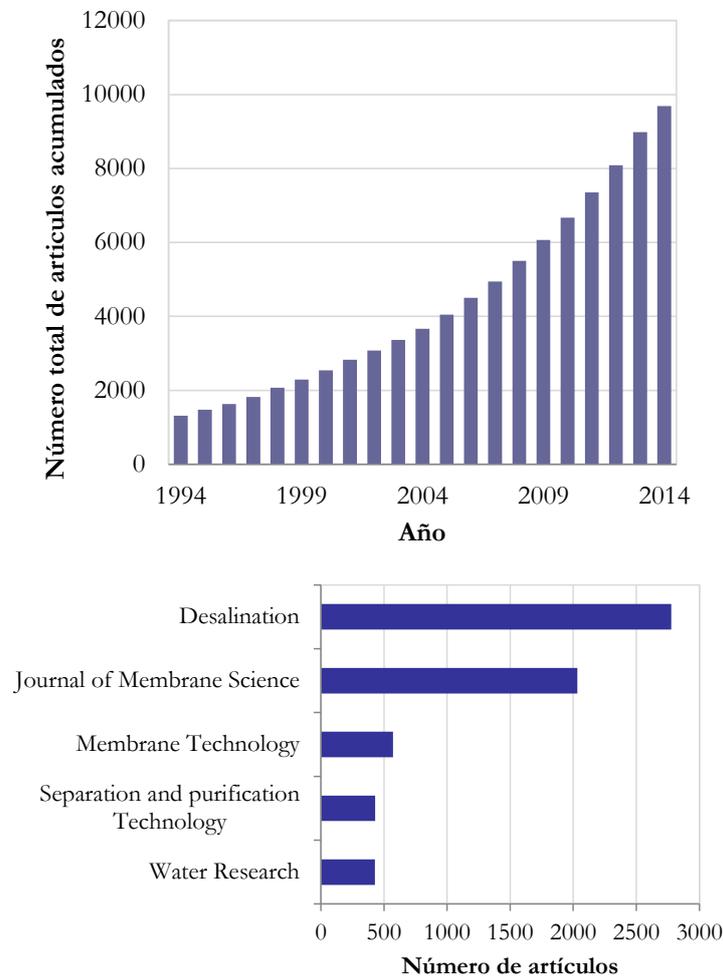


Figura 2. Número total de artículos acumulados hasta el año 2014 relacionados con el ensuciamiento de membranas de OI y su distribución en diferentes revistas [Datos extraídos de ScienceDirect].

2.3. Teoría general del ensuciamiento de membranas

5. A través de los artículos seleccionados, se intenta recopilar la máxima información acerca de autopsias de membrana y de ensayos de ensuciamiento durante los últimos años, con objeto de identificar las investigaciones más recientes. Respecto a los artículos anteriores al 2008 se considerará aquellos que han sido previamente citados al menos 10 veces.

2.3. Teoría general del ensuciamiento de membranas

2.3.1. El fenómeno del ensuciamiento

Basándonos en la terminología introducida por la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), ensuciamiento o *fouling* (en su terminología inglesa) es: “el proceso resultante de la pérdida del rendimiento de una membrana debido a la deposición de sustancias disueltas sobre su superficie externa y/o en sus poros” [30].

A menudo, el término *fouling* se utiliza indistintamente en referencia a cualquier fenómeno que se traduzca en una reducción de la tasa del flujo de permeado [31, 32]. Además, el ensuciamiento es común en todos los sistemas de membranas [33]. Sin embargo, dependiendo de la naturaleza del agente ensuciante o *foulant* la clasificación más común del ensuciamiento se basa en cuatro categorías principales: biológica, orgánica, inorgánica y materia/partículas coloidales [34-39], aunque dependiendo del estudio, como se verá más adelante, se pueden llegar a establecer otras categorías.

- **Ensuciamiento inorgánico/incrustación o *scaling***: La principal causa del ensuciamiento es por supersaturación. Cuando se excede a la solubilidad de una sal, esta precipita y forma una incrustación, produciendo cristales sólidos directamente en la superficie de la membrana. Una vez se forman zonas activas en la superficie de la membrana, se originan núcleos de precipitación que hacen que la precipitación sea incluso mayor [40].

- **Ensuciamiento orgánico**: Las sustancias orgánicas de alto peso molecular y cadenas lineales como los ácidos húmicos y fúlvicos, son agentes ensuciantes comunes en el tratamiento de aguas superficiales. Estos ensuciamientos orgánicos suelen cegar secciones de la membrana y el agua no puede permear. Por otro lado, los compuestos orgánicos proporcionan nutrientes que mantienen las poblaciones microbianas.

- **Ensuciamiento coloidal o por materia particulada:** La deposición de materia coloidal en la superficie de las membranas es una consecuencia de un pretratamiento deficiente. La naturaleza más común de estos coloides son los aluminosilicatos (arcilla), que son subproductos de rocas erosionadas y se encuentran presentes en las aguas de todo el mundo [41]. También se pueden encontrar otros componentes, como la sílice coloidal.

- **Ensuciamiento biológico o *biofouling*:** Una biopelícula se describe como un agregado bacteriano unido a una superficie, la estructura de la biopelícula incluye una matriz de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) producidas por bacterias. Estas EPS están compuestas por polisacáridos, proteínas y ácidos nucleicos que juegan un papel fundamental en la formación de la biopelícula y su comportamiento, alteración de la porosidad, densidad, contenido en agua, carga y propiedades de sorción [42]. El bioensuciamiento es considerado como uno de los principales componentes del ensuciamiento, el más difícil de controlar y el más común en los sistemas de OI [43, 44].

- **Metales:** Los elementos como hierro y manganeso pueden oxidarse desde una forma soluble a una forma insoluble y precipitar en la membrana. Aunque podrían incluirse en la categoría de ensuciamiento inorgánico, su origen está más relacionado con problemas prácticos de operación [45]. El hierro y el aluminio pueden ser un problema cuando se utilizan coagulantes basados en estos metales para el pretratamiento del agua. Tanto el cloruro férrico y el aluminio se sobredosifican y pueden dar lugar a post-precipitaciones y ensuciar la membrana como un sólido en suspensión.

Si bien la mayoría de las investigaciones están centradas en el estudio de una sola categoría de agente ensuciante o mecanismo de ensuciamiento, en las aplicaciones a escala industrial, los diferentes tipos de agentes ensuciantes pueden darse simultáneamente.

En la Figura 3 se representa gráficamente el grado de aparición de los distintos tipos de agentes ensuciantes identificados en más de 500 autopsias de membranas de OI realizadas por Genesys Internacional. Según los estudios realizados por *N. Peña* et al., la mayor parte del ensuciamiento de las membranas es causa del bioensuciamiento, seguido de partículas coloidales, incrustaciones y metales [45].

2.3. Teoría general del ensuciamiento de membranas

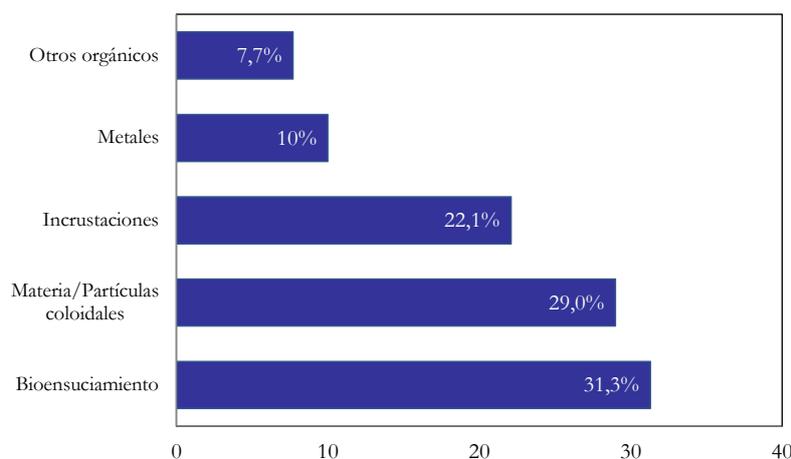


Figura 3. Grado de aparición de los diferentes tipos de agentes ensuciantes en plantas desalinizadoras de OI adaptado de [45].

Atendiendo a otra clasificación del ensuciamiento dada por *Fritzman et al.* [6] y la referencia que en este se cita, existen cuatro grandes categorías en la que los agentes ensuciantes pueden ser clasificados:

1. Agentes ensuciantes químicos que causan incrustaciones;
2. Agentes ensuciantes físicos o materia particulada, que está relacionada con la deposición de partículas en la superficie de la membrana;
3. Agentes ensuciantes biológicos que pueden deteriorar la membrana o formar una biopelícula que inhibe el flujo a través de la membrana, y
4. Agentes ensuciantes orgánicos que puede interactuar con la membrana.

Otra subcategoría en la que el ensuciamiento puede ser definido es atendiendo al origen del proceso en la que las membranas pueden ser ensuciadas. Según *Barger y Carnaban* [22] y las referencias que en este se citan, se incluye como procesos:

1. Deposición de partículas coloidales existentes en el agua de alimentación;
2. Precipitación de sales orgánicas o inorgánicas poco solubles cerca de la superficie de la membrana;
3. Acumulación y/o deposición de crecimiento biológico en el sistema en la membrana;

4. Reacción química o física de algún componente del agua de la alimentación con la superficie de la membrana;
5. Floculación de componentes orgánicos e inorgánicos para formar grandes polímeros insolubles que se depositan en la membrana.

Así mismo, el ensuciamiento puede ser clasificado en tres categorías atendiendo a la permeabilidad [46]:

1. Ensuciamiento reversible, refiriéndose al ensuciamiento que es eliminado por procesos físicos;
2. Ensuciamiento irreversible, cuando solo puede ser eliminado a través de una limpieza química. En el caso de la OI se genera una capa de ensuciamiento compacta, densa y fuertemente unida siendo difícil de eliminar por procesos físicos, y
3. Ensuciamiento irrecuperable, cuando el ensuciamiento es permanente y no puede ser eliminado por ningún proceso de limpieza. Suele corresponder a largos periodos de operación.

Una visión general sobre el fenómeno de ensuciamiento en los sistemas de membrana OI se puede encontrar en un interesante artículo de *Goosen et al.* [47]. En éste se resumen los fenómenos de ensuciamiento tanto en los sistemas de OI como en los de ultrafiltración (UF). Así, establece una serie de recomendaciones específicas sobre cómo los científicos, ingenieros y personal técnico pueden ayudar a mejorar el rendimiento de estos sistemas a través de la investigación fundamental y aplicada.

De las investigaciones revisadas, muchos de los resultados parecen indicar que casi todos los componentes de la alimentación ensuciarán los elementos de membranas en cierta medida. Por desgracia, los mecanismos de ensuciamiento son diferentes en función de las distintas combinaciones de agentes ensuciantes inmersos en el agua de alimentación a tratar y del tipo de membrana empleada [22]. Así mismo, la naturaleza y el alcance del ensuciamiento de la membrana está fuertemente influenciado por la naturaleza química de la membrana y las interacciones soluto-soluto y soluto-membrana (parámetros clave para entender el fenómeno del ensuciamiento) [22, 48]. Además de estas interacciones, el grado de ensuciamiento de la membrana también se ve influenciado por la composición del agua de alimentación y los parámetros de operación del proceso. En definitiva, el ratio de ensuciamiento depende de muchos parámetros relacionados entre sí y, aunque en

2.3. Teoría general del ensuciamiento de membranas

determinadas circunstancias es posible retrasar su aparición y reducir su efecto es poco probable que el ensuciamiento de las membranas se elimine por completo [49].

Los principales síntomas que se observan en el estudio del ensuciamiento son:

1. Disminución del flujo de permeado;
2. Incremento en la presión de alimentación requerida para mantener el flujo de permeado deseado;
3. Aumento del diferencial de presión, por etapas y general;
4. Cambios en el rechazo normalizado de sales.

El fenómeno de la disminución del flujo de permeado debido al ensuciamiento ha sido y sigue siendo una de las áreas de mayor interés de estudio en el desarrollo de los procesos de separación por membranas. Es evidente que el conocimiento de los mecanismos a través de los cuales se produce el ensuciamiento ha experimentado un avance notable, y que el desarrollo de técnicas de prevención y mitigación de éste ha pasado de escala laboratorio a la implementación industrial. Sin embargo, a día de hoy, existe una urgente necesidad de una mayor o mejor comprensión de los mecanismos de ensuciamiento que pueden presentarse en los diferentes casos específicos con el fin de obtener una comprensión fundamental y proporcionar procedimientos más viables, limpiezas más rentables y procedimientos de restauración del rendimiento más eficaces.

Numerosas investigaciones se han realizado en todo el mundo con el objeto de reducir o mitigar los problemas del ensuciamiento. Otras se han realizado con el objeto de diagnosticar mediante autopsias, el ensuciamiento de las membranas con el objeto de proponer recomendaciones de actuación. Finalmente y en menor medida en las últimas dos o tres décadas se ha realizado un esfuerzo sustancial en la tarea de desarrollar herramientas de predicción del potencial de ensuciamiento de las aguas y la elaboración de membranas más resistentes al ensuciamiento.

En resumen, las tácticas para predecir y controlar ensuciamiento de la membrana se basan en uno o varios de estos métodos:

- 1 Pre-tratamiento del agua de alimentación;
2. Limpiezas periódicas de las membranas;
3. Mejora de las propiedades de las propiedades *antifouling* de las membranas;

4. Evaluación y optimización del funcionamiento del sistema (estrategias de operación);
5. El uso de modelos de predicción.

Debido a que cada tipo de agente ensuciante tiene sus propias características, ninguna característica en particular del diseño del sistema reducirá el potencial de ensuciamiento para todos los tipos de ensuciamiento. Sin embargo, en general, mantener la conversión del sistema a un nivel relativamente bajo ayudará a minimizar el ensuciamiento [50]. Obviamente, mientras más alto sea el porcentaje de agua de alimentación que es forzado a través de la membrana, mayor será el riesgo de que los materiales suspendidos o aquellos agentes ensuciantes que se hagan insolubles a mayores concentraciones ensucien la superficie de la membrana.

Otra cuestión a tener en cuenta es que mientras la distinción entre el ensuciamiento inorgánico, orgánico, coloidal o biológico es útil, es probable que las membranas de OI, en un sistema de operación típico, estén expuestas a todas las categorías de agentes ensuciantes o a una combinación de ellas.

Debido a esta naturaleza compleja del ensuciamiento, la mayoría de los estudios de los mecanismos del ensuciamiento en membranas de OI se han centrado en un tipo de *foulant* o agente ensuciante de forma aislada con el propósito de simplificar y a escala de laboratorio. Sin embargo, es muy importante entender los efectos de las interacciones entre los diversos tipos de *foulants* sobre los mecanismos de ensuciamiento. Entender la importancia relativa y los efectos interactivos de diversos tipos de ensuciamiento es un paso importante hacia el control del ensuciamiento. Como consecuencia, algunos investigadores han comenzado recientemente a examinar los procesos de ensuciamiento simultáneos causado por combinación de diferentes *foulants* [51-58]. Como es de esperar, el comportamiento por múltiples *foulants* difiere sustancialmente del comportamiento causado por un único *foulant*. Por ejemplo, *Li y Menachmen* [51] en un trabajo reciente han estudiado las interacciones entre agentes ensuciantes de tipo coloidal y de tipo orgánico en sistemas de NF. Los resultados sugieren considerables efectos sinérgicos, manifestados por una disminución del flujo significativamente mayor en la combinación de agentes ensuciantes que en el ensuciamiento de cada agente ensuciante de forma aislada. La mayoría de los estudios se han dedicado al análisis del ensuciamiento simultáneo por varios tipos de *foulants* en los sistemas de NF siendo menos los trabajos centrados en la OI.

2.3. Teoría general del ensuciamiento de membranas

2.3.2. Ubicación principal de los tipos específicos de ensuciamiento

Al revisar las principales causas del ensuciamiento en los sistemas de membranas y los mecanismos asociados es muy importante entender dónde tiene lugar el ensuciamiento con el fin de organizar el módulo y optimizar el proceso. Así, en la Tabla 1 se resume la ubicación principal del tipo de agente ensuciante tanto en sistemas de membrana de OI como de en los de NF.

Tabla 1. Síntomas y ubicación principal para los tipos de ensuciamiento adaptado de [59-60].

Tipo de ensuciante	Etapa más susceptible	Diferencia de presión	Flujo de permeado	Paso de sales
Incrustaciones	Últimas membranas de la última etapa	Aumenta	Disminuye	Aumenta
Óxidos metálicos	Primeras membranas de la primera etapa	Sin cambios o aumenta	Sin cambios o aumenta	Aumenta
Coloides	Primeras membranas de la primera etapa	Aumenta	Disminuye	Aumenta
Orgánico	Primeras membranas de la primera etapa	Sin cambios	Disminuye	Sin cambios
Ensuciamiento biológico (rápido)	Primeras membranas de la primera etapa	Sin cambios o aumenta	Disminuye	Sin cambios o aumenta
Ensuciamiento biológico (lento)	En todos los elementos de la instalación	Sin cambios o aumenta	Disminuye	Sin cambios o aumenta

Normalmente, se produce un mayor ensuciamiento en el primer elemento de la caja de presión donde las partículas se quedan atrapadas en la superficie o en el elemento final (último elemento de la caja de presión del mismo) donde la concentración de sales es muy elevada [33].

Por lo general, el ensuciamiento orgánico y el ensuciamiento debido a óxidos metálicos tiene lugar en la primera etapa en el elemento de cabecera, la deposición de coloides y

óxidos metálicos se depositan al principio del proceso ya que las fuerzas de arrastre son relativamente altas. Sin embargo, el ensuciamiento orgánico por lo general se produce en gran medida en el lado de la alimentación del módulo.

El bioensuciamiento (lento) se puede encontrar en todas las etapas mientras que el bioensuciamiento (rápido) se encuentra principalmente en el lado de la alimentación como resultado del apego de partículas y nutrientes [36]. En general, las incrustaciones inorgánicas y el ensuciamiento de naturaleza silíceo tienen lugar en el lado del rechazo de los elementos de membrana.

2.4. Mecanismos de ensuciamiento

Como hemos visto, en la literatura científica se ha caracterizado el ensuciamiento dependiendo principalmente de la naturaleza del agente ensuciante. No obstante, la formación de la capa de ensuciamiento es un proceso gradual, en el cual se conjugan fenómenos como la polarización por concentración, adsorción y precipitación de solutos. Los intentos de analizar estos mecanismos en los sistemas membranas han demostrado que los principales mecanismos de ensuciamiento son cinco [35, 47, 48, 61]:

1. En primer lugar el ensuciamiento reversible debido a la acumulación de materia retenida sobre la superficie de la membrana, dando lugar a una capa, que se suele llamar, de concentración-polarización;
2. También puede ocurrir que se presente obstrucción interna o constricción de los espacios intersticiales o de un capilar de los poros de la capa de separación de la membrana;
3. Adsorción de moléculas o partículas de los componentes de la alimentación;
4. Las partículas en suspensión y la materia coloidal rechazadas por la membrana pueden formar tortas compactas o *cake* (en su terminología inglesa) que introducen una barrera de resistencia adicional a la filtración;
5. Adhesión y crecimiento bacteriano en la superficie de la membrana generando una capa de gel.

En la Figura 4 se ilustra los diferentes mecanismos de ensuciamiento que tienen lugar en los sistemas de membrana.

2.4. Mecanismos de ensuciamiento

La disminución del flujo en el proceso de filtración por el fenómeno del ensuciamiento puede atribuirse a dos fenómenos principales: el incremento de resistencia en el interior de la propia membrana y la formación de una capa adicional de resistencia sobre la misma.

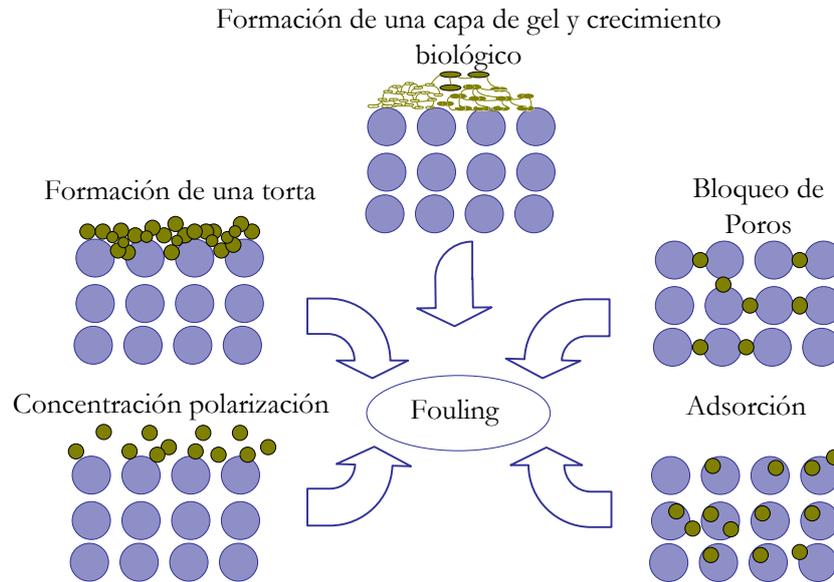


Figura 4. Mecanismos de ensuciamiento en los sistemas de membranas adaptado de [61].

El ensuciamiento producido por bloqueo o restricción de poros incrementa la resistencia de la membrana mientras que la formación de una torta crea una capa de resistencia adicional al paso de flujo. De esta forma, el bloqueo de poros y la formación de depósitos se pueden considerar como dos mecanismos esenciales del ensuciamiento [35]. Otros mecanismos, 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 [17, 35, 62, 63]. La gravedad de estos fenómenos depende de la naturaleza de las partículas, las condiciones de funcionamiento tales como el pH, la fuerza iónica, la presión, la concentración de los agentes ensuciantes inmersos en el agua de alimentación y la naturaleza física-química de la membrana.

El ensuciamiento interno de los poros en los procesos de membrana ocurre si el tamaño del agente ensuciante es más pequeño que los poros de la membrana. Cuando esto tiene

lugar el tamaño de poro se estrecha y el flujo de poro se reduce. Este ensuciamiento interno suele ser difícil de eliminar [31] y se debe principalmente a la absorción y/o adsorción de los componentes de la alimentación y la obstrucción de poros. Sin embargo, las membranas de OI no tienen poros distinguibles y se consideran esencialmente “no porosas” [3, 16, 40].

Por ello, en membranas de OI el ensuciamiento interno se corresponde con un cambio en la estructura de la membrana debido a la compactación física o la degradación química. Cada uno de ellos altera el transporte de solutos y del disolvente.

La compactación física ocurre cuando la membrana polimérica está sujeta a elevadas presiones hidráulicas necesarias para generar y mantener el flujo de producto de agua deseado. Los macro-huecos y los micro-huecos vacíos dentro de la estructura de la membrana pueden colapsarse cuando se exponen a presiones que exceden su módulo de elasticidad [64]. El ensuciamiento interno por la degradación de la membrana por cloro y la compactación física es en gran medida irreversible.

En vista a las consideraciones anteriores puede considerarse que el mecanismo fundamental de ensuciamiento para las membranas de OI es el ensuciamiento superficial.

2.4.1. El fenómeno de la polarización por concentración

Otro fenómeno que también puede provocar una disminución del flujo es el fenómeno de polarización por concentración, en su terminología inglesa *Concentration Polarization* (CP), representado en la Figura 5.

La polarización por concentración describe el perfil de la concentración de solutos en la fase líquida adyacente a la membrana, resultante del balance entre diferentes fenómenos de transporte.

La membrana de OI es permeable al disolvente e impermeable a los solutos presentes en la corriente de alimentación. Debido a ello, durante el proceso se van acumulando en la zona adyacente a la membrana los solutos rechazados por ésta, dándose un aumento gradual de la concentración de solutos en las cercanías de la superficie de la membrana, sin llegar a formar un depósito sobre la misma.

2.4. Mecanismos de ensuciamiento

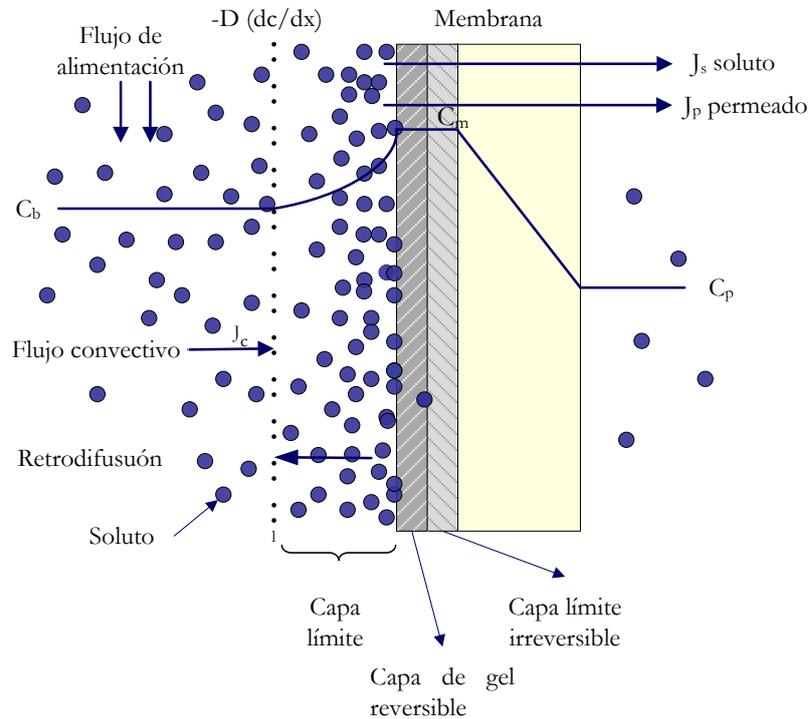


Figura 5. Representación esquemática de la concentración de polarización y el ensuciamiento originado en la superficie de la membrana, adaptado de [8, 47].

Esta acumulación de iones en la interface membrana-fluido es compensada por la retrodifusión de iones y por la acción de flujo tangencial de la corriente alimentación-rechazo.

Pero como en las inmediaciones de la membrana la velocidad tangencial es mínima, y existen fuerzas de componente perpendicular a la membrana, debido al flujo de permeado, se origina una zona en la que la concentración de iones es mayor que en el resto del fluido, y que se denomina capa límite.

La concentración de solutos en el seno del canal de alimentación rechazo (C_b) no se verá influenciada por la polarización por concentración a partir de una distancia l de la superficie de la membrana. Sin embargo, en las inmediaciones de ésta, la concentración de iones irá aumentando hasta alcanzar una concentración máxima (C_m) en la capa límite. Esta acumulación genera a su vez un flujo de retrodifusión de vuelta a la corriente inicial $-D(dc/dx)$, que se ve compensada por el propio flujo convectivo de solutos hacia la membrana (J_c), alcanzándose el estado estacionario para unas condiciones de operación

determinadas. Hay que tener en cuenta que una pequeña porción del soluto atravesará la membrana pasando al permeado (J_p).

El fenómeno de polarización por concentración siempre se produce y es inherente a los procesos de separación con membranas. Sin embargo, cuando la concentración de la capa pasa a ser muy alta, se puede formar una capa de gel que ofrecerá una resistencia adicional al flujo de membrana. Esta capa se comporta como una verdadera membrana dinámica superpuesta a la membrana, lo que genera una resistencia adicional a la transferencia de materia que contribuye a disminuir el flujo de permeado.

La retrodifusión de solutos desde la capa de gel al seno del fluido se produce a diferente velocidad, en función del tamaño del ion o de la partícula, su carga y su concentración, aunque los iones monovalentes retrodifunden más rápidamente que los de valencia superiores. La concentración de solutos en esta capa se denomina concentración del gel. Cuando se llega a esta situación, se rompe la proporcionalidad entre la presión de operación y la producción de permeado, de manera que aumentos sucesivos de la presión transmembrana se traducen únicamente en un incremento del espesor de la capa de gel.

La capa límite en el proceso de concentración por polarización se forma rápidamente cuando comienza la OI, pero desaparece cuando el gradiente de presión se suspende. Sin embargo, la capa de gel se forma más rápidamente y puede ser permanente.

Debido la formación de esta capa (capa de polarización y de gel) se incrementa la presión osmótica de la disolución de aporte de las inmediaciones de la membrana, con la consecuente disminución de la presión transmembrana. Esto provoca una reducción de la velocidad de permeación y de la selectividad de la membrana al paso de sales.

La capa de gel puede favorecer la formación de incrustaciones sobre la membrana, cuando la concentración de gel sea mayor al límite de solubilidad de determinados solutos presentes en la corriente de alimentación-rechazo.

Para minimizar los efectos de la capa de polarización y de gel sobre el funcionamiento de las unidades de OI, es conveniente limitar la concentración en la capa límite de tal manera que el factor de polarización no supere un valor de 1,15.

Aunque la capa de polarización por concentración puede provocar una disminución de flujo, no se considera propiamente como un mecanismo de ensuciamiento. El

2.4. Mecanismos de ensuciamiento

ensuciamiento requiere limpieza para su eliminación mientras que la polarización por concentración desaparece al parar el proceso de filtración.

2.4.2. El flujo de permeado y modelo de ensuciamiento por resistencias en serie

El *flux* “ J ” o velocidad de paso del fluido a través de la membrana, también llamado flujo específico, se determina en base al volumen de permeado por unidad de superficie (V/A) y de tiempo (t) y se expresa matemáticamente como [65]:

$$J = \frac{V}{(tA)} \quad \text{Ecuación 1}$$

El *flux* de agua pura en condiciones laminares a través de los poros de la membrana se describe de acuerdo a *P.C. Carman* [66] y *W. R. Bowen* [67] mediante la Ecuación 2:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Según la Ecuación 2 el *flux* J (m/s) será directamente proporcional a la fuerza impulsora del proceso o diferencia de presión transmembrana ΔP (Pa), e inversamente proporcional a la viscosidad dinámica del fluido, μ (Pa s) y a la resistencia de la membrana al flujo de permeado R_m (m^{-1}).

En el modelo de resistencias en serie, basado en la ley de D’arcy (Ecuación 3) se pueden considerar uno o más tipos de mecanismos de ensuciamiento, considerando la resistencia total como la suma de diferentes resistencias al paso del fluido [65] tal y como se representa en la Ecuación 4 y se ilustra en la Figura 6.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$R_T = (R_m + R_{cp} + R_a + R_g + R_p) \quad \text{Ecuación 4}$$

Cuando se filtra agua limpia, la resistencia de la membrana R_m es la única resistencia presente. R_{cp} es la resistencia debido a la polarización por concentración, R_a es la resistencia debido a la adsorción, R_g es la resistencia debida a la capa de gel en la interface membrana-fluido y R_p es la resistencia debido al bloqueo de los poros de la membrana.

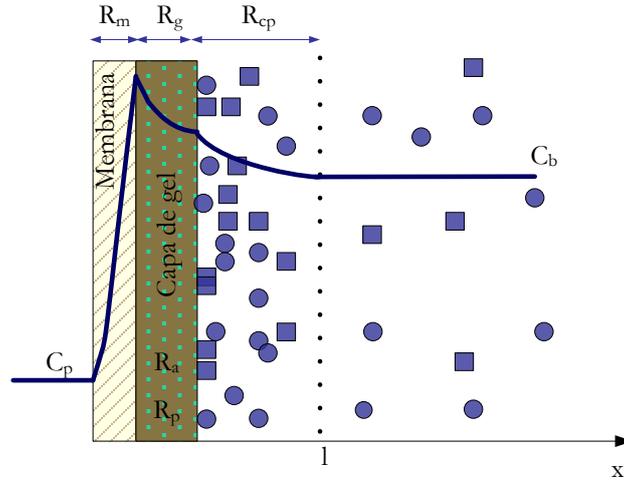


Figura 6. Distribución esquemática del ensuciamiento en las inmediaciones de la membrana y diferentes resistencias al flujo de permeado adaptado de [68].

La R_ϕ obedece a un proceso similar a la R_g . Mientras R_ϕ se produce por la acumulación de sólidos en la interface membrana-fluido, la R_g responde a la agregación y compactación de partículas de manera suprayacente a la capa de polarización.

Las resistencias descritas en la Ecuación 4 no siempre actúan todas simultáneamente, y en todo caso su concurrencia afecta de forma inversa a la velocidad de paso del fluido a través de la membrana.

En membranas de OI la presión transmembrana efectiva es la diferencia de presión entre el lado de alimentación y del permeado ΔP y la presión osmótica $\Delta\pi$, $\Delta P_{efectiva} = [\Delta P - \Delta\pi]$, y es la presión que debe considerarse en la Ecuación de D'arcy según la Ecuación 5.

$$J = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu R_T} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde R_T está definida en la Ecuación 4, compuesta por la resistencia de la membrana, R_m y la resistencia debido al ensuciamiento, R_j (por su analogía con el término *fouling*) de tal forma que: ($R_T = R_m + R_j$).

La permeabilidad de la membrana sin ensuciamiento se determina a partir del flujo con agua limpia denominado como J_0 ($J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m}$). Igualmente conocidos los valores de J_0 , ΔP y μ se determina a resistencia propia de la membrana, R_m .

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

La resistencia total, R_T en cualquier momento del proceso de filtración se determina de la misma manera, obteniendo el valor de la resistencia debida al ensuciamiento, R_f por diferencia entre R_T y R_m .

Durante el proceso de la OI en condiciones reales, se observa que el flujo a través de la membrana disminuye con el tiempo. Este comportamiento es debido principalmente a la polarización por concentración y al ensuciamiento superficial de la membrana por formación de una torta. Estos dos fenómenos son aspectos del mismo problema: la acumulación de componentes retenidos en la capa activa de la membrana. Ambos introducen resistencias adicionales al paso del flujo específico de permeado a través de la membrana, y al mismo tiempo, son responsables de la reducción gradual del flujo de permeado, conforme va aumentando el transporte de sustancias hacia la membrana y se va consolidando la capa de gel hasta valores de flujo límite.

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

A continuación se explica cuáles son los tipos de ensuciamiento más comunes en los sistemas de membranas de OI siendo el ensuciamiento coloidal el tema principal y, por tanto, abordado con más detalle.

2.5.1. Ensuciamiento biológico

Una de las formas de ensuciamiento más graves es la adhesión y el crecimiento bacteriano sobre la superficie de la membrana [69, 70]. Los aspectos fundamentales del ensuciamiento biológico, sus efectos y sus consecuencias sobre los sistemas de membrana de OI están bien documentados y ha sido objeto de numerosos estudios. Un claro ejemplo son los trabajos realizados por *H.C. Flemming* [37, 38] y *M. Al-Ahmad et al.* [71].

La biopelícula que se produce en los sistemas de membranas puede destruir la integridad estructural de la membrana, causar pérdidas importantes de rendimiento, y el uso de costosos procedimientos de limpieza para mantener la producción y la calidad del permeado [72]. El bioensuciamiento es con frecuencia tan grave que la operación no puede mantenerse de forma aceptable y es necesario el reemplazamiento de las membranas. Vencer las consecuencias de la contaminación biológica es, por tanto, un desafío constante en los sistemas de OI [69].

Se han realizado numerosas investigaciones con el objeto de identificar, caracterizar y cuantificar la estructura, morfología y composición de la capa de contaminación biológica de las membranas y su repercusión en los sistemas de membranas [73-78]. Otras investigaciones pero en menor medida intentan proponer formas o procedimientos con los que poder medir el ensuciamiento biológico en los sistemas de OI [26, 76]. La evaluación del potencial biológico en procesos de desalinización de toma abierta de agua de mar es uno de ellos [79]. En otros estudios recientes se exponen procedimientos para la prevención y control del bioensuciamiento mediante el pre-tratamiento del agua de alimentación [80] y procedimientos de mitigación de los efectos del bioensuciamiento como son las limpiezas de las membranas [81-84].

Aunque la mayoría de estos estudios se han realizado a escala de laboratorio, se han reportado un gran número de pruebas de campo en diversas plantas de OI en todo el mundo, en las que el problema más común experimentado es el bioensuciamiento [44]. Un claro ejemplo son los trabajos de *S. Coker, P. Sebn* [69], *F. Reverberi y A. Gorenflo* [85], *J.S. Baker y L.Y. Dudley* [72], *M.O. Saeed et al.* [79], *S. Kim et al.* [86], *R.P. Camahan et al.* [87] y *F.A. Abd El Aleem et al.* [88]. En Oriente Medio, alrededor del 70% de las plantas desalinizadoras de agua de mar sufren este problema [44].

H-C. Flemming et al. [89] se han referido al ensuciamiento biológico como “*el talón de Aquiles de los procesos de membrana*”. Si bien esta opinión puede ser algo pesimista, el bioensuciamiento y su control sigue siendo un problema importante de operación para muchas plantas de OI, particularmente aquellas que se encuentran en regiones tropicales y subtropicales [26, 72]. Según *J.S. Baker y L.Y. Dudley* [72] el bioensuciamiento es endémico de los sistemas de membranas y aunque la mayoría de las biopelículas tiene características comunes, sus estructuras son variables, por lo que el impacto de la biopelícula sobre el rendimiento de la planta depende de la composición y estructura de la biopelícula aunque muchas plantas con biopelículas operan satisfactoriamente.

El bioensuciamiento es difícil de controlar, incluso mediante la reducción de microorganismos, estos pueden multiplicarse aunque su número sea muy reducido, y lo harán si los nutrientes están disponibles [37, 89]. Así, si se elimina el 99,99%, todavía hay suficientes células que pueden crecer a expensas de sustancias biodegradables en el agua de alimentación [73, 89].

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

Muchas autopsias han demostrado que algunas biopelículas son difíciles de eliminar por procedimientos rutinarios de limpieza [72]. Éstas se acondicionan y resisten a los procedimientos de limpieza química debido a la creación de cepas resistentes de microorganismos o a la producción masiva de fangos, babas (slimes) de protección. En este último caso, las elevadas pérdidas de energía por lo general se harán evidentes.

2.5.1.1. El desarrollo de las biopelículas como mecanismo de la contaminación biológica

Simplemente una biopelícula es un conjunto de microorganismos de una o varias especies (hongos, algas, protozoarios, y otras sustancias) rodeados por el limo que secretan, unidos a una superficie inerte o viva [55]. Las biopelículas existen en cualquier superficie que entre en contacto con el agua o con algún medio líquido y se forma cuando las bacterias se adhieren a las superficies en estos ambientes acuosos y comienzan a expeler una sustancia como pegamento que se adhiere a la superficie [90]. Las bacterias son capaces de colonizar casi cualquier tipo de superficie y se han encontrado en condiciones extremas, tales como a temperaturas entre -12 y 110°C y a valores de pH entre 0,5 y 13 [72]. Una particularidad es que las bacterias incrustadas en la biopelícula son más resistentes a los biocidas que las mismas bacterias en estado disperso [72].

El mecanismo básico para el desarrollo de las biopelículas es el mismo en todas las superficies. Según *W.C. Charaklis* [91] y *L.F. Melo y T.R. Bott* [92] el desarrollo de biopelículas en la superficie puede ser descrito como el resultado neto de varios procesos físicos, químicos y microbianos, incluyendo las fases que se resumen en la Tabla 2.

La biopelícula se desarrolla a partir de un acondicionamiento superficial con restos orgánicos en la interface agua-sólido [71]. Estos compuestos orgánicos forman "una capa de condicionamiento" que neutraliza la carga superficial excesiva y la energía libre de la superficie que puede impedir a las células de las bacterias acercarse lo suficientemente para iniciar la fijación. Además, las moléculas orgánicas adsorbidas a menudo sirven como fuente de nutrientes para las bacterias [93].

Posteriormente se presenta la adherencia de bacterias llamadas "pioneras" dentro de la capa límite de la membrana, inicialmente por adsorción y luego por adsorción reversible (atracción electrostática y fuerzas de Van der Waals [90]). Las bacterias de la biopelícula excretan las mencionadas sustancias poliméricas extracelulares (EPS), que se componen de

polisacáridos, proteínas, glucoproteínas, lipoproteínas y otras macromoléculas de origen microbiano [90], las cuales atrapan y cementan las nuevas bacterias a la pared de la membrana (adherencia irreversible). Además, los filamentos del polímero atrapan los escasos alimentos y protegen las bacterias contra sustancias tóxicas. La fijación y remoción de microorganismos sobre las membranas se ilustra en la Figura 7.

Tabla 2. Secuencia de formación del bioensuciamiento

Paso	Acción microbiológica
1	Transferencia de masa de macromoléculas a la superficie y transformación en una capa adsorbida (acondicionamiento superficial);
2	Transporte de microorganismos hacia la capa adsorbida;
3	Adhesión irreversible de las células o en <i>clusters</i> a la superficie;
4	Posible eliminación de células de la superficie;
5	Establecimiento de un vínculo más estrecho entre los microorganismos y las capas superficiales;
6	Transferencia de masa de nutrientes a las superficies y a través de la biopelícula con transporte fuera de su superficie;
7	Transformación microbiana (crecimiento, reproducción, etc..) dentro de la biopelícula, incluyendo la producción de sustancias poliméricas extracelulares;
8	Desprendimiento parcial de la biopelícula cuando se ha alcanzado un espesor crítico.

Las EPS mejoran la supervivencia y solidez de los microorganismos de la biopelícula al servir como una barrera de difusión de transporte químicamente reactivo, retardando el flujo de convección y la desaceleración de la penetración de los agentes antimicrobianos en la biopelícula [73].

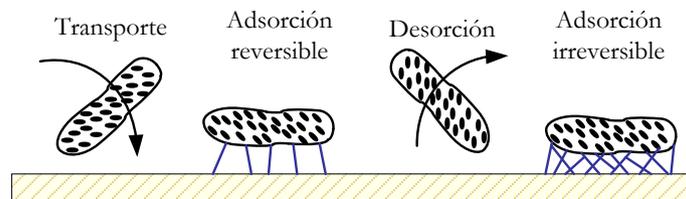


Figura 7. Transporte de bacterias y acondicionamiento de la superficie, adsorción, desorción y adsorción irreversible, adaptada de [91].

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

A. Subramani y E.M.V. Hoek [94] en un artículo reciente observaron la deposición inicial de las células microbianas en membranas de OI y UF con el objeto de explicar por qué estas membranas son propensas a la adhesión microbiana y qué factores físico-químicos regulan la tasa de deposición inicial. Según este estudio, realizado para cuatro tipos de microorganismos, la tasa de deposición aumenta con (a) el aumento de la velocidad de filtración, (b) la reducción de la velocidad de flujo cruzado, (c) el aumento del rechazo de sales, (d) aumento de tamaño de la celda de membrana, (e) aumento de rugosidad de la superficie de membrana, (f) la reducción de la energía libre de adhesión, y (g) la reducción de la repulsión electrostática de la doble capa.

Tras la adherencia inicial, otras células microbianas llamadas “colonizadoras secundarias”, a través del alojamiento físico y la interacción electrostática, metabolizan los desperdicios de las colonizadoras primarias, así como el producto de sus propios desperdicios. Por último tiene lugar el desprendimiento de la biopelícula cuando ésta ha alcanzado un espesor crítico, generándose “nuevas pioneras” [93].

El desarrollo de una biopelícula madura puede llevar varias horas o varias semanas, dependiendo del agente que origine su adhesión, el tipo de pre-tratamiento del agua de alimentación, las condiciones de operación del sistema, la velocidad del flujo, etc.

En la caracterización del bioensuciamiento, mediante su autopsia, la naturaleza de la biopelícula puede presentar diferentes características o composición.

2.5.1.2. Características y composición típica de las biopelículas

Las biopelículas son muy heterogéneas. Se han realizado numerosas mediciones y observaciones y todas ellas apuntan a la diversidad de las colonias de las biopelículas individuales.

A pesar de su gran diversidad, las biopelículas parecen tener algunos atributos comunes, tales como su capacidad para crecer en cualquier superficie, la forma en la que se adhieren, su modo de crecimiento, su capacidad de propagación, cómo se alimentan, cómo se mantienen como una colonia, y así sucesivamente. Una mayor información de las características de las biopelículas se detalla en un estudio [90].

En cuanto a la composición típica de una biopelícula *J.S. Baker y L.Y. Dudley* [72] realizaron más de cien autopsias de membranas que presentaban problemas de bioensuciamiento. De

los estudios de laboratorio realizados, se demostraron que una biopelícula típica presenta las siguientes características:

> 90% contenido en humedad

< 10% depósito seco. Éste muestra los siguientes compuestos de forma mayoritaria:

- > 50% de materia orgánica total (> 40% de sustancias húmicas del total de materia orgánica en aguas altamente coloreadas)
- Bajo contenido inorgánico
- > 5% en hierro como óxido de hierro cuando se trata aguas salobres
- Alto contenido microbiano (> 10⁶ ufc/cm²) incluyendo bacterias, hongos y algunas veces levaduras.

Numerosas y diferentes bacterias participan en el desarrollo de las biopelículas en membranas de OI. J.S. Baker y L.Y. Dudley [72] han identificado bacterias tales como *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, *Aeromonas* sp. y hongos como *Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor* y *Aspergillus* sp. Además de la presencia de *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Moraxella*, *Micrococcus*, *Serratia*, *Lactobacillus* y *Mycrobacterium* sp.[95].

2.5.1.3. Factores que afectan al bioensuciamiento

En general, la presencia y formación de la biopelícula depende de la interacción de factores como: (a) la disponibilidad de nutrientes, (b) las condiciones de flujo, (c) la temperatura, (d) tipo de superficie y (e) el efecto de las partículas [92].

Se ha demostrado que prácticamente todos los sistemas de membranas funcionan con biopelículas, a menos que se mantengan en condiciones absolutamente estériles. Como consecuencia, la biopelícula participa en el proceso de separación, aunque de forma indefinida. Sin embargo, no todos los sistemas de membranas tienen problemas de bioensuciamiento. Esto indica que el bioensuciamiento es un fenómeno definido operativamente de tal forma que solo se produce si el desarrollo de la biopelícula supera un determinado umbral de interferencia que puede diferir de un sistema a otro y es definido individualmente. De este modo, un pre-tratamiento adecuado podría tolerar biopelículas por debajo de dicho umbral y frenar el exceso del crecimiento de la biopelícula. Así pues resulta de interés estudiar y caracterizar el bioensuciamiento que puede producirse en membranas de OI.

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

2.5.2. Ensuciamiento inorgánico o scaling

La formación de incrustaciones sobre la superficie de las membranas se produce por la superación de los límites de solubilidad de las sales presentes en la corriente de alimentación-rechazo. Esta situación se favorecerá si el agua de alimentación es muy rica en sales disueltas susceptibles de precipitar y cuando existan condiciones de funcionamiento y operación en el sistema que favorezca la acumulación de iones dentro de los elementos de membrana.

Las incrustaciones de sales pueden reducir drásticamente el flujo de permeado y aunque las incrustaciones de algunos de estos compuestos pueden ser eliminadas a través de una limpieza química ácida, en la práctica, a menudo, no es posible la eliminación del lodo cristalino fuera del elemento, especialmente en los elementos de arrollamiento el espiral. Por lo tanto, se recurre al empleo de pre-tratamientos como son el ajuste del pH o el uso de los llamados anti-incrustantes para inhibir la precipitación de las sales.

Las sales que provocan la formación de incrustaciones se encuentran omnipresentes en la mayoría de las aguas. Los iones inorgánicos que más comúnmente están implicados en los procesos de incrustación salino son el Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , sílice y el hierro [96, 97]. Si los límites de solubilidad son excedidos las sales minerales de carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de calcio (CaSO_4), sulfato de estroncio (SrSO_4), sulfato de bario (BaSO_4), silicatos de calcio, silicatos de magnesio y sílice coloidal reactiva precipitarán sobre la superficie de la membrana [98, 99]. En menor medida también son frecuentes depósitos de hierro y otras sales menos habituales son las de fluoruro de calcio (CaF_2) o las precipitaciones de fosfato cálcico.

Dada la variedad de sales susceptibles de causar scaling sobre los sistemas de membrana, resulta vital no sobrepasar los límites de saturación de las sales insolubles en la concentración de las mismas en el flujo de concentrado [100].

Un gran esfuerzo y tiempo se ha empleado para combatir el scaling en los sistemas de membrana. Muchos estudios han tratado de reducir la formación de las incrustaciones mediante el aumento de la velocidad del fluido [101], mediante la adición de anti-incrustantes y empleando la técnica de inhibición de la formación del scaling [102-107], evaluando la combinación de varios tipos de pre-tratamiento (químicos y físicos) [108] entre otras.

Muchas teorías y modelos se han propuesto y se han llevado numerosas investigaciones a cabo para explicar y predecir el ensuciamiento por precipitación de sales en varias superficies y bajo diferentes condiciones [109]. En menor medida se ha examinado los mecanismos de la formación de las incrustaciones en los sistemas de membranas [98, 110].

La presencia de sílice complica aún más los procesos de desalinización. *R. Sheikholeslami* y *S. Tan* [97] describen las incrustaciones de sílice como uno de los problemas sin resolver en las unidades de desalinización. Las incrustaciones de sílice se producen en los sistemas de OI, cuando la sílice disuelta excede su límite de solubilidad y precipita con otros compuestos. Este fenómeno es difícil de predecir ya que está influenciado por un gran número de parámetros, como son: la concentración de sílice, el pH del agua de alimentación, la temperatura y la presencia de otras especies en la corriente de alimentación [58].

En la presencia de sílice es costumbre restringir los límites de conversión por debajo del límite de saturación de sílice de 120 mg/L. El uso de anti-incrustantes puede permitir la operación a una concentración de sílice de un máximo de unos 220 mg/L [6].

2.5.2.1. Mecanismo de formación del scaling

El fenómeno de ensuciamiento inorgánico o scaling es muy complejo y depende de muchos factores físicos y químicos relacionados entre sí, tales como la temperatura, el pH, la concentración iónica del agua de alimentación, las especies de iones presentes, la dinámica del flujo y la conversión del sistema.

La conversión del sistema (el porcentaje del flujo de agua de alimentación que pasa a través de la membrana como agua permeada o agua producto) determina la concentración de las sales rechazadas en el flujo de concentrado (de rechazo). Los sistemas comerciales industriales de OI operan típicamente con una conversión del 45-75%, lo cual resulta en una concentración de sales aproximadamente de 2 veces a 4 veces superior en el flujo del rechazo. La situación se complica aún más por las condiciones de flujo cercanas a la superficie de la membrana, que son ampliamente diferentes a las que se presenta en el flujo transversal.

Se ha estimado que la concentración de sales en la superficie de la membrana puede ser entorno al 10-20% mayor que la concentración de sales en el flujo bruto y es determinada

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

por la velocidad del flujo bruto (flujo transversal), el flujo y la recuperación del sistema de OI [111].

La deposición de sales inorgánicas es un proceso de cristalización que involucra cuatro etapas, tal y como se muestra en la Figura 8 [112].

1. Sobresaturación;
2. Nucleación homogénea y/o heterogénea y precipitación;
3. Crecimiento cristalino alrededor del núcleo, y
4. Crecimiento de pequeños cristales en otros más grandes; engrosamiento de la capa incrustada.

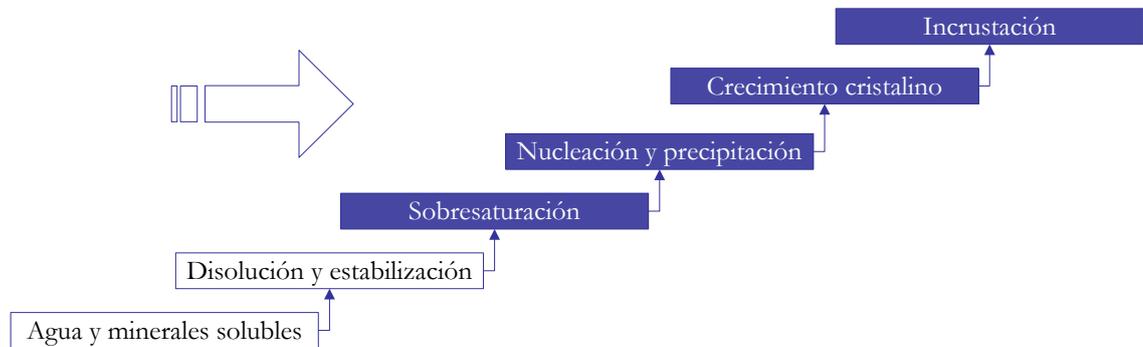


Figura 8. Etapas de formación del scaling [112]

La formación de incrustaciones es un fenómeno complejo en el que están involucrados tanto los mecanismos de cristalización como los mecanismos de transporte hidrodinámico [98]. Hay dos formas para explicar los mecanismos de reducción del flujo debido a la deposición de sales inorgánicas en los sistemas de membranas de OI: (1) formación de una torta y (2) mecanismos de bloqueo de la superficie de la membrana [98, 110, 113, 114].

En el mecanismo de formación de la torta, la disminución del flujo de permeado se debe a la formación de cristales en el seno de la disolución seguido por la deposición de los cristales en la superficie de la membrana (cristalización homogénea) formando una capa. Por otro lado, el mecanismo de obstrucción de la superficie de la membrana se debe al crecimiento lateral de los depósitos en la membrana (cristalización heterogénea). La Figura 9 ilustra los dos regímenes de formación del scaling en los sistemas de OI.

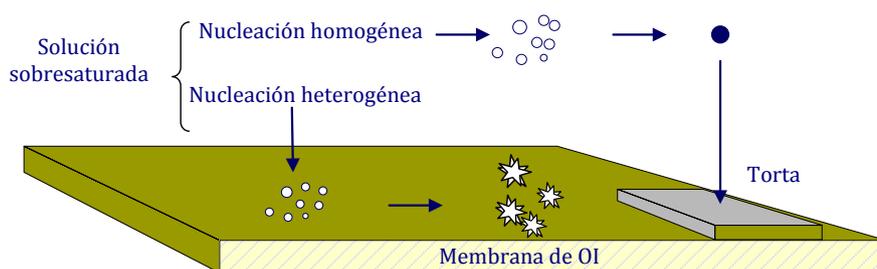


Figura 9. Mecanismos de formación del scaling en membranas de ósmosis inversa [98].

Es evidente que este proceso será una mezcla de estos dos mecanismos y se verán afectados por la morfología de la membrana y las condiciones del proceso.

Los anti-incrustantes inhiben una o más etapas de estas fases de formación. Los inhibidores de la formación de las incrustaciones más comunes son compuestos orgánicos poliméricos, tales como fosfonatos y policarboxilatos [105]. Recientemente, *D. Lisitsin et al.* [106], sugieren la adición de iones de zinc en el agua de alimentación como un anti-incrustante prometedor en los procesos de membrana. El tipo de anti-incrustantes, en ocasiones, puede aumentar la probabilidad del ensuciamiento biológico al aportar nutrientes, empleados en su formulación, en el agua de alimentación al sistema [100].

2.5.3. Ensuciamiento orgánico

La materia orgánica es una mezcla heterogénea de componentes orgánicos naturales, en su mayor parte, sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) así como proteínas y polisacáridos extracelulares segregados por microorganismos (bacterias, hongos, levaduras) del agua a tratar.

La degradación de la materia orgánica produce una matriz de macromoléculas que reciben el nombre de ácidos húmicos (producto de la degradación de la lignina, carbohidratos y proteínas [115]). La materia orgánica en las aguas naturales por lo general son sustancias húmicas [33] en concentraciones de carbono orgánico total (TOC) entre 0,5 y 20 mg/L en aguas salobres y pueden alcanzar valores de hasta 100 mg/L en agua de mar superficial [116].

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

Los ácidos húmicos son de estructura polimérica famélicas y tienen la capacidad de formar quelatos con iones metálicos, sobre todo con iones de hierro [47], formándose una capa de suciedad por complejación de los iones multivalentes. Según *M. Nyström et al.* [115] la razón de la tendencia de la contaminación de las membranas por ácidos húmicos parece ser debido a su capacidad para unirse a las sales polivalentes.

El ensuciamiento orgánico podría causar la disminución del flujo de permeado ya sea de forma reversible o irreversible. La disminución de flujo reversible se debe principalmente a la suciedad por la materia orgánica natural (NOM), y puede ser restaurado total o parcialmente por métodos de limpieza química [117]. La disminución de flujo irreversible no se puede restaurar por completo, incluso con una rigurosa limpieza química de la NOM [118].

El ensuciamiento de las membranas en presencia de la NOM puede ser influenciada por: (a) las características físico-químicas de la membrana [119], (b) la química de la solución de la alimentación, incluida la fuerza iónica [120], el pH [120-124], la concentración de iones monovalentes y divalentes [120], (c) las propiedades de la NOM, incluyendo el peso molecular y la polaridad [125], las condiciones hidrodinámicas de funcionamiento en la superficie de la membrana incluyendo flujo de permeado [119, 120], la presión [126], la polarización de concentración, y por (d) las propiedades de transferencia de masa de la capa límite de fluido.

2.5.3.1. Mecanismos del ensuciamiento orgánico

Generalmente el ensuciamiento orgánico en OI es causado por la adsorción entre partículas y la superficie de la membrana de forma molecular creando una monocapa, a través de la formación de geles o mediante la formación de una torta [46]. La adsorción de estas sustancias orgánicas en la superficie de la membrana reduce la permeabilidad, llegando a ser incluso un proceso irreversible. A valores de pH alto (>9) el ensuciamiento puede ser prevenido, ya que las sustancias de la membrana y las sustancias orgánicas asumen una carga negativa. La repulsión resultante es usada para la limpieza de las membranas [116].

El ensuciamiento irreversible se debe principalmente a complejos de calcio. Estos complejos forman una estructura altamente compacta (flóculos) que también causa una mayor disminución del flujo que otros quelatos.

Se ha constatado que las sustancias húmicas hidrofóbicas se depositan en la superficie de la membrana [127] y que el proceso de adsorción se ve favorecido con carga positiva, compuestos del alto peso molecular. Del mismo modo, se ha encontrado que la mayoría de las membranas hidrofílicas son menos propensas al ensuciamiento por coloides orgánicos como son los ácidos húmicos [128].

M. Nyström et al. [115], demostró que los ácidos húmicos más nocivos en las membranas son los de carga positiva (es decir, con un contenido de alúmina-Al, y sílice-Si). Los ácidos húmicos forman quelatos con los metales (es decir, los iones polivalentes) y podría ser visto como una capa de gel en la superficie perturbando a la formación de la torta y el bloqueo de los poros.

2.5.4. Ensuciamiento por coloides y partículas en suspensión

2.5.4.1. Naturaleza de los coloides

Entre los componentes del agua de mar y salobre que producen el ensuciamiento de las membranas, las partículas coloidales se consideran como una de las principales causas del mismo [120, 129].

Los coloides son definidos como partículas (orgánicas e inorgánicas) en suspensión con un tamaño de partícula en el intervalo de nanómetros y micrómetros que suelen estar en las aguas naturales y las residuales (industriales y urbanas) [46].

El material particulado en las aguas naturales se puede clasificar de acuerdo a *D.E. Potts et al.* [96] en cuatro categorías diferentes dependiendo del tamaño de las partículas:

- Sólidos sedimentables $> 100 \mu\text{m}$;
- Supra-sólidos coloidales: $1-100 \mu\text{m}$;
- Sólidos coloidales: $0,001-1 \mu\text{m}$;
- Sólidos disueltos $<0,001 \mu\text{m}$.

La composición química de los sólidos particulados es diversa y existe una distinción importante entre la materia inorgánica y orgánica. Las partículas inorgánicas más comunes son las arcillas de silicato de aluminio que van de tamaños entre $0,3$ y $1 \mu\text{m}$, y coloides de hierro, aluminio y sílice [6]. Las partículas orgánicas incluyen proteínas, carbohidratos, aceites y grasas, y diferentes tensoactivos. Los compuestos aromáticos polifenólicos como

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

los ácidos húmicos, lignina y taninos son productos procedentes de la desintegración de los tejidos de las plantas leñosas y a menudo existen como coloides muy pequeños. También son importantes los polisacáridos que constituyen las paredes celulares de los microorganismos y las plantas [130]. Algunos tipos de coloides que existen en las aguas naturales, especialmente en agua de mar, se enumeran en la Tabla 3.

Ejemplos de coloides muy comunes en todos los tipos de aguas son: arcillas minerales, coloides de sílice, óxidos de hierro, aluminio y manganeso, coloides orgánicos, precipitados de carbonato cálcico, etc. [131].

La materia coloidal presente en el agua se elimina mayoritariamente en el pretratamiento, si bien en muchos casos hay fracciones de coloides que presentan tamaños de partículas inferiores a 1 μm y son capaces de alcanzar las membranas, provocando su ensuciamiento. En estos casos es necesaria una coagulación-floculación previa a los filtros de arena para optimizar la retención de partículas coloidales.

Tabla 3. Materia coloidal en aguas naturales [132]

Microorganismos
Residuos biológicos (plantas y animales)
Polisacáridos
Lipoproteínas (secreciones)
Arcillas (de aluminio hidratado y silicatos de hierro)
Limo
Aceites
Querógenos
Ácidos húmicos, ligninas, taninos
Óxidos de hierro y manganeso
Carbonato de calcio
Azufre y sulfuros

La presencia de sólidos en suspensión puede ser supervisada por la prueba del SDI (Índice de densidad de sedimentos), el análisis de la turbidez, la medición del potencial zeta y el recuento de partículas. Para la prevención del ensuciamiento coloidal, los fabricantes de membranas requieren una turbidez de NTU <0,2, un potencial zeta >-30 mV y un

SDI <3-5 [6]. Las aguas de pozos tienen una carga de materia coloidal mucho menor y con frecuencia no es necesaria una reducción del contenido coloidal.

A pesar de una cantidad significativa de esfuerzos de investigación y numerosos artículos publicados sobre el ensuciamiento coloidal de las membranas (principalmente en microfiltración (MF) y UF no está disponible una teoría completa para predecir cuantitativamente los efectos del ensuciamiento. Se han realizado importantes progresos en los últimos años para identificar los parámetros más importantes que determinan el comportamiento del ensuciamiento por partículas coloidales. Sin embargo, aún queda mucho por hacer.

2.5.4.2. Mecanismos de ensuciamiento coloidal en membranas de ósmosis inversa

En el caso específico de sistemas de membranas de OI, el ensuciamiento coloidal es causado por la acumulación de partículas coloidales en la interface membrana-fluido en la superficie de la membrana por el efecto de la polarización por concentración favoreciendo así su deposición. Esta acumulación de material coloidal se traduce en la formación de una torta llamada *cake layer*, en su terminología inglesa [131]. Esta torta proporciona una resistencia hidráulica adicional al flujo de agua a través de la membrana y por tanto, reduce el flujo de agua producto. En otros sistemas de membranas, el grado de taponamiento de los poros y la formación de la torta depende del tamaño relativo de las partículas en comparación con el tamaño de los poros de la membrana [46]. Sin embargo, debido a que las membranas de OI se consideran "no porosas", el único mecanismo de ensuciamiento coloidal OI es la deposición por capa o formación de una torta [131].

La deposición de coloides sobre la membrana o a partículas retenidas previamente, está determinada por la interacción entre varios factores físicos y químicos, incluida la composición química del agua de alimentación, la carga de coloides, las características de la membrana, la hidrodinámica del flujo y la tasa de permeabilidad través de la membrana [120, 133-136] discutido en detalle en la sección 2.5.4.4. de la presente tesis doctoral.

Una torta porosa también puede afectar al comportamiento del flujo de permeado mediante la promoción de una polarización por concentración más severa dentro de la capa de ensuciamiento "sin agitar". Este aumento de polarización por concentración debido a la formación de la torta puede aumentar significativamente la concentración de soluto en la superficie de la membrana, y por lo tanto, aumentar drásticamente la presión osmótica en la

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

superficie de la membrana, fenómeno conocido como presión osmótica potenciada, denominada como CEOP, por su terminología inglesa “*Cake-enhanced osmotic pressure*”.

Similar al efecto de la resistencia hidráulica adicional por formación de la torta, la CEOP tiende a reducir el flujo de permeado a presión constante (o aumentar la presión en operación a flujo constante). El efecto de la CEOP se discute con más detalle en la sección 2.5.4.5.

La formación de una capa de depósito coloidal sobre la superficie de la membrana presenta una resistencia adicional de la torta, R_c . Esta aumenta la resistencia hidráulica total, y por lo tanto disminuye el flujo de permeado de la membrana. La resistencia de la torta está relacionada con su propia carga másica, m_c (kg/m²), y la resistencia específica torta, α_c (m/kg) según la Ecuación 6:

$$R_c = \alpha_c m_c \quad \text{Ecuación 6}$$

La resistencia específica de la torta es muy sensible al tamaño de las partículas y a la porosidad de la torta. Ésta generalmente es mayor con partículas de pequeño tamaño y reducida porosidad. Por ejemplo, α_c para coloides inorgánicos esféricos puede estimarse a partir de la ecuación de Carman-Kozeny:

$$\alpha_c = \frac{180(1-\varepsilon)}{\rho_p d_p^2 \varepsilon^3} \quad \text{Ecuación 7}$$

donde ε es la porosidad de la capa de suciedad, y ρ_p y d_p son la densidad y el diámetro de las partículas, respectivamente.

La torta formada se verá afectada por las condiciones hidrodinámicas y las interacciones coloidales de tal forma que la estructura y las propiedades de la torta (resistencia específica, porosidad, densidad, etc.) pueden verse afectadas por factores como la presión de operación o la fuerza iónica entre otras.

Generalmente se considera que la resistencia específica de la torta aumenta con la presión aplicada [137]. Para fines prácticos, una ley de potencia empírica suele suponer [137]:

$$\alpha_c = \beta (\Delta P)^S \quad \text{Ecuación 8}$$

donde β es un coeficiente empírico, ΔP es la presión aplicada, y ν es el coeficiente de compresibilidad de la torta. Para una torta incompresible, α_c no varía con respecto a la presión y a S le correspondiente un valor de 0. El valor de S será mayor cuanto más compresible sea la torta.

2.5.4.3. Interacciones coloidales

El modelo de la teoría de la capa doble eléctrica (TDCE) explica las fuerzas repulsivas entre los coloides. Está enfocada en el efecto que, los coloides cargados negativamente, tienen sobre los iones positivos en el seno de la solución. Según esta teoría, el campo eléctrico producido por la carga superficial del coloide (cargas primarias) atrae a los iones de signo opuesto (contraiones) que se encuentran en las inmediaciones, formando una fina capa compacta adyacente a la superficie de la partícula coloidal o capa ligada. Ésta se rodea a su vez de una segunda capa de mayor radio y carga neta de signo contrario a la anterior, denominada capa difusa.

La carga superficial y la de los contraiones que se distribuyen a su alrededor, manteniendo la electroneutralidad del sistema, forman la llamada capa eléctrica (DCE), representada en la Figura 10.

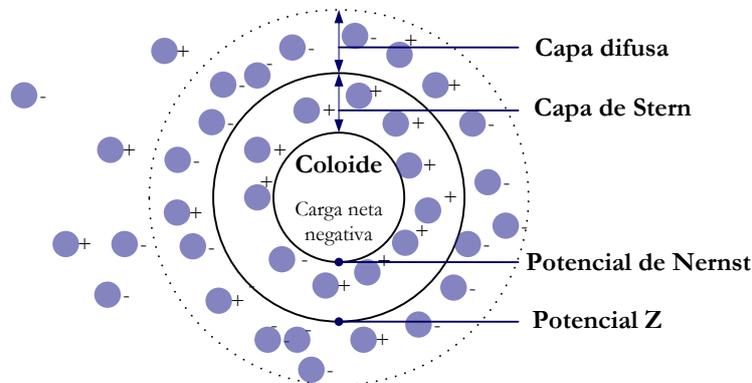


Figura 10. Teoría de la doble capa eléctrica en partículas coloidales [68].

El potencial eléctrico existente en la superficie de la partícula coloidal se denomina potencial de Nerst, mientras que el potencial existente en la superficie de contacto entre las capas de Stern y difusa es el potencial zeta. El potencial zeta es del orden de -50 a -100mV y es responsable del comportamiento electrocinético de los coloides.

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

El hecho de que los coloides dispersos en una disolución tengan una determinada carga superficial neta, produce la repulsión entre las partículas del mismo signo evitando su precipitación sobre la membrana. Por lo tanto, el ensuciamiento de las membranas por deposición de coloides se producirá cuando estas partículas pierdan su carga eléctrica y comience su aglomeración (coagulación) para formar entidades mayores que aceleren su precipitación (floculación). Este fenómeno se acentúa en condiciones de agua de mar, al haber mayor carga iónica que facilita la pérdida de carga repulsiva.

Una teoría que complementa la teoría de la doble capa es la teoría clásica de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, (DLVO) [138, 139] que adquiere su nombre de sus creadores y describe la estabilidad de los coloides en base a la interacción de dos fuerzas opuestas que actúan sobre las partículas presentes en la disolución. Estas dos fuerzas son la dispersión electrostática y las fuerzas de Van der Waals. Así pues, el efecto resultante de la interacción de estas dos fuerzas determinará si las partículas mantienen su estado estable de dispersión o si terminarán sufriendo un proceso de coagulación-floculación.

Cuando la densidad de carga superficial de las partículas coloidales es lo suficientemente baja o cuando el contenido electrolítico de la solución es elevado, las fuerzas de Van der Waals logran imponerse a las fuerzas de dispersión y el resultado es la floculación inicial de los coloides. Sin embargo, cuando la carga superficial de los coloides es alta, se favorece la dispersión electrostática y la disolución coloidal permanece estable. De esta manera, al aumentar el potencial zeta de las partículas se logra un estado de dispersión más estable y de menor tendencia a la deposición y, por tanto, el ensuciamiento de la membrana será menor.

2.5.4.4. Factores que afectan al ensuciamiento coloidal

Los factores físico-químicos que afectan al ensuciamiento coloidal se pueden clasificar en tres categorías [140], tal y como se ilustra en Figura 11:

1) **La composición del agua de alimentación.** El ensuciamiento de la membrana depende fuertemente del tipo o los tipos de agentes ensuciantes presentes en el agua de alimentación, su concentración y sus propiedades físico-químicas (grupos funcionales, carga, tamaño, etc.). Muchas de las propiedades físico-químicas de los coloidales se ven afectadas por la química de la solución de alimentación. Por ejemplo, la carga superficial de un coloide dependerá del pH de la solución de alimentación como de su carga iónica. Así

mismo, la carga superficial de un coloide puede verse alterada por la presencia de ciertos grupos funcionales así como especies iónicas. Por lo tanto, los parámetros químicos de la solución de alimentación como son: el pH, la fuerza iónica y la composición iónica, juegan un papel importante en el ensuciamiento coloidal.

2) **La morfología de la membrana.** El rendimiento de la membrana está estrechamente relacionado con la morfología de la membrana, tal como la porosidad de la superficie, el tipo de material, el peso molecular de corte, la hidrofobicidad, el tamaño de poro y la distribución de poros de la membrana, etc. Por lo tanto, la comprensión acerca de la naturaleza de la membrana es de vital importancia para la selección del tipo de membrana más adecuada con el fin de optimizar su rendimiento y minimizar por lo tanto la aparición del ensuciamiento.

3) **Las condiciones hidrodinámicas.** El ensuciamiento de las membranas se verá afectado por las condiciones hidrodinámicas como son el flujo de permeado y la velocidad de flujo cruzado. En general, el ensuciamiento será más severo a mayor flujo y/o menor velocidad de flujo cruzado. Un concepto importante a tener en cuenta es el concepto de flujo crítico que establece que un ensuciamiento más severo se produce sólo si el flujo es superior a un valor umbral de flujo crítico [141]. Un flujo transversal mayor reduce el espesor de la capa límite y la concentración de la polarización, y por lo tanto tiende a reducir el ensuciamiento de la membrana [47]. Otros factores operacionales, tales como la recuperación y la temperatura, también pueden afectar significativamente al ensuciamiento coloidal en membranas de OI y NF.

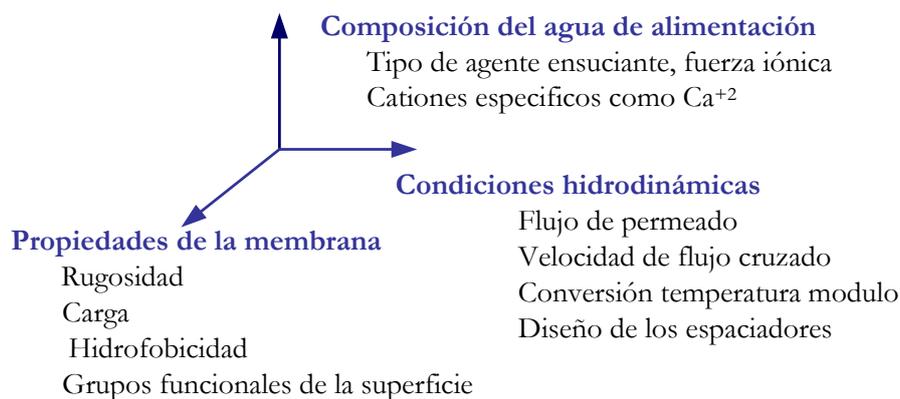


Figura 11. Factores físico-químicos que afectan al ensuciamiento coloidal de las membranas de OI y NF, adaptado de [140].

2.5. Principales tipos de ensuciamiento en membranas de ósmosis inversa

2.5.4.5. Presión osmótica potenciada por la formación de la torta (CEOP)

La teoría fundamental del ensuciamiento ha sido modificada por *E.M.V. Hoek et al.* [53] teniendo en cuenta el efecto del aumento de la presión osmótica, potenciada por la formación de una capa de ensuciamiento o torta sobre la capa activa de las membranas, denominada como CEOP, por su terminología inglesa “Cake-enhanced osmotic pressure”.

En la Figura 12 se ilustra conceptualmente el fenómeno de la presión osmótica en los sistemas de OI antes y después de la presencia de una torta de depósito coloidal.

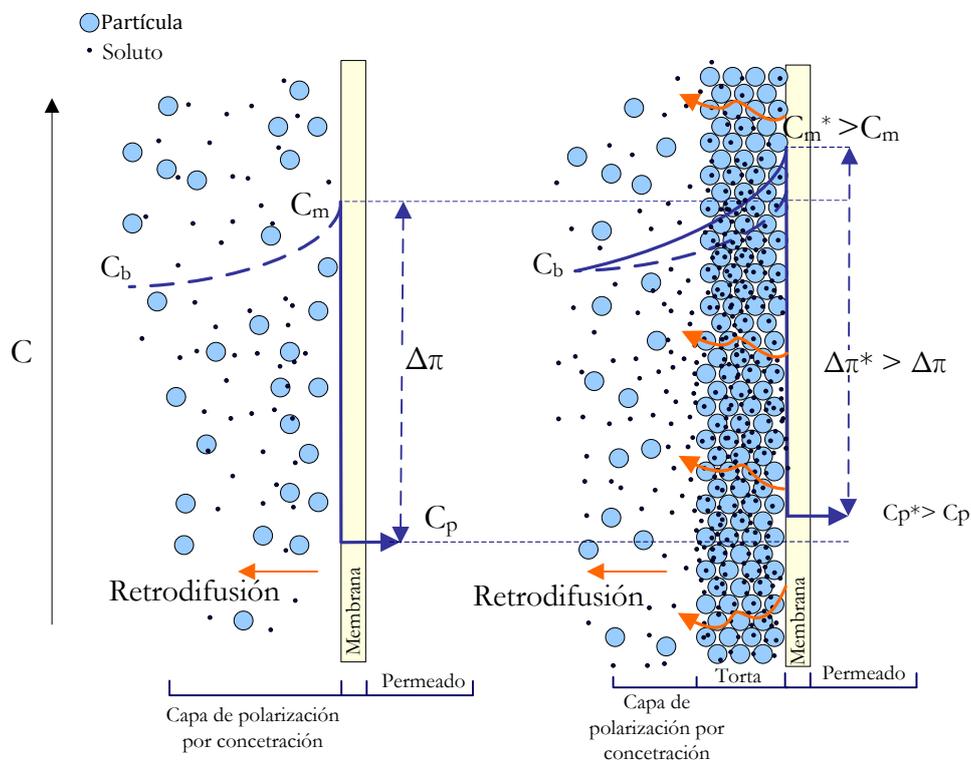


Figura 12. Ilustración conceptual de la concentración de polarización en sistemas de OI antes y después de la presencia de una capa de depósito coloidal, adaptado de [53].

De acuerdo con este modelo, la presión osmótica en la capa activa de las membranas de OI tiende a ser mayor cuando se forma la torta y está dependerá:

- del espesor de la torta, y
- de la salinidad del fluido.

Este fenómeno se puede explicar mediante la incorporación de la diferencia de presión osmótica potenciada en el modelo básico de filtración, basado en la ley de D'arcy según la Ecuación 9.

$$J = \frac{\Delta P - \Delta\pi^*}{\mu(R_m + R_f)} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde la presión osmótica potenciada, $\Delta\pi^*$, será mayor que la presión osmótica, $\Delta\pi$ (definido en la sección 2.4.2.).

Según el modelo propuesto por *E.M.V. Hoek et al.* [53], los mecanismos que conducen a esta potenciación de la presión osmótica se debe a la combinación de dos factores:

- 1) La obstaculización de la retro-difusión de los solutos retenidos en la superficie de la membrana sucia a la solución de solutos en el seno del canal de alimentación rechazo, ya que ahora los solutos tienen que difundirse a través de los tortuosos caminos dentro de la torta. Además, los solutos en la torta "sin agitar" no están expuestos a la fuerzas de cizallamiento por flujo tangencial, en comparación con los solutos de canal libre;
- 2) La propia alteración de la hidrodinámica de flujo cruzado dentro de la capa de ensuciamiento o capa de deposición coloidal, que da lugar a un aumento de la capa de polarización por concentración.

La obstaculización de la efectividad de la retro-difusión hace que la concentración y la presión osmótica de los solutos sean mucho mayores en la superficie de la membrana.

Por ello es necesario tener en cuenta el efecto de la CEOP, especialmente, en tortas porosas (por ejemplo, tortas debido al ensuciamiento coloidal por sílice) ya que junto con la resistencia hidráulica de la torta, contribuye a la pérdida del rendimiento de las membranas de OI.

De hecho, el efecto de la CEOP podría ser el mecanismo dominante de la reducción de permeabilidad en tortas formadas por partículas grandes donde la resistencia hidráulica de la torta es relativamente pequeña [142].

En la práctica las plantas de OI tienden a operar a un flujo de producción constante, requiriendo fijar un flujo promedio. Para compensar el ensuciamiento, que se manifiesta

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

como una resistencia hidráulica y una pérdida de la fuerza impulsora debido a la CEOP, es necesario aumentar la presión transmembrana.

La CEOP no solo causa una reducción de flujo de permeado o aumento de la presión transmembrana durante filtración coloidal, sino que también crea unas condiciones favorables de aumento del paso de sales a través de la membrana, con lo que el rechazo de sales disminuye.

De acuerdo con este modelo, una torta delgada puede generar una reducción de flujo significativa como consecuencia de una potenciación de la presión osmótica.

Hasta la fecha no se ha relacionado los índices y parámetros de evaluación del potencial de ensuciamiento con la CEOP. Sólo recientemente *L.N. Sim et al.* [143] incorpora en la medida del CFS-MFI_{UF} el efecto de la CEOP.

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

La calidad del agua puede ser caracterizada por ciertos parámetros clave que se utilizan para obtener información acerca de la tendencia del agua de alimentación a provocar ensuciamiento. Los parámetros que se utilizan para caracterizar el agua de alimentación son: (1) el índice de densidad de sedimentos (*SDI*), (2) el contenido en Ca^{+2} y Mg^{+2} , (3) el producto de solubilidad, (4) la conductividad, (5) los sólidos totales disueltos (*STD*), y (6) el índice de Langelier entre otros. Sin embargo, para cuantificar con precisión y controlar eficazmente los efectos negativos del ensuciamiento en las membranas, es deseable poder predecir el desarrollo del ensuciamiento de la membrana con el tiempo, particularmente en procesos de OI a gran escala para cuyo conocimiento resultan de interés las técnicas de autopsia de membranas que se tratan en la sección 2.6.1. y los métodos, índices y parámetros que se ven a partir de la sección 2.6.2.

2.6.1. Autopsias de membrana

En muchas ocasiones, aunque se dispongan de datos relativos a la calidad del agua de alimentación o de los parámetros de operación de la instalación, la única forma de caracterizar el ensuciamiento es la realización de una autopsia de un elemento de membrana. Una autopsia de membrana es una técnica destructiva cuyo objetivo es

investigar las causas precisas que han originado el ensuciamiento de las membranas y la manera de mitigarlo.

Esta técnica proporciona una fuente de información concluyente ya que profundiza en el conocimiento del tipo de agente ensuciante, el grado de ensuciamiento de la membrana y además, permite ahondar en los procesos que gobiernan la física-química del ensuciamiento así como establecer pautas específicas para la reducción y control del ensuciamiento [43]. Entre las pautas de actuación cabe destacar la adaptación de los protocolos de limpieza química para atender a programas específicos de limpieza de un agente ensuciante concreto. Así mismo, los resultados obtenidos de estos estudios permiten implantar prácticas de operación capaces de alargar la vida de las membranas y mejorar los rendimientos de la instalación. Sin embargo, la autopsia de membrana es una técnica destructiva y como tal, es una técnica indeseable ya que implica elevados costes relacionados tanto con el trabajo analítico, como con la sustitución de una membrana sacrificada en la planta. En la mayoría de los casos, las autopsias de membrana se utilizan como última opción para resolver los problemas que se detectan en las instalaciones. Normalmente, las autopsias se utilizan cuando hay problemas severos relacionados con la disminución de caudal de permeado, una mala retención de sales o aumentos de presión diferencial, que no se pueden solucionar por medios convencionales.

La autopsia comienza en el momento de la selección de el/los elementos que deben ser estudiados y, aunque la metodología de trabajo depende de la problemática de cada instalación, comprende los descritos en la Figura 13.

Una visión general de los instrumentos de análisis empleados en autopsias de membranas se puede encontrar en un artículo recomendable de *M. Pontié et al.* [34]. Así, en numerosos trabajos se describen técnicas de identificación de agentes ensuciantes en sistemas de OI y NF [21, 39, 43, 144-149].

Sin embargo, sólo están publicados un pequeño número de trabajos referente al ensuciamiento de membranas en plantas reales, considerando un aporte de múltiples contaminantes.

Selección de la membrana

Las autopsias de elementos de membrana se realizan con el fragmento de un elemento de membrana afectado por el tipo de ensuciamiento que se desea estudiar. Por ello, se seleccionará un elemento u otro dentro de una caja de presión atendiendo a la Tabla 1.

Es conveniente seleccionar la primera membrana de la primera etapa si el problema de la instalación es orgánico/biopelícula. En el caso de que el problema sea inorgánico se recomienda escoger el último elemento de membrana de la última etapa.

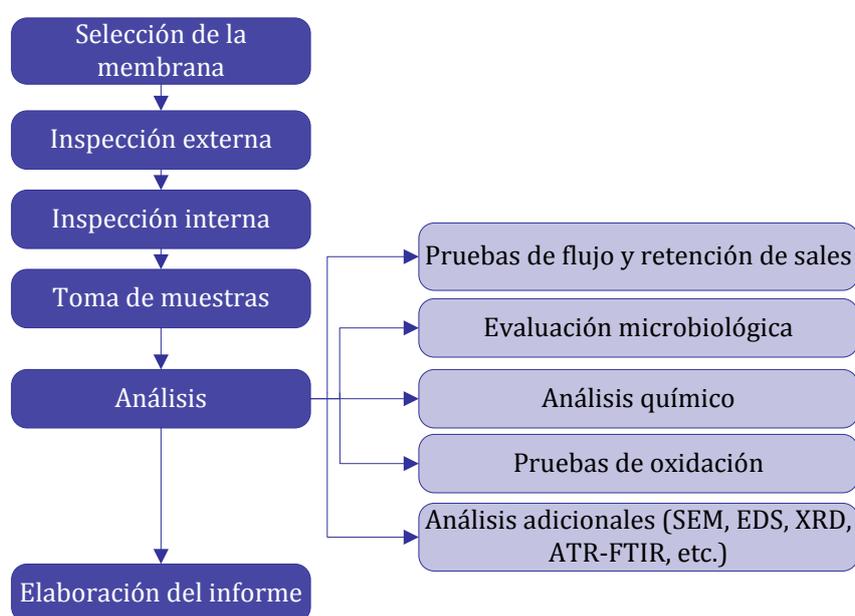


Figura 13. Descripción esquemática del procedimiento para la realización de una autopsia en un elemento de membrana [Elaboración propia]

Inspección externa

Inicialmente se comprueba la integridad física de la carcasa. Así como la del tubo colector de permeado y el anillo de entrada. También debe observarse la posible presencia de efecto telescopio, debido a diferencias de presión excesivas. Una inspección del ensuciamiento en la entrada y la salida del elemento de membrana ofrecen información útil sobre la eficacia del pretratamiento. En el caso de un ensuciamiento masivo se detectan incrustaciones o materia orgánica en el exterior del elemento de membrana.

Inspección interna

Tras el corte de la carcasa y el desenrollado de la membrana, se analiza exhaustivamente la integridad de las hojas de membrana y del soporte, así como de las líneas de pegamento.

El depósito será más abundante en las inmediaciones de la entrada de la alimentación, cuando el factor principal sea la formación de biopelículas. Sin embargo, en condiciones de alta incrustación salina, la acumulación se da principalmente al final del elemento de membrana. El ensuciamiento de origen coloidal y biológico tiende a distribuirse uniformemente por toda la superficie de la membrana.

Los factores anteriores deberán de observarse minuciosamente en la inspección interna de la membrana, ya que la distribución del ensuciamiento ofrece información útil sobre el tipo de ensuciamiento producido.

Toma de muestras

La toma de muestras se realiza mediante el uso de un escalpelo o bisturí esterilizado, efectuando cortes de piezas de membrana de 10x10 cm. También se empleará un soporte y portador de producto para análisis del recuento microbiológico e identificación de bacterias, hongos y levaduras. En casos de biopelículas pueden hacerse pruebas de sensibilidad con diferentes biocidas sobre la flora bacteriana.

Para el análisis químico y para microscopía se tomaran muestras del depósito. Así mismo, se realizan cortes de 1cm² para la prueba de Fujiwara y cortes de piezas de membrana de 20x30 cm para pruebas de caracterización y limpieza en una celda de flujo. Así mismo, se realizarán cortes de 5x10 cm para pruebas con diferentes limpiadores en vasos de precipitados. Además, se hacen cortes para análisis opcionales: FTIR, SEM, XPS, etc.

Pruebas de oxidación

Para determinar la oxidación de un halógeno de la capa de poliamida así como la oxidación o bien un daño físico de la superficie de la membrana se realiza la prueba de Fujiwara y del Azul de Metileno respectivamente.

Evaluación microbiológica

La evaluación microbiológica incluye la determinación de bacterias aeróbicas y heterótrofas, hongos y levaduras presentes en la superficie de la membrana, soporte y portador de

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

permeado [150]. Esta determinación se realiza mediante el método de diluciones en placas de cultivo. Los resultados se expresan en ufc/cm² de membrana. El medio de cultivo para las bacterias es R2A. Para hongos y levaduras el medio de cultivo es extracto de malta acidificado. En la identificación de bacterias, hongos y levaduras las características diferenciadoras incluyen forma, movilidad, reacción Gram y reacción a la oxidación.

También se efectúan pruebas de sensibilidad con diferentes biocidas sobre la flora bacteriana presente en la superficie de la membrana. La eficacia de la prueba se expresa en porcentaje de bacteria o de hongos muertos tras la exposición al biocida.

Análisis químico

Las muestras recogidas son analizadas químicamente, previa realización del adecuado pretratamiento. Una analítica completa del depósito suele incluir:

- Humedad de la muestra (pérdida a 105°C);
- Materia orgánica (pérdida a 450°C);
- Cationes: calcio, magnesio, silicio, sodio, potasio, hierro (2⁺/3⁺), aluminio, manganeso, bario y estroncio;
- Aniones: carbonato, bicarbonato, sulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato y fosfato.

Análisis de la superficie de la membrana y/o depósitos

Para caracterizar los depósitos identificados en la superficie de las membranas se realizan análisis químicos y microbiológicos. En ocasiones la naturaleza del depósito o la cantidad en la que es detectado hacen preciso recurrir a técnicas como la microscopía electrónica (SEM) acoplada a energía dispersiva de rayos X (EDX) o difracción de rayos X (DRX) entre otras, para su correcta caracterización. Mediante el uso del microscopio electrónico de barrido se toman micrografías superficiales donde puede observarse la homogeneidad, espesor y naturaleza de la capa de ensuciamiento, analizándose posteriormente su composición elemental mediante el análisis de espectroscopia de energía dispersa (EDS). La utilización de técnicas de difracción de rayos X (DRX) permite identificar las formas cristalográficas en las que precipita las sales sobre la membrana, identificando así mineralógicamente las incrustaciones producidas.

Pruebas de flujo, retención de sales y de limpieza en la célula de flujo

Mediante el uso de la celda de flujo se caracterizan piezas de membrana a las condiciones designadas por el fabricante. Con ésta caracterización se puede comparar el caudal de producto y la retención de sales de ésta membrana con los valores de diseño de la misma. De esta manera, y por comparación con los resultados de una membrana limpia, puede cuantificarse la influencia del ensuciamiento sobre la cantidad y calidad de permeado producido.

Posteriormente se recirculan soluciones de limpieza con diferentes productos, concentraciones y a diferentes temperaturas y tiempos de limpieza y remojo. Después de cada limpieza se lava la membrana y se vuelve a caracterizar para comprobar la efectividad de la misma.

Los resultados obtenidos en la célula de flujo deberán ser estudiados y extrapolados para conseguir una limpieza óptima de la planta.

2.6.2. Índices convencionales de ensuciamiento

El índice de densidad de sedimentos comúnmente denominado como *SDI* según la terminología inglesa “Silt Density Index” y el índice de ensuciamiento modificado denominado como *MFI* (“Modified Fouling Index”), son parámetros comúnmente empleados para determinar el potencial de ensuciamiento de aguas en sistemas de membrana de OI, particularmente para el ensuciamiento coloidal. Técnicamente, estos índices emplean membranas de microfiltración (MF) con un tamaño de poro de 0,45 μm que es mayor en varios órdenes de magnitud que el tamaño de poro de las membranas de OI. Aunque estos índices se desarrollaron para evaluar el ensuciamiento en membranas de OI también pueden servir de referencia en la evaluación del ensuciamiento en membranas porosas de MF y UF.

Una desventaja de estas pruebas es que se basan en filtraciones convencionales y en final ciego. Mientras que las aplicaciones comerciales se realiza en filtración a flujo cruzado. Esto implica que las condiciones de flujo en el módulo no se toman en cuenta, mientras que éste es un parámetro crucial en la optimización del proceso. Sin embargo, la determinación experimental de estos datos es muy simple y, por lo tanto, son de uso frecuente.

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

2.6.2.1. Índice de densidad de sedimentos (SDI)

El *SDI* se aplica generalmente para predecir el potencial de ensuciamiento coloidal de un agua de alimentación a las unidades de OI así como para determinar la eficiencia de los procesos de pretratamiento.

La medida del *SDI* se realiza por un procedimiento estándar según norma ASTM D4189 [151]. 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 μm ubicada en una carcasa circular a una presión constante de 207 kPa (30 psi) en modo de filtración en final ciego. Los dos intervalos de duración de filtración que se miden son el tiempo inicial de duración de filtración de 500 mL de permeado (t_i) y el tiempo final de duración de filtración también de 500 mL de permeado (t_f). El tercer intervalo de tiempo (t) es 5, 10 o 15 minutos según sea el intervalo de tiempo entre las medidas de filtración inicial y final. El *SDI* se calcula según la Ecuación 10:

$$SDI = \frac{1 - \frac{t_i}{t_f}}{t} 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

En general, los fabricantes de membranas recomiendan un valor de SDI_{15} menor que 3 pero consideran aceptables valores de 4 o 5. Por ello, la mayoría de los estudios de pretratamiento se basan en un valor del SDI_{15} objetivo menor que 3.

Sin embargo, en la norma ASTM D4189 [151] sólo se especifica que las membranas deben tener un tamaño de poro medio de $0,45 \pm 0,2 \mu\text{m}$, y los valores del *SDI* obtenidos con membranas de diferentes suministradores, que presentan diferencias en su morfología como la porosidad, puede diferir.

El *SDI* es el método más comúnmente utilizado en la industria, pero sus limitaciones y falta de fiabilidad ha sido demostrada en varios estudios [152-154]. La medida del *SDI* es una medida estática de resistencia en la cual se asume que se produce una reducción lineal del flujo de permeado. Esta teoría permite conseguir buenos resultados cuando se trata de un agua bastante limpia ya que, en esos casos, los flujos inicial y final son similares. En cambio, la utilidad del *SDI* está limitada cuando se trata de aguas con un alto potencial de ensuciamiento ya que *SDI* no tiene ninguna relación lineal con el contenido coloidal y la derivación de este índice es muy empírico y no se basa en ningún mecanismo de

ensuciamiento [152, 155, 156]. Por estas razones, no se puede utilizar como entrada a los modelos matemáticos para predecir las tasas de ensuciamiento [157].

Para compensar las limitaciones que presenta el *SDI*, *J.C. Schippers* y *J. Verdouw* [152] propusieron un parámetro diferente: el índice de ensuciamiento modificado (*MFI*).

2.6.2.2. Índice de ensuciamiento modificado (*MFI*)

El *MFI*, también denominado como $MFI_{0,45}$, es un parámetro basado en el mecanismo de filtración de deposición por capa o formación de torta y tiene en cuenta el mecanismo de reducción de flujo que tiene lugar en los sistemas de membranas. Por lo tanto, representa mejor las condiciones de operación de las membranas que el *SDI* y puede utilizarse para medir un agua con un alto y bajo potencial de ensuciamiento.

El *MFI* se determina usando el mismo equipo y procedimientos que el *SDI* salvo que el volumen filtrado de agua es medido en intervalos de 30 segundos durante un periodo de 15 minutos de filtración, registrando los valores recogidos de volumen de permeado (V) y tiempo (t) en ese periodo. Para interpretar los datos experimentales obtenidos por el procedimiento se emplea la Ecuación 11 desarrollada por *J.C. Schippers* y *J. Verdouw* [152] siguiendo el modelo de resistencias en serie y considerando que la resistencia de ensuciamiento es debida a la formación de un depósito superficial o torta. Esta Ecuación 11 representa una relación lineal entre t/V (s/L) y V (L) y su pendiente es el valor que se identifica como valor del *MFI*, según la Ecuación 12.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{\Delta P A} + \frac{\mu \alpha C_b}{2\Delta P A^2} V \quad \text{Ecuación 11}$$

$$MFI = \frac{\mu \alpha C_b}{2\Delta P A^2} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde t (s) es el tiempo, ΔP (Pa) es la presión transmembrana, μ (Pa s) es la viscosidad dinámica, R_m (m^{-1}) es la resistencia hidráulica de la membrana, α (m/kg) es la resistencia específica del depósito o torta, A (m^2) es el área de la membrana, V (L) es el volumen y C_b (kg/m^3) es la concentración de partículas en agua.

El *MFI* se determina a partir de la curva donde que representa t/V frente al volumen acumulado, V , correspondiéndose con el gradiente de la zona lineal con mínima pendiente

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

en el gráfico. La medida del *MFI* se expresa en s/L^2 por las unidades empleadas V (L) y t (s).

En la Figura 14 se representa la forma típica de la curva t/V vs V , en la que se distinguen tres regiones. La zona del gráfico considerada es la lineal, en la que se produce la filtración a través de la torta, excluyéndose la zona inicial que corresponde al bloqueo de la filtración, y la zona final que considera filtración a través de la torta por compresión.

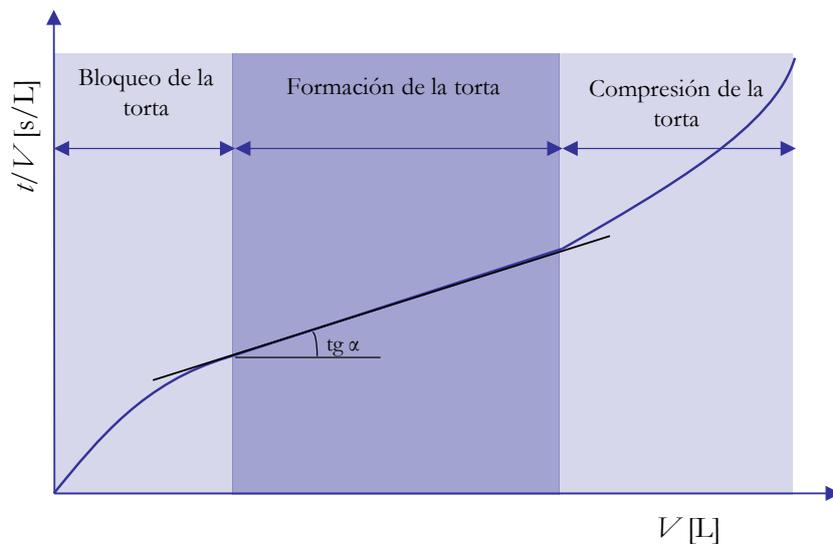


Figura 14. Perfil que se obtiene experimentalmente en la determinación del *MFI* [158].

En el caso de aguas con una elevada concentración coloidal, el gráfico t/V vs. V es menos lineal y, el cálculo del *MFI* se realiza a partir de la primera zonal lineal observada en el gráfico [155].

Los fabricantes de membranas recomiendan un valor de *MFI* menor de 1 s/L^2 para controlar el ensuciamiento de las membranas, con un valor máximo de 4 s/L^2 . Además la mayoría de estudios de *MFI* realizados se basan en un valor objetivo menor de 1 s/L^2 .

En la práctica, resulta más complejo el cálculo del *MFI* por lo que en la mayoría de los casos se opta por realizar únicamente la medida del *SDI*.

J.C. Schippers y *J. Verdoorn* [152] ya demostraron en sus primeros trabajos que el valor del *MFI* depende del peso molecular de corte de la membrana empleada en los ensayos. Por este motivo, diversos autores han desarrollado procedimientos de medida del *MFI* empleando membranas de menor tamaño de poro que se discuten en la sección 2.6.3.

2.6.3. Índices derivados del MFI y comparativa entre índices, métodos y parámetros

En esta sección de la tesis doctoral se presenta una revisión de las principales índices, parámetros y métodos empleados en la caracterización y evaluación del ensuciamiento que se refieren en la bibliografía de la materia. En la Tabla 4 se presenta un resumen de varios procedimientos aproximados a la medida del *MFI* junto con otros índices, parámetros y métodos utilizados hasta la fecha para la cuantificación del potencial de ensuciamiento. Las ventajas e inconvenientes de cada procedimiento de medida se comentan en los propios trabajos que se referencian en la Tabla 4 y en otros artículos de interés [158-159].

S.F.E. Boerlage et al. [157] comprobó que la membrana de MF de 0,45 μm , empleada en la determinación de *MFI*, no resultaba adecuada para detectar el ensuciamiento de materia en suspensión o coloidal de pequeño tamaño que puede ocurrir en membranas de OI, ya que no llegan a ser retenidas por la propia membrana de MF. Para superar este inconveniente *S.F.E. Boerlage et al.* [157] desarrolló el *MFI-UF* a presión constante ($MFI-UF_{const. pressure}$) donde se usa una membrana de UF en lugar de un microfiltro de 0,45 μm . Aunque el $MFI-UF_{const. pressure}$ es capaz de capturar las partículas finas, la duración del test puede durar más de 20 horas lo cual se considera poco práctico.

Los índices de ensuciamiento discutidos anteriormente han sido medidos a presión constante, mientras que la mayoría de los sistemas de membrana operan para una producción de flujo constante. Como resultado, *S.F.E. Boerlage et al.* [160] desarrollaron aún más la prueba del $MFI-UF_{const. pressure}$ con el objeto de desarrollar la medida en la filtración a flujo constante. Esto reveló una diferencia notable en la duración de la prueba en comparación con el *MFI-UF* a presión constante, ya que la medida del *MFI-UF* a flujo constante ($MFI-UF_{cont. flux}$) podía ser obtenida en 2h.

Recientemente, *S. Kbirani et al.* [161] propusieron el *NF-MFI* en la que se emplea una membrana de NF para la medida del *MFI*. Tal y como aparece en la Tabla 4, la medida del *NF-MFI* se realiza a presión constante. *Kbirani et al.* [161] demostraron que el *NF-MFI* era capaz de medir el potencial de ensuciamiento, incluso para partículas pequeñas, en particular para materia orgánica. Aunque este método es un paso hacia la obtención de índices de ensuciamiento más realistas, el modo de operación es aún a presión constante y a final ciego.

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

Un inconveniente que en general presentan los métodos modificados de medida del *MFI* es que requieren tiempos largos de medida, con sistemas de medida más complejos que los que se emplean para el *SDI* y el propio *MFI* original. Igualmente, el modo de filtración en operación a final ciego para medir el *MFI* y los procedimientos aproximados al *MFI* no simulan el modo de operación de flujo cruzado que se emplea en los sistemas de membranas de OI, de tal forma que no se tienen en cuenta las condiciones reales de flujo hidrodinámico.

Tal y como se detalló en la sección 2.5.4.4. las condiciones hidrodinámicas de flujo cruzado influyen en la deposición selectiva de las partículas más pequeñas o coloides, que son las que presentan más tendencia a depositarse sobre las membranas, como se ilustra en la Figura 15.

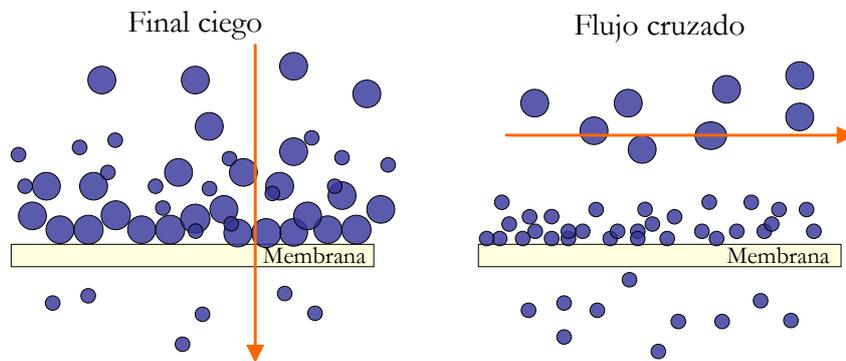


Figura 15. Efecto del flujo cruzado en la deposición de partículas sobre las membranas. Modo de filtración: (a) final ciego y (b) flujo cruzado, adaptado de [162].

Debido al equilibrio entre el flujo de convección y la retrodifusión de partículas, las partículas más grandes con mayores velocidades de retrodifusión tienden a alejarse de la superficie de la membrana, mientras que las partículas más pequeñas se depositan preferentemente como agentes ensuciantes. Estas condiciones hidrodinámicas en flujo cruzado conducen a una diferente composición y estructura de la torta cuando se compara con la filtración a final ciego [163].

Como se ilustra en la Figura 15 durante la filtración a final ciego, todas los agentes ensuciantes presenten en el agua de alimentación se depositan o pasan a través de la membrana como en el caso de las medidas del *SDI*, *MFI* y *MFI-UF*, mientras que en la filtración de flujo cruzado, los agentes ensuciantes se fraccionan por deposición selectiva.

Estos efectos hidrodinámicos de filtración de flujo cruzado, pueden potencialmente llevar a inexactitud en la medida del *SDI* y del *MFI* que se realiza a final ciego.

Con el fin de aproximar la medida del *MFI* al efecto de ensuciamiento de dichas partículas o coloides de menor tamaño, *S.S. Adham y A.G. Fane* [164] proponen el uso de una membrana selectiva de microfiltración MF operada en flujo cruzado denominando este índice como *CFS-MFI*. El término *CFS* (“*cross-flow sampler*”) indica la utilización de dicha membrana selectiva de MF en flujo cruzado. Con el filtrado de esta membrana de MF (que permite el paso de materia coloidal a través de ella) se realiza posteriormente la medida del *MFI/SDI*, según se indica en la Tabla 4. Aunque este método es una aproximación mejor para la determinación del ensuciamiento, el principal inconveniente que presenta es su configuración, ya que la operación de microfiltración a flujo cruzado está desconectada del dispositivo de medición a final ciego, es decir, la medida del *CFS-MFI* se realiza en un modo discontinuo.

Posteriormente *M.A. Jaaved et al.* [165] realizó la medida del *CFS-MFI* en un modo de operación continuo de tal forma que la medida del *MFI* a final ciego estaba directamente conectado al *CFS*.

Recientemente *L.N. Sim et al.* [162] extendieron los trabajos del $MFI-UF_{cont. flux}$ con el *CFS* para simular la deposición selectiva de los coloides en los sistemas reales de OI. El índice propuesto es conocido como $CFS-MFI_{UF}$ y empleando una membrana de UF para la medida del *MFI*. La idea de este índice se basa en que las partículas que son capaces de pasar a través del *CFS* y que se depositen en una membrana de UF representarán las partículas que provocarán el ensuciamiento en las membranas de OI.

J. Choi et al. [166] plantean procedimientos aproximados de medida de *MFI* realizando ensayos simultáneos con varios tipos de membranas (ver Tabla 4). El test, denominado como *Combination fouling index-MFI (CFI-MFI)*, intenta capturar todos los tipos de agentes ensuciantes de diferente naturaleza haciendo uso de las distintas membranas. Sin embargo, el enfoque planteado no es simple ya que se requiere de varios tipos de membranas.

Aunque los diferentes sistemas de medida aproximados del *MFI* consiguen mejorar la predicción en el ensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa OI, en general son procedimientos que presentan cierta complejidad o dificultad además de requerir tiempos relativamente largos para la obtención de la medida.

Tabla 4. Sumario de varios métodos, índices y parámetros empleados en la evaluación del ensuciamiento [Elaboración propia]

Métodos, índices y parámetros	Características	Ecuación	Observaciones
SDI (1995, [151])	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: plana de MF de 0,45 µm - Diagnósis: materia particulada - Modo de operación: final ciego y presión etc. - Mecanismos de ensuciamiento: ninguno - Test: tiempo vs volumen 	$SDI = \frac{1 - \frac{t_i}{t_f}}{t} \times 100$	<p>Limitaciones: el <i>SDI</i> es un método estándar (ASTM D4189) completamente empírico y no está basado en ningún mecanismo de ensuciamiento. No tiene ninguna relación con la concentración del agente ensuciante presente el agua. No es un método fiable que pueda ser usado para predecir el ensuciamiento. Se ha clasificado como un índice de ensuciamiento sobrestimado.</p>
MFI (J.C. Schippers, y J. Verdon, 1980 [152])	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: plana de MF 0,45 µm - Diagnósis: materia particulada - Modo de operación: final ciego y presión etc. - Mecanismo de ensuciamiento: filtración por torta - Test: t/V vs V (ej. cada 30s) 	$MFI = \frac{\mu l}{2\Delta P A^2}$	<p>Características: el <i>MFI</i>_{0,45} es una versión mejorada del <i>SDI</i> y deriva de la teoría de filtración por torta. El índice de ensuciamiento, I, se obtiene a partir de la pendiente de la parte lineal que resulta de representar t/V frente a V (volumen de filtrado).</p> <p>Limitaciones: se afirmó que este índice de ensuciamiento era inexacto debido a su fracaso para captar agentes ensuciantes con un diámetro de partícula inferior a 0,45µm.</p>
MFI-UF^{const.pressure} (S.F.E. Boerlage et al, 1997 [167])	<ul style="list-style-type: none"> - Tipo de membrana: hueca de UF (1,3 kDa) - Diagnósis: materia coloidal - Modo de operación: final ciego y presión etc. - Mecanismo de ensuciamiento: filtración por torta - Test: t/V vs V o $\Delta t/\Delta V$ vs V (ej. cada 10s) 	$MFI-UF = \frac{\mu l}{2\Delta P A^2}$ $MFI-UF = \frac{\mu \alpha_0 \Delta P^{\omega} C_b}{2\Delta P A^2}$	<p>Características: Se emplea una membrana de UF en lugar de una de MF con el fin de detectar el ensuciamiento por coloides. En la ecuación, α_0 es una constante, ω es el factor de compresibilidad de la torta, y C_b es la concentración de partículas en la alimentación.</p> <p>Limitaciones: el <i>MFI-UF^{const.pressure}</i> no es capaz de demostrar el comportamiento del ensuciamiento en procesos reales a flujo constante. Se requieren 20h para obtener una medida. Así mismo, la forma de obtener el factor de deposición es tedioso. A pesar de que la membrana de UF empleada en los ensayos es capaz de retener partículas y materia coloidal, sin embargo, no es lo suficientemente eficaz como para retener la materia orgánica.</p>

Métodos, índices y parámetros	Características	Ecuación	Observaciones
<p>MFI-UF_{cons.flux} (S.F.E. Boerlage et al., 2004 [160])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: plana de UF (10-200 kDa) - Diagnosis: Coloides - Modo de operación: final ciego y flujo cte. - Mecanismo de ensuciamiento: filtración por torta - Test: ΔP vs t o $\Delta t / \Delta V$ vs V 	$MFI-UF_{cons.flux} = \frac{\mu_{20^\circ C} J}{2\Delta P_0 A_0^2}$	<p>Características: el modo de operación es a flujo constante al igual que en los sistemas reales de OI. El índice de ensuciamiento, I se obtiene a partir de la pendiente que resulta de representar TMP (presión transmembrana) vs tiempo del filtración. ΔP_0 es la presión estándar a 2 bar.</p> <p>Limitaciones: el ensayo se realiza en condiciones de flujo acelerado que no permite representar el comportamiento del ensuciamiento a flujos de 20-30 L/m²h a los que opera normalmente los sistemas de OI. Al igual que el MFI-UF_{cons.pressures}, La deposición de partículas se considera a través de un factor de deposición y aunque a través de la UF es posible retener la materia particulada y coloidal, no es suficiente para retener la materia orgánica presente en la alimentación.</p> <p>A pesar de la mejoras del MFI-UF_{cons.flux} en la representación de algunas de las características de los sistemas de OI, sin embargo, la medición del MFI-UF_{cons.flux} no puede ser simulada en flujo cruzado.</p>
<p>NF- MFI (S. Kbirani et al., 2006 [161])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: NF - Diagnosis: materia orgánica - Modo de operación: final ciego y presión cte. - Mecanismos de ensuciamiento: filtración por torta - Test: $t / (V/A)$ vs V/A 	$MFI-NF = \frac{\mu I}{2\Delta P A^2}$	<p>Características: el test intenta capturar la porción de materia orgánica presente en el agua de alimentación.</p> <p>Limitaciones: el test se efectúa a presión constante y el factor de deposición de las partículas en flujo cruzado no se considera. Así mismo, no se logra la retención total de la materia orgánica.</p>
<p>CFS-MFI (S.S. Adham y A.G. Fane, 2008 [164])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: MF - Diagnosis: materia particulada - Modo de operación: flujo cruzado y final ciego (desconectados)/presión cte. - Mecanismos de ensuciamiento: filtración por torta - Test: t / V vs V 	$CFS-MFI = \frac{\mu \alpha C_b}{2\Delta P A^2} = \frac{\mu I}{2\Delta P A^2}$	<p>Características: Este índice incorpora el comportamiento hidrodinámico del flujo cruzado en la medida del índice de ensuciamiento. El CFS permite que las partículas de pequeño tamaño pasen a través de la membrana de MF, de esta forma, éstas podrán depositarse en la membrana de MF colocada la medición estándar del MFI a final ciego.</p> <p>Limitaciones: modo de operación en discontinuo.</p>

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

Métodos, índices y parámetros	Características	Ecuación	Observaciones
<p>CFS-MFI (M.A. Javed et al. 2009 [165])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: MF - Diagnóstico: materia particulada - Modo de operación: flujo cruzado y final ciego (conectado)/presión cte. - Mecanismos de ensuciamiento: filtración por torta - Test: t/V vs V 	$CFS-MFI = \frac{\eta_{30} \alpha C_b}{2\Delta P A^2} = \frac{\eta_{30} \alpha I}{2\Delta P A^2}$	<p>Características: La medida del CFS-MFI se realiza en continuo.</p> <p>Limitaciones: la membrana para la medida del MFI sigue siendo de MF y el modo de operación es a presión constante.</p>
<p>CFS-MFI_{UF} (L.N. Sim et al. 2011, [168])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: MF y UF - Diagnóstico del ensuciamiento: coloides - Modo de operación: flujo cruzado y final ciego, flujo cte. - Mecanismos de ensuciamiento: filtración por torta - Test: ΔP vs t 	$CFS-MFI_{UF} = \frac{\mu I}{2\Delta P_0 A^2}$	<p>Características: este índice tiene en cuenta el efecto hidrodinámico del flujo cruzado e incluye el factor de deposición. I' es la resistividad de la torta modificada por el CFS.</p> <p>El CFS-MFI_{UF} puede ser un enfoque más realista para determinar la captura de los agentes ensuciantes durante la OI mientras proporciona un método razonablemente fácil debido a su corto tiempo de filtración.</p>
<p>CFI (J. Choi et al. 2009, [166])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: MF y NF - Diagnóstico: - Modo de operación: presión cte - Mecanismos de ensuciamiento: - Test: t/V vs V (varias etapas de filtración) 	$CFI = \frac{\mu \alpha C_b}{2\Delta P A^2} = \frac{\mu I}{2\Delta P A^2}$ $CFI = w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 + w_4$	<p>Características: se trata de la combinación de varios índices de ensuciamiento, llamado MFI-HL (usando una membrana hidrofílica de MF), MFI-HP (usando una membrana hidrofóbica MF), y MFI-UF (usando una membrana hidrofílica de UF). El test intenta capturar todos los tipos de agentes ensuciantes de diferente naturaleza haciendo uso de las distintas membranas. M₁ es el valor MFI-HL, M₂ es el valor MFI-HP, y M₃ es el valor MFI-UF. Los factores de ponderación, w₁, w₂, w₃ y w₄, dependen de las características de la membrana.</p> <p>Limitaciones: el enfoque planteado no es simple, ya que se requiere de varios tipos de membranas. Así, el procedimiento de obtención del CFI es muy tedioso. Además, el índice de ensuciamiento se sigue midiendo bajo condiciones de presión constante.</p>

Métodos, índices y parámetros	Características	Ecuación	Observaciones
<p>“Normalized Fouling Rate” (NFR) (H.R. Rabie <i>et al.</i> 2001, [169])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: - Diagnósis: - Modo de operación - Mecanismos de ensuciamiento: - Test: t/V_s vs V_s 	--	<p>Características: Este método es usado para analizar los datos de una planta piloto a gran escala. El NFR está definido como la curva que resulta de representar t/V_s vs V_s, donde es el volumen específico, es decir, el volumen recolectado por unidad de superficie y por TMP a un tiempo t.</p> <p>Limitaciones: Aplicado a sistemas pilotos de gran escala. No puede ser usado como un indicador del potencial de ensuciamiento de un agua de alimentación. No es una respuesta instantánea del potencial del ensuciamiento del agua de alimentación.</p>
<p>k (L. Song <i>et al.</i> 2004, [1])</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Membrana: UF y OI - Diagnósis: coloides - Modo de operación: presión cte - Mecanismos de ensuciamiento: filtración por torta - Test: J vs t 	$k = \frac{R_f - R_0}{\eta_f}$	<p>Características: Este método de normalización tiene el objetivo de eliminar los efectos de los diferentes parámetros de operación en la determinación de la tasa de ensuciamiento, de esta forma, el potencial de ensuciamiento del agua de alimentación puede ser comparado sobre una base justa.</p> <p>Limitaciones: Uno de sus resultados indica que el potencial de ensuciamiento de partículas coloidales grandes aumenta cuando la presión de operación aumenta. Esto es principalmente debido al efecto de compresibilidad de la torta que está fuertemente relacionada con la naturaleza del coloide.</p>
<p>Membrane fouling simulator (MFS) (J.S. Vrompenelder <i>et al.</i> 2006)</p>		--	<p>El MFS usa los mismos materiales que una membrana arrollamiento en espiral OI/NF, las mismas dimensiones, el mismo comportamiento hidrodinámico y está equipado con un visor. Adecuado para observaciones in situ, a tiempo real, observaciones no destructivas y parámetros como la caída de presión puede ser monitoreada. Se usa principalmente como monitor del bioensuciamiento.</p> <p>Limitaciones: No es una respuesta instantánea del potencial de ensuciamiento.</p>

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

2.6.4. Índice de ensuciamiento, I

En la Ecuación 11, el término αC_b se entiende como una medida del potencial de ensuciamiento de un agua y se denomina usualmente como índice de ensuciamiento, I , o “*fouling index*” en su terminología inglesa. De tal forma que si se conocen los valores de α y C_b del agente ensuciante presente en el agua se puede determinar el valor de I según la Ecuación 13 [170]:

$$I = \alpha C_b \quad \text{Ecuación 13}$$

Igualmente que según la teoría de deposición por capa o formación de torta, cuando no hay compactación de la torta, el valor de la resistencia de la torta, R_c , puede reescribirse según la Ecuación 14 [152, 170]:

$$R_c = \frac{I V}{A} = \frac{\alpha C_b V}{A} \quad \text{Ecuación 14}$$

En la propia deducción del MFI [152] el índice de ensuciamiento, I , se relaciona con el índice de ensuciamiento modificado, MFI , con las características α y C_b , según la Ecuación 15:

$$MFI = \frac{\mu I}{2 \Delta P A^2} \quad \text{Ecuación 15}$$

El valor de MFI depende de las condiciones de operación de la filtración, concretamente de la diferencia de presión ΔP y de la superficie de filtración, A , según Ecuación 15, por ello su medida está normalizada en las mismas condiciones de operación que para el SDI (ver sección 2.6.2.1.). En cambio, el valor del *fouling index*, I , no depende teóricamente de estas condiciones siempre que la resistencia específica α no cambie por el efecto de la compresibilidad de la torta al incrementar la presión. Puede considerarse, por tanto, que I representa un valor normalizado del MFI que es independiente de los valores de presión y de superficie de membrana y que se puede determinar del propio MFI según Ecuación 15. No obstante, valores iguales de MFI obtenidos en diferentes condiciones de filtración para una misma muestra de agua no corresponden con valores iguales de I [161].

Para interpretar los datos se redefine la Ecuación 14 de la siguiente forma:

$$I = \frac{R_c}{(V/A)} \quad \text{Ecuación 16}$$

Por este razonamiento, se puede interpretar el índice de ensuciamiento, como un parámetro de ensuciamiento referido al incremento de la resistencia de la torta (R_c) por volumen específico de permeado (V/A) (por formación de torta como único tipo de mecanismo de ensuciamiento).

A partir del valor de I puede determinarse valor de “*specific cake resistance*” de las sustancias presentes que se depositan y producen el ensuciamiento por torta de la membrana, conociendo su concentración, C_b , según la Ecuación 13. No obstante, la resistencia específica de la torta (o permeabilidad de la torta) se ve afectada por la presión aplicada y que dicho efecto se puede representar (como una primera aproximación) por una expresión empírica de la forma de la Ecuación 17 [137].

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^n \quad \text{Ecuación 17}$$

donde α_0 es la resistencia específica de la torta a la presión de referencia y ΔP es la diferencia entre la presión aplicada y la presión de referencia. El exponente n es el coeficiente de compresibilidad, ya que proporciona una medida de este efecto. Los efectos de la presión sobre las características de la torta y los efectos de la compresibilidad, en particular para las dispersiones coloidales, es un tópico complicado que aún está siendo investigado.

Puede concluirse que la definición del índice I viene dada por la Ecuación 13 y que la determinación de su valor se obtiene experimentalmente a partir del MFI según la Ecuación 15. Conceptualmente el índice I es un parámetro que expresa el potencial de ensuciamiento de la materia presente en el agua al estar definido como producto de dos características de la misma: su resistencia específica α y su concentración C_b .

Algunos autores [161] le dan al *fouling index* un significado físico denominándolo resistividad (“resistivity”). El índice de ensuciamiento definido como producto αC_b y denominado indistintamente como I , FI o resistividad y expresado dimensionalmente en (m^{-2}) se determina generalmente a partir del valor obtenido de MFI y de las condiciones de operación, como se ha comentado, según la Ecuación 15.

El índice de ensuciamiento (o “*fouling index*”), que en el resto de apartados se denominará como “ P ”, es un parámetro que será considerado y referido en los capítulos de procedimientos de caracterización del ensuciamiento planteados en esta tesis.

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

2.6.5. Parámetro de medida del potencial de ensuciamiento, k

L. Song *et al.* [1] definieron un nuevo método de normalización para la determinación del potencial de ensuciamiento en procesos de membranas. Inicialmente concebido para evaluar el potencial de ensuciamiento coloidal y para el caso específico de membranas de UF, posteriormente se aplicó en la caracterización del ensuciamiento en los procesos de OI a gran escala [19, 171, 172].

El índice “ k ” ($Pa\ s/m^2$), en su término original denominado como *fouling potential* o potencial de ensuciamiento de un agua, se define según la Ecuación 18:

$$R_t^* = R_0^* + k \int_0^t J dt \quad \text{Ecuación 18}$$

En la Ecuación 18, J (m/s) representa el flujo específico de permeado o flux y R^* ($Pa\ s/m$) la resistencia al paso del flujo en el instante de tiempo inicial R_0^* y en el instante final R_t^* . En esta resistencia indicada con asterisco se considera incluida el efecto resistivo de la viscosidad y es equivalente al producto de la resistencia tal como se considera habitualmente R (m^{-1}) por la viscosidad dinámica del fluido μ ($Pa\ s$), tal como se indica en la Ecuación 19:

$$R_t^* = \mu R \quad \text{Ecuación 19}$$

En la presente tesis doctoral 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.

Si se considera que el índice k tiene un valor constante con el tiempo se deduce que su valor se puede determinar según la Ecuación 20. En la Ecuación 20, v_t representa el volumen específico total de permeado que ha pasado por la membrana desde el instante inicial hasta un tiempo t .

$$k = \frac{R_t^* - R_0^*}{v_t} \quad \text{Ecuación 20}$$

$$v_t = \int_0^t J dt \quad \text{Ecuación 21}$$

La Ecuación 20 puede considerarse como una definición operacional del potencial de ensuciamiento k , considerando su valor constante en el periodo de tiempo t . Según la Ecuación 20 al índice k puede darse la interpretación física de “incremento de resistencia por volumen específico de permeado” o tendencia de ensuciamiento de un agua respecto a permeado filtrado.

Como se verá en la presente tesis doctoral se ha considerado que este potencial de ensuciamiento puede definirse considerando las resistencias, R_t y R_0 en unidades de m^{-1} , es decir, como se han definido tradicionalmente. De tal forma que para distinguir a este parámetro se va a definir el potencial de ensuciamiento, como k_f (m^{-2}). Conceptualmente es el mismo parámetro k pero en unidades de m^{-2} en lugar de $Pa \cdot s/m^2$, debido al uso convencional de las unidades de m^{-1} como unidad de medida de la resistencia.

Los parámetros k y k_f se expresan y se definen finalmente según las Ecuaciones 20 y 22 respectivamente.

$$k_f = \frac{R_t - R_0}{v_t} \quad \text{Ecuación 22}$$

Considerando que la variación de la resistencia en un periodo de instante t es el valor de la resistencia de la torta formada, R_t ($=R_t - R_0$), por el paso en ese tiempo de un determinado volumen específico (volumen total de permeado por unidad de área de la membrana) en ese instante, t , k_f también se puede expresar según la Ecuación 23:

$$k_f = \frac{R_C}{(V/A)} \quad \text{Ecuación 23}$$

En esta tesis doctoral se ha seguido un procedimiento de evaluación del ensuciamiento, basado en este índice de potencial de ensuciamiento, k_p , de forma similar al índice k desarrollado por *L. Song* [1]. Para ello se ha tenido en cuenta que las resistencias hidráulicas, R_0 y R_p al principio y al final del ensayo de ensuciamiento respectivamente, están relacionadas con los flujos de permeados con el principio básico de transporte de la membrana:

$$R_0 = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{v_0} \quad \text{Ecuación 24}$$

$$R_t = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{v_t} \quad \text{Ecuación 25}$$

2.6. Técnicas de caracterización y evaluación del ensuciamiento

Donde v_0 y v_t representan la medida del flujo de permeado al principio y al final del ensayo de ensuciamiento respectivamente. $\Delta\pi$ es la presión osmótica (Pa), y ΔP es la presión de operación (Pa).

La metodología empleada para la determinación del parámetro k_f empleado en la evaluación del ensuciamiento coloidal se desarrolla en detalle en la sección 3.3.6. de la presente tesis doctoral.

2.6.6. Relación entre el potencial de ensuciamiento k_f y el índice de ensuciamiento I

Tanto el parámetro k_f (m^{-2}) como el índice I (m^2), expresan el incremento de resistencia por volumen específico de permeado.

Se puede observar una similitud entre el índice, I , y el k_f para el caso de mecanismo de ensuciamiento por deposición o formación de torta que es considerado de forma particular en el índice k_f y asumido por definición en el índice I . Esta similitud se puede observar comparando la expresión de R_c con ambos índices queda según las ecuaciones indicadas anteriormente como Ecuación 14 y 23 respectivamente:

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

Ecuación 14

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

Ecuación 23

I por definición es un parámetro que se considera constante al estar basada su deducción, según el MFI , en el mecanismo de deposición por capa por el cual la resistencia de la torta R_c se incrementa de forma constante respecto al volumen de permeado.

El parámetro k_f , en cambio, puede ser considerado constante o variable respecto al volumen de permeado según su definición original. En el caso del mecanismo de ensuciamiento de deposición por formación de torta, el parámetro k_f es constante y, como se menciona, presenta una similitud conceptual con el *fouling index*, I .

La comparación entre el procedimiento de medida de I , a partir del $MFI_{0,45}$, y de k_f se muestran en la Tabla 4.

2.7. Conclusiones: Fronteras del conocimiento

Este capítulo proporciona una visión generalizada de la teoría general del fenómeno del ensuciamiento en los procesos de membrana en general, particularizando en los sistemas de membrana de OI. Se detallan los fundamentos y los mecanismos de formación del ensuciamiento biológico, orgánico, inorgánico y coloidal, siendo el ensuciamiento coloidal el tema principal y, por tanto, abordado con más detalle. El capítulo finaliza con un análisis de las distintas técnicas, parámetros e índices empleados hasta la fecha en la caracterización y evaluación del potencial de ensuciamiento coloidal en membranas de OI. Del conocimiento adquirido mediante el estudio detallado de toda la investigación bibliográfica consultada, se comenta lo siguiente:

1. El ensuciamiento de las membranas es siempre un factor limitante que afecta al rendimiento de la tecnología de desalinización por ósmosis inversa. A pesar de que en las últimas dos décadas se han realizado números trabajos con el objeto de investigar el fenómeno del ensuciamiento, y empero de los avances logrados, los sistemas de membranas en general y en especial la OI sigue enfrentándose a los factores limitantes derivados del ensuciamiento de las membranas.
2. Entre todos los tipos de agentes ensuciantes, el ensuciamiento coloidal parece ser uno de las principales causas del ensuciamiento en las membranas de OI.
3. El proceso de ensuciamiento de las membranas de OI es un mecanismo complejo en el que las propiedades físico-químicas de las membranas, la calidad del agua de alimentación, los tipos de moléculas de solutos y las condiciones de operación, entre otras, juegan un papel muy importante en el desarrollo del ensuciamiento.
4. La mayoría de las investigaciones están destinadas al estudio del ensuciamiento de agentes ensuciantes de forma aislada y las interacciones agentes ensuciantes - iones divalentes. Sin embargo, la predicción precisa del potencial de ensuciamiento en membranas de OI, en aplicaciones industriales, pasa por comprender los mecanismos de ensuciamiento de aguas de alimentación que sean lo más representativas de los procesos industriales.
5. Existen lagunas en cuanto a métodos eficaces de caracterización y evaluación del ensuciamiento. Una de las razones por las que parece que los esfuerzos realizados en el avance del conocimiento resultan ser ineficaces en cuanto a la mitigación y control del

2.7. Conclusiones: Fronteras del conocimiento

ensuciamiento de las membranas son las lagunas en cuanto a métodos eficaces de caracterización y evaluación del ensuciamiento. La tarea de desarrollar herramientas de predicción fiable del ensuciamiento es extremadamente importante para la industria de la desalinización y debe ser visto como una cuestión que requiere una estrecha colaboración entre los investigadores por un lado y los diseñadores de plantas, operadores y fabricantes equipos por otro. Existen diferentes índices de ensuciamiento que han sido desarrollados y se siguen empleado en la industria. Sin embargo, basándonos en la revisión bibliográfica desarrollada en la presente tesis doctoral, aún queda un amplio campo de trabajo en la mejora de estos métodos, índices y parámetros de evaluación. Entre los puntos débiles o deficiencias observadas en los métodos actuales de evaluación del ensuciamiento cabe destacar lo siguiente:

- a) La mayoría de los índices convencionales como el *SDI* y el *MFI* resultan ser inadecuados.
- b) No se ha encontrado apenas documentación bibliográfica de índices o parámetros aplicados directamente en membranas de arrollamiento en espiral y a elevadas salinidades. La mayoría de los estudios están aplicados a escala de laboratorio con condiciones de operación bien controladas, en sistemas de membrana plana y a bajas salinidades. Sin embargo, es preferible que el potencial de ensuciamiento se determine con membranas de OI y preferiblemente en condiciones de operación y corrientes de alimentación representativas de los procesos reales de OI a gran escala.
- c) Hasta ahora el efecto de la presión osmótica potenciada (CEOP), debido a la formación de la torta no se ha tenido muy en cuenta en la medición del potencial del ensuciamiento. Sin embargo, la CEOP puede contribuir a una pérdida importante de rendimiento, más incluso, que la resistencia hidráulica aportada por la formación de la torta.

Para ampliar las fronteras del conocimiento, en relación con el problema del ensuciamiento en membranas de OI, el trabajo de investigación de esta tesis doctoral se centra dos aspectos básicos: (1) en la caracterización y la evaluación del ensuciamiento en membranas de arrollamiento en espiral y (2) su aplicación en el caso específico de agua de mar y con condiciones de operación similares a las encontradas a escala real.

Mencionada esta línea general en el que se enmarca la presente tesis doctoral, en la sección 1.2. del capítulo 1 se desarrollan los objetivos del trabajo de investigación. Como se comentó en dicha sección, estos objetivos surgen de los aspectos tratados en esta revisión bibliográfica, sin embargo, para una mejor comprensión del documento se ha considerado la inclusión de los mismos en capítulo 1.

Capítulo 3. Materiales y métodos

Índice

3.1. Introducción	77
3.2. Estudios de caracterización estructural y química de membranas de OI	78
3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal	93

3.1. Introducción

En este capítulo se presenta una descripción ordenada y detallada de los materiales y la metodología experimental utilizada para llevar a cabo los diferentes estudios presentados en la presente tesis doctoral. Dicha descripción incluye una exposición de los reactivos, instrumentos y técnicas utilizadas así como los diferentes procedimientos que han permitido la caracterización y la evaluación del ensuciamiento en elementos de membranas comerciales de arrollamiento en espiral.

La metodología está dividida en dos secciones, una correspondiente a la metodología específica para la consecución de los objetivos 1 y 2 (estudio, conocimiento y análisis de técnicas de caracterización empleadas en autopsias de membranas en la combinación de agentes ensuciantes) denominado como “*Estudios de caracterización estructural y química de membranas de OP*” y que se desarrollan en el capítulo 4 “*Caracterización estructural y química de membranas de ósmosis inversa en combinación de agentes ensuciantes*”

La segunda sección se corresponde con la metodología específica para la consecución de los objetivos 3, 4, 5 y 6 (interpretación, caracterización y evaluación de los mecanismos de ensuciamiento coloidal) denominado como “Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal” y que se desarrolla en los capítulos 5 y 6 “*Caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal inorgánico y orgánico en membranas de ósmosis inversa*” y “*Caracterización y evaluación del ensuciamiento en combinación de agentes ensuciantes en membranas de ósmosis inversa*”.

A continuación se describe los materiales empleados, las técnicas de análisis de muestras y la metodología empleada en cada una de las etapas de la investigación realizada.

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

3.2.1. Planta desalinizadora investigada

Los elementos de membrana de OI analizados fueron suministradas por la planta desalinizadora de Arucas-Moya, localizada en la costa norte de la isla de Gran Canaria, después de más de 4 años en funcionamiento.

Iniciando la prestación de servicios en 1995, esta instalación consistía en un único módulo de OI capaz de producir 4000 m³/día de agua desalinizada, apta para su distribución a los depósitos municipales de las redes de abastecimiento de Arucas y Moya. Esta obra fue diseñada y construida por Pridesa, hoy en día Acciona Agua.

Con motivo de la expansión económica y social, y con objeto de adecuarse a las crecientes necesidades hídricas, en 1998 el Ministerio de Medio Ambiente adjudicó a Pridesa la ampliación de la desalinizadora de Arucas-Moya, consistente en la construcción y puesta en marcha de un nuevo bastidor de OI con una capacidad de 5000 m³/día y la mejora de la antigua instalación, con el fin de obtener un centro de producción de agua desalinizada de 10000 m³/día. En 2006, Acciona Agua resulta adjudicataria de una nueva ampliación de la planta, consistente en el incremento de producción de la IDAM hasta 15000 m³/día, sin necesidad de ampliar la obra civil de la instalación e incorporando la última tecnología existente en materia de recuperación energética. La consecución de esta obra permite disponer hoy en día de una planta desalinizadora en la vanguardia de la técnica, que cuenta con una capacidad nominal de producción de 15000 m³/día capaz de satisfacer las necesidades y demandas hídricas de la zona.

El diagrama esquemático de la planta desalinizadora se muestra en la Figura 16. La captación de agua de mar se realiza mediante 6 pozos costeros y cántara de captación. En cuanto a la calidad del agua de alimentación al sistema de OI, en la Tabla 5 se resume el análisis químico del agua de mar en la región. La temperatura media del agua de mar es de unos 20°C, el SDI_{15} es aproximadamente 1, la turbidez inferior a 1 NTU y el pH 7,55.

En la sección de pre-tratamiento químico, es necesaria la dosificación ácido sulfúrico (ajuste del pH), hipoclorito sódico (cloración para la prevención del crecimiento biológico) y bisulfito sódico (neutralización del cloro remanente). En la sección de pretratamiento físico la planta dispone de un sistema de filtración compuesto por 4 filtros de arena y 4 filtros de cartucho.

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

Tabla 5. Análisis químico del agua de mar en la región [173].

Principales iones y compuestos	mg/L
Potasio (K^+)	483,49
Sodio (Na^+)	10995,20
Magnesio (Mg^{2+})	1589,77
Calcio (Ca^{2+})	443,70
Carbonatos (CO_3^{2-})	36,39
Bicarbonatos (HCO_3^-)	97,63
Cloruros (Cl^-)	20566,80
Fluoruros (F^-)	1,47
Sulfatos (SO_4^{2-})	2900,00
Sílice (SiO_2)	0,14
Boro (B^{3+})	5,00
Otros parámetros	
STD (mg/L)	37143
T (°C)	25

La producción del sistema se alcanza a través de 2 bastidores de OI con una capacidad de 7500 m³/día, respectivamente. En cada línea se encuentra instalada un grupo de alta presión y una bomba booster con un conjunto compuesto por 10 equipos de presión, ERI PX-220 para la recuperación de la energía. Así mismo, el sistema cuenta con un grupo de alta presión de reserva, pero en este caso, está compuesto por un sistema de Turbina Pelton para la recuperación de la energía.

Como sistema de post-tratamiento la planta desalinizadora cuenta con un sistema de remineralización basado en la inyección de dióxido de carbono e hidróxido de calcio, que permite adecuar el índice de Langelier a las exigencias prescritas por el RD 140/2003.

Las membranas empleadas en el proceso son de OI de arrollamiento en espiral de poliamida aromática (FILMTEC™ SW30HR-380) que operan a una presión de 68 bar. Por lo general, se reemplazan entre un 5 y un 8% de las membranas con el objeto de mantener la producción y la calidad del permeado. Las limpiezas químicas de las membranas se efectúan aproximadamente cada 3 meses.

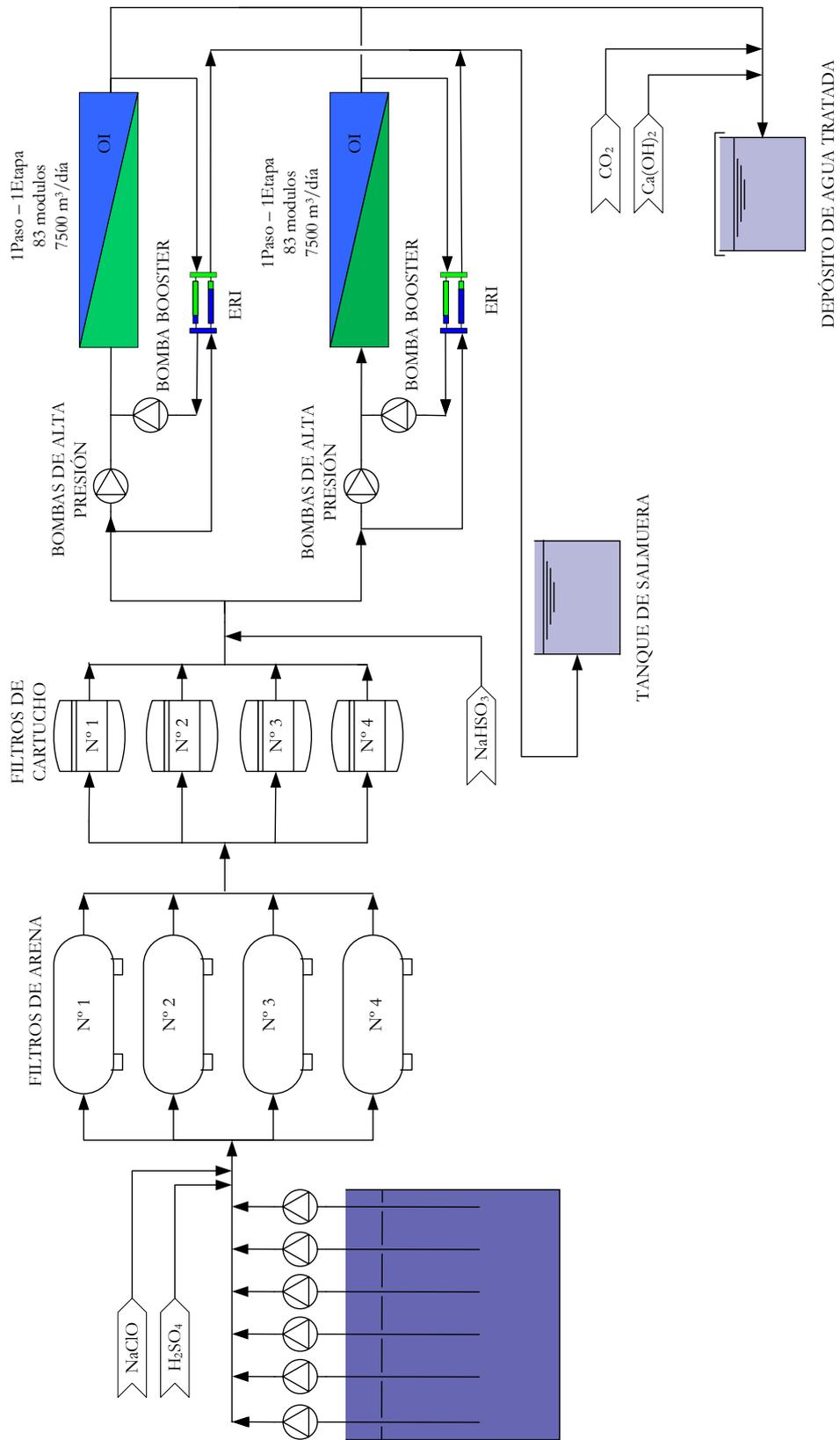


Figura 16. Diagrama esquemático de la planta desalinizadora de OI Arucas-Moya [Elaboración propia].

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

3.2.2. Reactivos

Los reactivos químicos utilizados en esta investigación se presentan en la Tabla 6, agrupados según la aplicación de la que han sido objeto. Los reactivos utilizados son del tipo “reactivo analítico” y fueron utilizados directamente sin modificación ni purificación adicional. Todas las disoluciones acuosas se prepararon a partir de agua bidestilada.

Tabla 6. Reactivos empleados en la caracterización estructural y química de elementos de membrana [Elaboración propia]

Reactivo	Fórmula	Pureza	Casa Comercial
Reactivos inorgánicos empleados en ICP-OES			
Ácido clorhídrico	HCl	30%	Merck
Ácido nítrico	HNO ₃	65%	Merck
ICP Solución patrón multielementos IV	23 elementos en ácido nítrico diluido: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, y Zn	1000 mg/L	Merck
Reactivos usados en cromatografía iónica			
Solución estándar para cromatografía iónica	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ y PO ₄ ³⁻	1000 mg/L	No 70000, Fluka
Carbonato sódico	Na ₂ CO ₃	≥99%	Merck
Bicarbonato sódico	NaHCO ₃	≥99,5%	Sigma-Aldrich
Ácido metanosulfónico	CH ₃ SO ₃ H	≥99,5%	Sigma-Aldrich

3.2.3. Metodología

En la Tabla 7 se esquematiza la metodología empleada en la caracterización estructural y química de los elementos de membrana investigados.

Tabla 7. Fases de la metodología del estudio de la caracterización estructural y química de elementos de membranas de OI [Elaboración propia].

Fase	
1	Selección de las membranas
2	Muestreo de las membranas
3	Preparación de las muestras
4	Selección de técnicas de análisis empleadas en autopsias de membranas
5	Métodos de análisis y medida para la caracterización estructural Microscopía óptica (OM) Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) Difracción de rayos X (XRD) Análisis térmico (DTA) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)
6	Métodos de análisis y medida para la caracterización química Fluorescencia de Rayos X (XRF) Cromatografía iónica (IC) Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

3.2.3.1. Selección de las membranas

En esta fase de la tesis doctoral se ha llevado cabo la autopsia de un elemento de membrana virgen y dos elementos de membrana afectados por el ensuciamiento. Ambos elementos de membrana son del mismo fabricante y el mismo modelo, más concretamente, FILMTEC™ SW30HR-380.

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

Los elementos de membranas sucios seleccionados para la autopsia estuvieron en servicio durante más de 4 años antes de que fueran eliminados para su inspección y análisis. Ambos elementos de membrana se corresponden con los primeros elementos de una caja de presión. En cuanto a las membranas seleccionadas, las principales características operacionales se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. Características de las membranas FilmTec™ SW30HR-380 [174].

Parámetro	Valor
Membrana	SW30HR-380
Material	Poliamida aromática
Área efectiva de la membrana (m ²)	35
Flujo de permeado (m ³ /día)	23
Rechazo de sal (%)	99,7
Max. presión de operación (bar)	83
Max. temperatura de operación (°C)	45
Rango de pH	2 – 11

La elección de este modelo de membranas se debe a su elevada superficie activa y su elevado rechazo en sales. Las membranas FILMTEC™ SW30HR-380 ofrecen un elevado rendimiento durante todo su ciclo de funcionamiento sin necesidad de tratamientos oxidantes. Se trata de una membrana de poliamida compuesta de una película delgada (espesor < 1µm) que se apoya sobre una capa polisulfónica (espesor de ~140 µm) de configuración de arrollamiento en espiral y con una elevada eficiencia de rechazo en sales [174].

3.2.3.2. Muestreo de las membranas

La disección del elemento de membrana virgen se ha llevado a cabo utilizando los medios y equipos del Laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Para ello se empleó una sierra circular para quitar los extremos de la carcasa y cortar posteriormente a través de la fibra de vidrio (ver Figura 17). Una vez abierta, se desenrollaron las hojas y se cortaron diversos fragmentos tal y como se muestra en la Figura 18 para su posterior estudio.



Figura 17. Disección del elemento de membrana virgen [Elaboración propia]

Los elementos de membranas sucias extraídas de la planta desalinizadora se abrieron lo más rápido posible para minimizar la posibilidad de crecimiento biológico en el módulo. Las muestras extraídas fueron amablemente proporcionadas por Acciona Agua, en condiciones secas, en láminas planas de 30x30 cm. Se tomaron un total de 32 muestras aleatorias que se corresponde con 2 muestras por cada elemento de membrana y por cada técnica instrumental a emplear.

1	2	3
4	5	6



Figura 18. Detalle de la extracción de muestras [Elaboración propia].

La hoja de membrana se divide en 6 partes para estudiar bien la distribución del ensuciamiento. Es muy importante coger la muestra con un bisturí estéril y cogerla siempre con pinzas.

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

3.2.3.3. Preparación de las muestras

En la Tabla 9 se resume la metodología empleada en la preparación de las muestras en función de la tecnología empleada en la caracterización química y estructural de los elementos de membrana y que se desarrollan en la sección 3.2.3.5. y 3.2.3.6.

Los dos elementos de membranas se desenrollaron y se cortaron en láminas de membrana más pequeñas de 30x30 cm. Se colocaron el total de las 36 muestras en placas petris de vidrio para conservar la capa de ensuciamiento y antes de cualquier análisis se desecaron en un desecador durante aproximadamente 2 días.

Tabla 9. Metodología empleada en la preparación de las muestras utilizadas en la autopsia de los elementos de membrana [Elaboración propia]

	Nº muestras ¹	Nº muestras ²	Preparación de la muestra	Tiempo de preparación/muestra
<i>OM</i>	1	4	Sin tratamiento previo	--
<i>SEM-EDX</i>	1	4	Sin tratamiento previo	--
<i>FTIR</i>	1	4	Sin tratamiento previo	--
<i>XRD</i>	1	4	a) Sin tratamiento previo b) Separación de la subcapa polisulfónica c) Calentamiento de la membrana a 485°C	-- 45 min 2 horas
<i>XRF</i>	1	4	Sin tratamiento previo	--
<i>ICP-OES</i>	1	4	1. Extracción con HCl 1:1 (~75°C) 2. Filtración de la muestra 3. Dilución de la muestra	15 min (extracción) 20 min (filtración y dilución)
<i>AAS</i>	1	4	1. Extracción con HCl 1:1 (~75°C) 2. Filtración de la muestra 3. Dilución de la muestra	15 min (extracción) 20 min (filtración y dilución)
<i>IC</i>	1	4	1. Extracción con H ₂ O suprapur en un baño ultrasónico 2. Filtración de la muestra 3. Dilución de la muestra	30 min (extracción) 20 min (filtración y dilución)

¹ Muestras correspondientes al elemento de membrana virgen

² Muestras correspondientes a los elementos de membrana afectados por el ensuciamiento (dos por cada elemento de membrana)

Para llevar una comparación, se aplicaron los mismos protocolos de análisis estructural y químico, tanto para el elemento de membrana virgen como para los elementos de membrana afectados por el ensuciamiento.

3.2.3.4. Selección de técnicas empleadas en autopsias de membranas

Existen numerosas herramientas empleadas en el diagnóstico, predicción, prevención y control del ensuciamiento. Una visión general de los instrumentos de análisis empleados en autopsias de membranas se puede encontrar en un artículo recomendable de *M. Pontié et al.* [34]. Así, en numerosos trabajos se describen técnicas de identificación de agentes ensuciantes en membranas de OI y NF [21, 39, 43, 144-149].

En este capítulo se ha pretendido recoger el mayor número de técnicas de caracterización estructural y química o al menos las más importantes y utilizadas. La justificación de la elección de las mismas deriva del rango de su utilización y a su complementariedad. Existen otras muchas técnicas que se pueden aplicar al estudio del ensuciamiento de membranas, pero sería imposible recogerlas todas en esta memoria.

Toda la instrumentación empleada en esta fase de la tesis doctoral pertenece a los distintos departamentos de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Técnica Nacional de Atenas. Los ensayos se realizaron en el laboratorio de Química Inorgánica y Analítica gracias a una estancia de 5 meses bajo la supervisión de Dr. María Ochsenkuehn Petropoulou.

3.2.3.5. Métodos de análisis y medida para la caracterización estructural

3.2.3.5.1. Microscopía óptica (OM)

La morfología de la superficie se observó por microscopía óptica usando un microscopio óptico *Zeiss AxioTech 100 HD* con observaciones ópticas (50x, 100x y 200x). Para llevar a cabo la observación, se tomaron varias fracciones de membranas de diferentes hojas de aproximadamente 4 cm².

3.2.3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos de las muestras se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido o SEM, *FEI*

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

Quanta 200 (resolución 6 nm). El microscopio electrónico de barrido está equipado con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía, *EDX-Genesis 4000*. Este detector permite realizar ensayos de análisis semicuantitativo y de distribución de los elementos presentes en la superficie de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido, es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque, a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

Las medidas se realizaron a presión de vacío en la cámara de presión a 80 Pa. El rango de voltaje de aceleración es de 20-25 kV, dependiendo de la muestra. La muestra no requiere ningún pretratamiento o revestimiento y fueron aseguradas al soporte de la muestra mediante una cinta adhesiva conductora de carbono de doble cara. La preparación de las muestras, previamente a su introducción en el microscopio consistió simplemente en su secado.

Se ha analizado tanto la superficie superior como la sección transversal de muestras de aproximadamente 1cm². Para el análisis de la sección trasversal, las porciones de membrana se orientaron perpendicularmente a la luz entrante/haz de electrones.

Esta técnica ha permitido la visualización de los depósitos acumulados sobre la membrana, debido a los fenómenos de ensuciamiento inorgánico, coloidal y microbiológico. A través de las fotografías SEM, se realizaron cuantificaciones del espesor de la capa de ensuciamiento y se confirmó la relación de causalidad entre los agentes ensuciantes presentes en la corriente de alimentación al sistema de OI y el ensuciamiento de las membranas. Como el microscopio electrónico utilizado está provisto de analizadores EDX, se pudieron realizar microanálisis de los elementos químicos mayoritarios presentes en la capa de ensuciamiento, incluyendo relaciones cuantitativas entre ellos.

3.2.3.5.3. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis estructural de los elementos de membranas se ha llevado a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD), permitiendo identificar las formas mineralógicas en las que precipitan las sales.

Los difractogramas han sido obtenidos en un difractómetro Siemens D5000, empleando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) con filtro de Ni y monocromador de grafito. En todos los casos los difractogramas se realizaron haciendo un barrido de forma continua entre los ángulos 2θ 10° y 80° , con toma de datos cada $0,05^\circ$ y con un tiempo de permanencia en cada ángulo de un segundo.

La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se ha llevado a cabo mediante el programa de búsqueda de *DIFFRAC AT* proporcionada como parte integral del difractómetro.

El análisis se ha llevado a cabo mediante tres formas diferentes: (1) análisis de la membrana sin ningún tratamiento previo (2) análisis de la capa activa después de la separación de la subcapa polisulfónica de la membrana y (3) análisis de la fracción inorgánica después de la descomposición por calentamiento del sustrato de membrana a 485°C como fue encontrado por TG (análisis termogravimétrico).

La parte activa de la membrana y la subcapa de las membranas estudiadas han sido separadas mediante peeling manual con una cinta adhesiva de doble cara. La preparación de las muestras consistió en el secado de fragmentos de membrana de pequeño tamaño ($\sim 2\text{ cm}^2$).

3.2.3.5.4. Análisis térmico

La pérdida de masa en función de la temperatura (TGA) se realizó simultáneamente con las medidas de análisis térmico (DTA) en un Mettler Toledo TGA/SDTA 851°. Las muestras de membrana se calentaron a una tasa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ en recipientes de alúmina (volumen: 40L, $P_{\text{máx}} = 2\text{ bar}$).

3.2.3.5.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Las características de los grupos funcionales se midieron utilizando un espectrómetro Jasco *FTIR-4200* combinado con un dispositivo de reflectancia total atenuada (*ATR POI 410-S* con cristal de Ge).

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica empleada para obtener el espectro infrarrojo de absorción, emisión o fotoconductividad. El término espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier tiene su origen en que se necesita una transformada de Fourier para convertir los datos en un espectro. El objetivo de cualquier espectroscopia de absorción (FTIR, UV – VIS...) es la medición de la capacidad de absorción de luz de una muestra a cada longitud de onda. Esta técnica irradia luz de diferentes frecuencias y mide cuánta luz ha sido absorbida por la muestra, a cada longitud de onda. El FTIR es un equipo que permite la identificación de grupos funcionales de materiales orgánicos y de determinadas estructuras de muestras sólidas y líquidas.

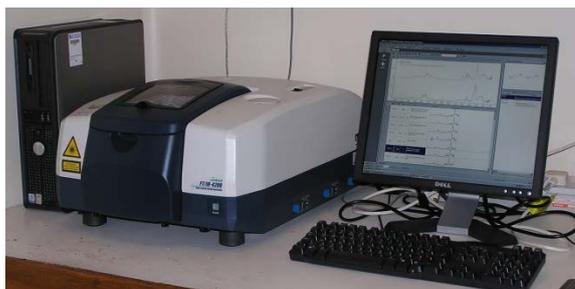


Figura 19. Equipo Jasco FTIR-4200 [Elaboración propia]

La región del espectro registrada ha sido fundamentalmente de 500 a 5000 cm^{-1} , que es la de mayor interés en el análisis de compuestos orgánicos. Las muestras de membrana tanto virgen como las sucias se colocaron previamente en placas *Petri* de vidrio y se secaron en un desecador durante 2 días. Tanto la membrana como la capa de suciedad se analizaron simultáneamente. Para esta medición, no se requiere ningún tipo de pretratamiento.

Ésta técnica aporta información relacionada con las vibraciones características de conjuntos de átomos ya que la frecuencia de la radiación infrarroja es del mismo rango que la frecuencia de las vibraciones moleculares. La frecuencia de vibración depende la naturaleza química de los átomos implicados en la vibración y del tipo de vibración.

La cantidad de radiación absorbida se mide como el porcentaje de transmitancia o de absorbancia. Teniendo en cuenta que cada molécula o grupo funcional tiene una o varias

absorciones características a longitudes de onda determinadas, a partir del espectro podremos identificar los grupos funcionales de cada muestra.

Comparando las bandas de absorción presentes en los espectros de infrarrojo del elemento de membrana virgen y una membrana sucia, se ha podido obtener información de la química de los depósitos formados sobre la superficie de la membrana.

3.2.3.6. Métodos de análisis y medida para la caracterización química

Las técnicas de análisis empleadas en el análisis químico de los agentes ensuciantes presentes en las membranas incluyen: fluorescencia de rayos X (XRF), cromatografía iónica (IC), espectroscopia de absorción atómica (AAS) y microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía (EDX).

3.2.3.6.1. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

El objetivo de este análisis semi-cuantitativo es determinar la composición elemental de una membrana virgen y de la capa de suciedad presente en las membranas sucias, con el objeto de establecer, en la medida de lo posible, la naturaleza química de los depósitos.

El equipo empleado para el análisis de las muestras es un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X (XRF) modelo *ADVANT XP*.



Figura 20. Equipo XRF modelo *ADVANT XP* [Elaboración propia].

Las muestras se conservaron en placas *Petri* de vidrio para preservar la capa de suciedad y se secaron en un deseador durante 2 días sin ningún tipo de pretratamiento.

3.2. Estudios de caracterización química y estructural de membranas de OI

La base de la muestra se preparó mediante la compresión de ácido bórico en una prensa hidráulica a una presión de 100 MPa durante 15s. Posteriormente las muestras se depositaron sobre el disco de ácido bórico antes del análisis de fluorescencia de rayos X. Los resultados se analizaron mediante el software semi-cuantitativo *Quantas*.

3.2.3.6.2. Cromatografía iónica (IC)

El sistema de cromatografía iónica consta de una bomba *Dionex BioLC-GS* gradiente de 50 y un inyector de muestra con un bucle de 25 μ L, acoplado a un detector de conductividad *Dionex BioLC-ED50*. Los parámetros cromatográficos para la determinación de aniones y cationes se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros cromatográficos para el análisis de los cationes y aniones [Elaboración propia]

Iones analizados	Fase estacionaria / supresor	Elución	Condiciones	Límites de detección (μ g/L)
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	Ion Pac AS 14 (250 x 4 mm, partículas de 9 μ m)	3,5 mM Na ₂ CO ₃ + 1,0 mM NaHCO ₃	Presión: 984 psi Conductividad de referencia: 17,20 μ s	Cl ⁻ : 20 NO ₃ ⁻ : 60 SO ₄ ²⁻ : 40 PO ₄ ³⁻ : 120
	Supresor: ASRS-ULTRA (4mm)	Caudal: 0,8mL/min		
K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Ion Pac CS 12A (250 x 4 mm, partículas de 8 μ m)	20 mM ácido metasulfónico	Presión: 1090 psi Conductividad de referencia: 1,82 μ s	K ⁺ : 90 Na ⁺ : 30 Ca ²⁺ : 80 Mg ²⁺ : 20
	Supresor: CSRS-ULTRA (4 μ m)	Caudal: 1,0mL/min		

Tanto las muestras de membrana virgen como las de las membranas sucias se pesaron previamente con el objeto de obtener la concentración en masa de materia depositada sobre la membrana. Las muestras se acondicionaron previamente en un desecador durante 24 h.

La extracción se realizó mediante un baño ultrasónico (Ultrasonik, NEY) con 15 mL de agua desionizada de alta pureza durante 15 min. El procedimiento fue repetido con otros 10 mL adicionales de agua desionizada de alta pureza utilizando la muestra de membrana

residuo. El lixiviado se filtró con filtros Whatman de nitrato de celulosa de 0,45 μm y se diluyó hasta un volumen final de 25 mL.

Las soluciones patrón de trabajo en el rango de 0,1-20 mg/L se prepararon a partir de una solución estándar multi-elementos de cromatografía de iones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-}) de 1000 mg/L (n° 700008, Fluka, Suiza) por dilución en agua ultra pura. Los eluyentes para cromatografía aniónica se prepararon por disolución de cantidades apropiadas de Na_2CO_3 ($\geq 99\%$, Merck) y NaHCO_3 ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich) y para cationes con ácido metanosulfónico ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich).

3.2.3.6.3. Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES y espectroscopia de absorción atómica (AAS)

El objetivo de la utilización del espectrofotómetro de emisión atómica (ICP-OES) y la espectroscopia de absorción atómica (AAS) es obtener, en la medida de lo posible, un análisis cuantitativo de los elementos que constituyen los depósitos ya que a diferencia de la técnica semi-cuantitativa XRF, ésta sólo analiza la superficie de la membrana.

Con el fin de extraer los depósitos, se pesaron con exactitud porciones de aproximadamente 3 cm^2 y se fragmentaron en porciones más pequeñas y se sometieron a una digestión en medio ácido para asegurar la disolución de los componentes más insolubles de la muestra. La digestión se realizó en 1:1 HCl al 30% en peso (Merck, Darmstadt) en una placa caliente a aproximadamente 75°C durante 15 min, permitiendo así, la lixiviación completa de los depósitos de la membrana, mostrado por el cambio de color de la membrana virgen.

Para llevar a cabo el análisis es necesario llevar a cabo previamente una filtración de la solución a través de filtros *Whatman* de nitrato de celulosa de 0,45 μm . La solución final se diluyó hasta un volumen final de 50 mL.

Para preparar las soluciones estándar (0,1-5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) se empleó una solución patrón multielemento IV (Merck, Alemania) de concentración 1000 mg/L de cada uno de los siguientes elementos: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, y Zn. Estas disoluciones estándar fueron preparadas en HNO_3 0,1 M usando HNO_3 suprapur al 65% en peso (Merck, Darmstadt) y agua desionizada de alta pureza (Easy pure II, LF sistema de agua ultra pura, Barnstead).

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

El espectrómetro, PerkinElmer Optima 700 DV, se ha empleado para determinar las concentraciones de elementos traza. Las condiciones de operación son las siguientes: potencia de radiofrecuencia 1450W, flujo de gas nebulizador 0,7 L/min, flujo de plasma gaseoso 15 L/min, bomba de nebulizador 1,50 mL/min, visión del plasma axial y radial. Los resultados fueron analizados utilizando el software Win lab 32™.

Para la medición de la concentración de los principales elementos (Na, K, Ca y Mg), se empleó un espectrómetro de absorción atómica *Varian* modelo AA240FS, junto con el software *SpectrAA*, versión 5.1. *Pro*.

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

3.3.1. Unidad de ósmosis inversa

Los ensayos de ensuciamiento forzados se llevaron a cabo en una versión modificada de la planta desalinizadora piloto de OI del fabricante Gunt Hamburg modelo CE530 que se muestra en la Figura 21. El equipo al completo está formado por una unidad de alimentación y un banco de ensayos conectados entre sí hidráulica y eléctricamente.



Figura 21. Vista general de la planta de ósmosis inversa [Elaboración propia].

El diseño de la instalación piloto cuenta con los siguientes elementos:

a) Depósitos de preparación del agua de alimentación

La unidad de alimentación contiene dos tanques de alimentación de 110L de capacidad cada uno y consta de un electroagitador para facilitar la disolución de los reactivos. Sobre estos depósitos se realiza la recirculación del agua de alimentación durante las pruebas, por lo que actuará como tanque de aporte del agua de alimentación a las bombas, así como depósito de acumulación de permeado y rechazo. Así mismo, se empleara para la adición del agente ensuciante. El depósito está construido en HDPE, polietileno de alta densidad y de alta resistencia química.

b) Sistema de bombeo de alta presión

A través de los depósitos de alimentación, el agua bruta es impulsada mediante una bomba de pistones, alcanzando las presiones requeridas para la desalinización de agua de mar. El sistema de bombeo de alta presión está equipado con los elementos de seguridad necesarios, válvulas de seguridad, válvulas de retención y un amortiguador de pulsaciones, tal y como se resumen en la Figura 22. La presión se controla a través de dos manómetros diferenciales y es ajustada manualmente a través de las válvulas de bypass y de rechazo.

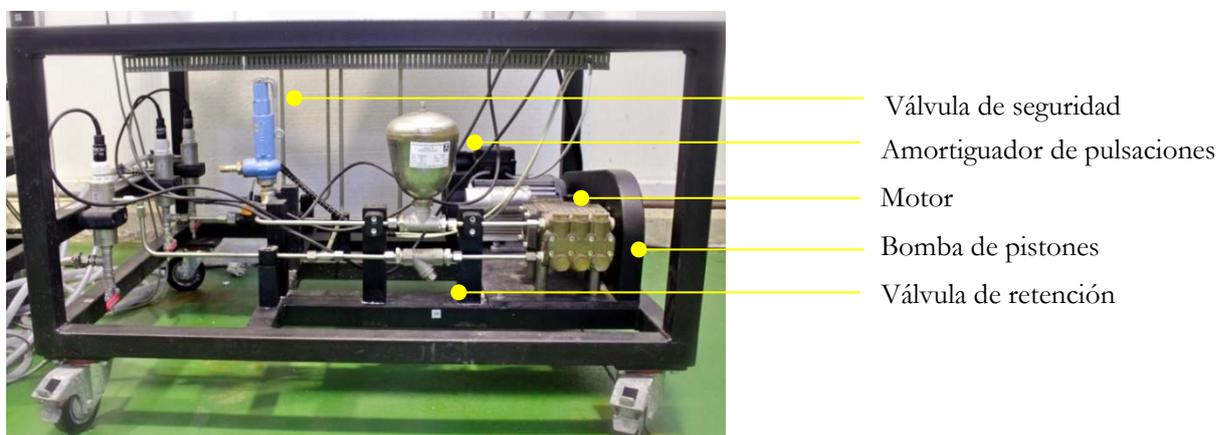


Figura 22. Sistema de bombeo de alta presión [Elaboración propia].

c) Sistema de control e instrumentación

El control de la instalación se lleva a cabo a través de un panel eléctrico donde se sitúan los arrancadores, los indicadores de operación y los medidores de campo que indican los parámetros de operación.

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

La instrumentación que dispone la instalación es la siguiente:

- a) Manómetros diferenciales con escala sectorial hasta 100 bar.
- b) Caudalímetros electrónicos de molino, tipo paletas con indicador en panel con escala de 0 - 6 y 0 - 1,8 L/min para línea de rechazo y permeado respectivamente.
- c) Interruptores de nivel tipo neumático.
- d) Sensores de conductividad y temperatura en la línea de alimentación, permeado y rechazo con salida de 4-20mA y escala de 0-200 ms/cm y 0-50°C con indicador en panel.

d) Banco de ensayos

Todos los dispositivos anteriormente nombrados se encuentran sobre dos bastidores metálicos que facilita su transporte e instalación. Ambos bastidores están conectados entre sí hidráulica y eléctricamente. Uno de ellos cuenta con los depósitos de alimentación y el otro cuenta con el banco de ensayos y el panel de control. Sus dimensiones son: altura (1,58 m), longitud (1 m), ancho (0,8 m).

Todos los equipos como la instrumentación nombrados en esta sección pertenecen al laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

3.3.1.1. Características técnicas de los equipos

Las características más relevantes de los equipos electromecánicos son:

Sistema de bombeo de alta presión:

Nº de bombas de alta presión	1
Tipo	Bomba de pistones
Marca	SPECK Pumps
Modelo	Kolben NP10/15-140
Caudal máximo (L/min)	14,6
Presión máxima (bar)	140
Material de los pistones	Cerámica
Temperatura máxima (°C)	70

Depósito de preparación de reactivos:

Nº de depósitos	2
Material	HDPE
Volumen (L)	100
Diámetro (mm)	460
Altura (mm)	725

Nº Electro agitador	1
Tipo	Vertical
Fabricante	Heidolph
Modelo	RZR 2052 control
Material del eje y hélice	AISI 304
Potencia del motor (W)	140
Velocidad del motor (rpm)	30-1000

Módulo de ensayo:

Nº módulo de alta presión	1
Fabricante	Phoenix
Material	Resina epoxi reforzada con fibra de vidrio
Presión de trabajo (psi)	1000
Diámetro interior (mm)	62
Longitud (mm)	651

Membrana de ósmosis inversa:

Fabricante	Filmtec
Modelo	SW30-2521
Rechazo de sales (%)	99,4
Material capa activa	Poliamida aromática
Tipo de configuración	Espiral

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

Sensores de conductividad:

Fabricante	WTW
Marca	Tetracon
Modelo	325
Conductividad	1 $\mu\text{s/cm}$ -2 s/cm
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	0-100

3.3.2. Esquema de funcionamiento de la instalación

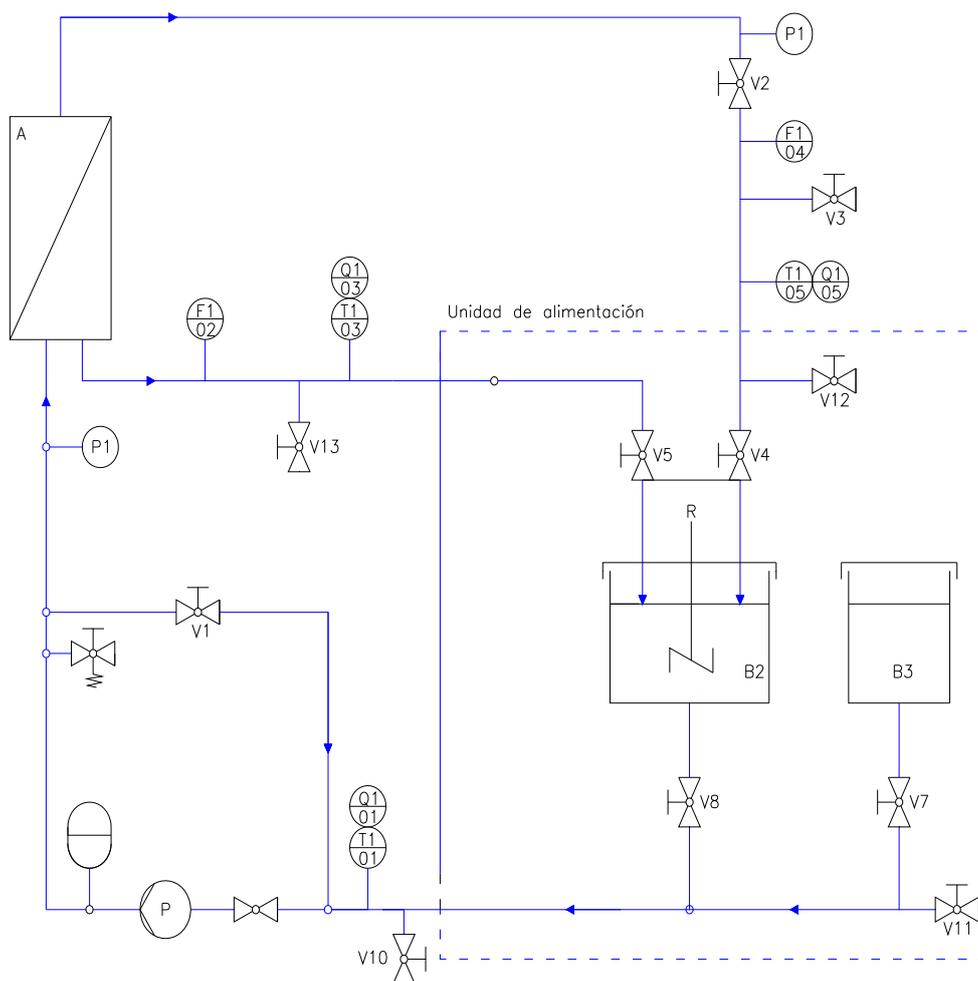
En la Figura 23 se adjunta el esquema de funcionamiento de la instalación de la planta desalinizadora de ósmosis inversa CE530.

La instalación posee un módulo de acero inoxidable que aloja la membrana de 2,5 pulgadas de arrollamiento en espiral.

La impulsión del fluido se realiza mediante un equipo de bombeo Kolben serie NP10/15-140 de la casa comercial Speck que suministra el caudal de agua suficiente en la línea de alimentación-rechazo, con una presión máxima de hasta 140 bar. Esta bomba ofrece un caudal máximo de 14,6 L/min, con una potencia de 4,3 kW en un régimen de funcionamiento de 140 bar.

La planta piloto está dotada de la suficiente instrumentación para hacer un adecuado seguimiento de los principales parámetros de operación, más concretamente, dos manómetros en las líneas de alimentación y rechazo (lo que permite conocer la presión del fluido a la entrada y a la salida del elemento de membrana), dos caudalímetros instalados en las líneas de permeado y rechazo, y tres sondas de conductividad y temperatura en las líneas de alimentación, permeado y rechazo.

El sistema de tuberías para la conducción del agua en las líneas de alimentación rechazo y permeado, están dotadas con válvulas de tres vías para la toma de muestras.



Equipos	Instrumentación	Valvulería
A Módulo de membrana	FI Caudalímetro	 Vál. de seguridad
B2 Depósito de agua bruta	TI Termómetro	 Vál. de seguridad a mano
B3 Depósito de agua de lavado	PI Manómetro	 Amortiguador de pulsaciones
P Bomba	QI Conductímetro	
R Mecanismo de agitación		

Figura 23. Esquema de funcionamiento de la instalación [Elaboración propia].

3.3.3. Equipo medición del $MFI_{0,45}$

En la Figura 24 (a) se muestra el esquema de la instalación empleado en la medida del MFI . El sistema de filtración a final ciego consta de un portafiltro para membranas circulares de

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

la casa comercial Sartorius de 47 mm de diámetro (área de filtración nominal 17,3 cm², efectiva de 13,8 cm²). Para la medida del *MFI* se ha empleado la membrana correspondiente de microfiltración de 0,45 μm de celulosa (Pall, ref GN-6 Metrice). En la Figura 24 (b) se muestra una imagen del detalle del portafiltro empleado junto con los elementos de regulación empleados en el sistema.

El *MFI* se determina en las mismas condiciones que el procedimiento estándar de la norma ASTM D4189 utilizado en la medida del *SDI*, salvo que el volumen filtrado de agua es medido en intervalos de 30 segundos durante 15 minutos de filtración manteniendo la presión de operación a 2,1 bar [152]. Para ello se registra los valores del volumen de permeado V recogido con respecto al tiempo, t en ese periodo. Para interpretar los resultados se emplea las Ecuaciones 11 y 12 desarrolladas por *J.C. Schippers* y *J. Verdon* [152] desarrolladas en la sección 2.6.2.2.

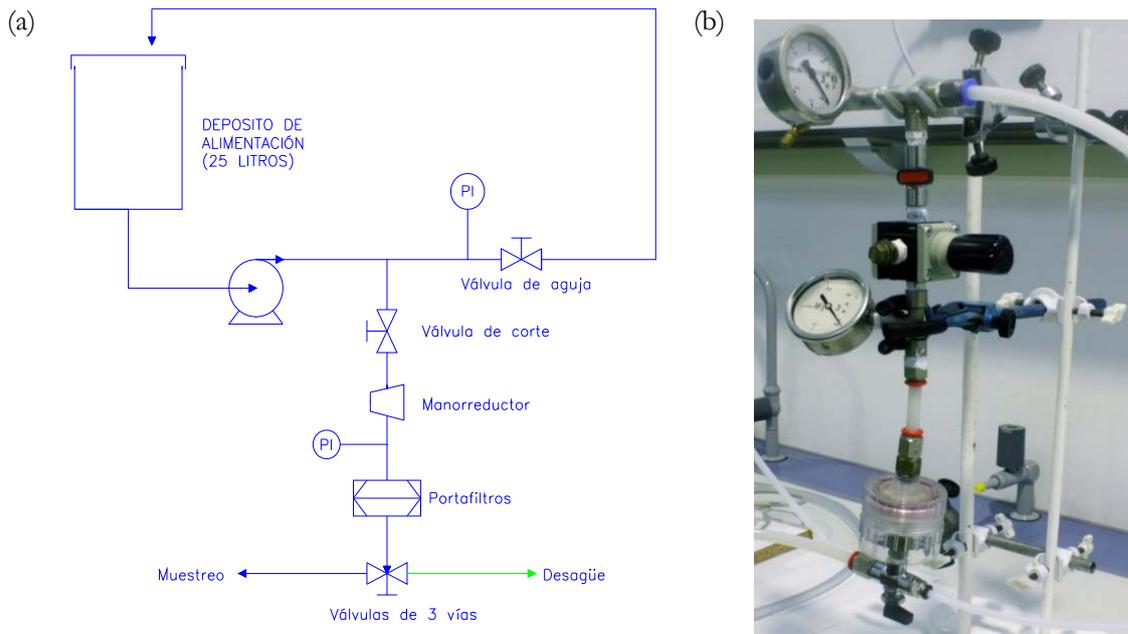


Figura 24. (a) Esquema experimental para la determinación de MFI y (b) detalle del sistema de filtración [Elaboración propia].

Las medidas del volumen total de permeado se han tomado por lectura de peso en una báscula (báscula digital Baxtran BW30, peso máximo 30 kg, precisión 1 gramo) en intervalos equiespaciados de 30 segundos. Con los datos obtenidos se determina la curva correspondiente t/V frente a V .

3.3.4. Membranas de OI empleadas en los ensayos

La planta piloto está equipada con un elemento de membrana de OI de arrollamiento en espiral de Filmtec modelo FT30 SW30-2521. El área de la superficie activa de la membrana es 1,2 m². Se trata de una membrana de película delgada de 3 capas: una capa ultra-delgada de 1,3 bencenodiamina (0,02 μm de espesor), una entrecapa de polisulfona microporosa y una malla de soporte de poliéster de alta resistencia. La malla no tejida proporciona el soporte estructural. En la Tabla 11 se resumen las especificaciones del elemento de membrana.

Tabla 11. Especificaciones de la membrana SW30-2521 Filmtec [175].

Características	
Tipo de membrana	Poliamida compuesta de capa fina
Tipo de arrollamiento	Espiral
Área activa de la membrana	1,2 m ²
Rechazo de sales	99,4%
Límites de operación	
Máxima presión de operación	69 bar
Máxima temperatura de operación	45°C
Máxima caída de presión	1 bar
Máximo caudal de alimentación	1,4 m ³ /h
Rango de pH (operación continua)	2-11
Rango de pH (limpiezas de corta duración)	1-13
SDI	<5
Tolerancia cloro libre	<0,1 ppm
Dimensiones	
A:	533 mm
B :	30,2 mm
C:	19 mm
D:	61 mm

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

3.3.5. Reactivos químicos empleados

Los reactivos químicos utilizados en esta sección de la investigación se presentan en la Tabla 12, agrupados según la aplicación de la que han sido objeto.

Tabla 12. Reactivos empleados en los ensayos de ensuciamiento forzado
[Elaboración propia]

Reactivo	Formula	Pureza	Casa Comercial
Modelos de agentes ensuciantes			
Sílice coloidal LUDOX® TMA	SiO ₂	34%	Sigma-Aldrich.
Alginato de sodio	C ₆ H ₇ O ₆ Na (fórmula química de un monómero).	--	Sigma-Aldrich.
Reactivos usados en el acondicionamiento del agua			
Ácido clorhídrico	HCl	30%	Panreac
Hidróxido de sodio	NaOH	≥99%	Panreac
Cloruro sódico	NaCl	99,4%	Regenia
Bisulfito sódico	NaHSO ₃	40% p/v	Panreac
Limpieza química de las membranas			
Hidróxido de sodio	NaOH	≥99,0%	Panreac
Na-DSS ¹	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	≥99,0%	Sigma-Aldrich
Osmotec 2691	--	--	BKG Water Solutions Osmotech™
Ácido cítrico anhidro	C ₆ H ₈ O ₇	99,0%	Panreac

¹Na-DSS: Dodecil sulfato de sodio

Tal y como se resume en la Tabla 12, se emplearon dos modelos de agentes ensuciantes de naturaleza coloidal, el alginato de sodio y la sílice. La justificación de la elección de estos dos tipos de agentes ensuciantes de naturaleza coloidal orgánica e inorgánica queda justificada en esta misma sección en la Fase 2. Elección de los agentes ensuciantes y definición del número de ensayos.

El cloruro sódico empleado es una sal vacuum de alta pureza con un contenido en cloruro sódico del 99,4% obtenida por evaporación al vacío a partir de una salmuera purificada.

3.3.6. Metodología

La metodología que se va a utilizar para alcanzar los objetivos 3 - 6 que se han propuesto en la presente tesis doctoral consta de las siguientes fases que se pasan a describir a continuación:

Tabla 13. Fases de la metodología desarrollada en los estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal [Elaboración propia]

Fase	
1	Planta piloto de ósmosis inversa <i>a) Condiciones que debe cumplir la instalación</i> <i>b) Ensayos previos de puesta a punto</i> <i>c) Determinación de las condiciones de operación</i> <i>d) Esquema de funcionamiento seguido en los ensayos: modo de ensayo</i> <i>e) Registro de datos</i>
2	Elección de los agentes ensuciantes y definición del número de ensayos
3	Elección de la membrana de ósmosis inversa
4	Caracterización y acondicionamiento del agua de alimentación
5	Ensayos de caracterización de la membrana limpia: pruebas de rendimiento de la membrana
6	Ensayos de ensuciamiento <i>a) Protocolo de los ensayos</i>
7	Limpieza de la membrana
8	Normalización de los de los datos
9	Determinación del potencial de ensuciamiento de la corriente de alimentación <i>a) Determinación del $MFI_{0,45}$</i> <i>b) Determinación del parámetro, k_f y k_f^* (incluyendo los efectos de la CEOP)</i> <ol style="list-style-type: none"> 1) Determinación de la resistencia de la membrana, R_m 2) Determinación de la presión osmótica inicial transmembrana 3) Determinación de la resistencia por ensuciamiento, R_c 4) Determinación del potencial de ensuciamiento k_f 5) Corrección de la concentración de polarización: determinación de k_f^*

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

Fase 1. Planta piloto de ósmosis inversa

a) Condiciones que debe cumplir la instalación

La planta de OI diseñada, debe de satisfacer una serie de necesidades dentro del programa de investigación, por lo que debe de incluir una serie de modificaciones para llevar a cabo los ensayos.

En esta fase de la tesis doctoral se procedió a la adaptación de la planta piloto desalinizadora existente de la casa comercial *Gunt Hamburg* modelo *CE530* de OI, que previamente estaba destinada a fines de formación, a las condiciones de operación necesarias para desarrollar los ensayos de ensuciamiento.

Las modificaciones adicionales a la configuración original del fabricante incluyen: la instalación de un depósito de alimentación de 300L de capacidad y un sistema de automatización del proceso.

Con objeto de automatizar el proceso, la planta desalinizadora fue ampliada con un sistema de telecontrol y automatización industrial. Se trata de un sistema de control remoto que permite controlar y monitorizar todo lo que sea susceptible de ser medido mediante sensores.

El sistema automatizado de control de la planta cuenta con una serie de sondas instaladas en diferentes puntos de las conducciones, y que transfiere la señal en continuo, a través de registradores de datos o data loggers modelo ADAM, hasta un ordenador que controla el sistema. En este ordenador se utiliza el software específico, Hecatón, para el registro y análisis de la evolución de los parámetros fundamentales en el control de la planta.



Figura 25. Vista del ordenador conectado al sistema automatizado de control de la planta y detalle del software Hecatón [Elaboración propia].

Los lazos de control automatizados incluyen los caudalímetros electrónicos de molino, tipo paletas que permiten el registro automatizado de los caudales de permeado y rechazo, mediante conexión con el data logger y el ordenador de control.

Existen otros lazos de control automatizados pero no directamente al ordenador de control que son: las sondas de temperatura y conductividad en las líneas de alimentación, permeado y rechazo.

b) Ensayos previos de puesta a punto

El desarrollo de los ensayos previos ha permitido la adquisición y el desarrollo de todos aquellos conocimientos, técnicas y experimentos necesarios para alcanzar los objetivos planteados.

- Calibración de los sistemas de medición

La calibración de los distintos instrumentos utilizados en el banco de ensayos se ha realizado de acuerdo con las normas ASTM que a continuación se relacionan:

ASTM D1125 – 14 Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water

ASTM D1293 – 12 Standard Test Methods for pH of Water

Las concentraciones del agua de alimentación, permeado y rechazo son determinadas por la conductividad eléctrica. De tal forma que para la determinación de las concentraciones se creó una curva de calibración de los conductímetros con diferentes soluciones de NaCl que van desde 0,0% hasta el 4,0% en peso.

- Determinación del caudal de permeado y conversión de trabajo

Los sistemas de membrana son diseñados de tal forma que cada elemento de membrana funcione dentro de un marco de condiciones de funcionamiento recomendadas por el fabricante, con el objeto de reducir al mínimo el ensuciamiento de la misma y para excluir los posibles fallos mecánicos.

Las condiciones de funcionamiento de un elemento de membrana está limitado por: la conversión máxima, el flujo mínimo de rechazo, el máximo flujo de alimentación y la máxima velocidad de flujo.

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

Antes de empezar con los ensayos se estableció el caudal permeado (L/min) y la conversión de trabajo con la que se iba a realizar los ensayos, teniendo en cuenta como parámetro principal el flujo de permeado (L/m²h).

Estos valores se establecieron teniendo en cuenta:

- 1) Las instrucciones de diseño del fabricante de los elementos de membrana comerciales (Form No. 609-02054-0812) [176].
- 2) Los resultados de realizar una simulación con el software ROSA (Reverse Osmosis System Analysis) versión 9.1 [177].

En la Tabla 14 se resumen las pautas recomendadas para el diseño de sistemas de OI con elementos Filmtec de 2,5 pulgadas.

Tabla 14. Pautas para el diseño de elementos Filmtec en pequeñas aplicaciones de agua de mar [176].

Parámetros	Fuente de alimentación	
	Pozo o MF	Toma abierta
Índice de densidad de sedimentos	SDI<3	SDI<5
Flujo (L/m ² h)	22	19
Conversión máxima por elemento (%)	15	13
Caudal máximo de permeado (m ³ /día)	2,6	2,3
Caudal mínimo de rechazo (m ³ /h)	0,2	0,2

Hay que indicar que los valores dados en la tabla son valores típicos para la mayoría de los sistemas de OI con membranas de 2,5 pulgadas, pero no están destinados a ser valores límites. En nuestro caso trabajaremos con un agua de mar preparada con cloruro sódico a partir de agua de abasto con lo que consideraremos un SDI<3, véase Fase 4. Caracterización y acondicionamiento del agua de alimentación.

En cuanto a las simulaciones realizadas con el software ROSA 9.1, la membrana empleada en los ensayos no está disponible en la base de datos del software, por lo que se realizó la proyección con otra membrana del mismo diámetro. La relación entre las áreas activas de ambos elementos de membrana nos permitirá realizar la proyección para nuestra membrana.

En nuestro caso se quiere simular el elemento de membrana SW30-2521 con la SW30-2540, ambas con un diámetro de 2,5 pulgadas y con un área activa de 1,2 y 2,6 m² respectivamente. De esta forma se obtiene que la relación entre áreas activas de los elementos es de 0,462. De tal forma que el caudal de permeado simulado habrá que multiplicarlo por esa relación de áreas. El resto de parámetros como la presión de operación, conversión, rechazo, pueden usarse directamente desde la simulación.

Teniendo en cuenta esto, la determinación del caudal de permeado con la que se trabajará se realizó de forma iterativa introduciendo los datos de forma manual en cada una de las cinco pestañas que aparecen en el software ROSA y posteriormente se calculó, nuevamente, los caudales teniendo en cuenta la relación entre áreas activas.

Pestaña 1) Project Information. En esta ventana se introdujeron los datos generales del proyecto a estudiar y se seleccionaron las unidades de medida a emplear (m³/h, bar, °C).

Pestaña 2) Feed Data. En esta pestaña se seleccionó el tipo de agua que en este caso es «Agua de mar con una filtración de membrana genérica, SDI<3». También se introdujeron el pH, la temperatura y los valores de los iones del agua de alimentación referente a la Tabla 18 que se corresponde con los datos del agua de alimentación de un día normal de trabajo. Un ejemplo de la pantalla en cuestión se observa en la Figura 26.



Figura 26. Pestaña 2) Feed Data [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

Una vez introducidos los resultados del análisis del agua de mar sintética (ver Tabla 18), el programa ajustó de forma automática algunos iones de ciertas sales resultando la composición iónica del agua de mar, la que se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Valores de los iones ajustados [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]

Ion	mg/L
Amonio (NH ₄ ⁺)	0
Potasio (K ⁺)	10,79
Sodio (Na ⁺)	12131,53
Magnesio (Mg ⁺²)	0
Calcio (Ca ⁺²)	125,43
Estroncio (Sr ⁺²)	0
Bario (Ba ⁺²)	0
Carbonatos (CO ₃ ²⁻)	4,05
Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	67,36
Nitratos (NO ₃ ⁻)	0
Cloruros (Cl ⁻)	18800,23
Fluoruros (F ⁻)	0
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	129,47
Sílice (SiO ₂)	0
Boro (B)	0

Pestaña 3) Scaling Information. En esta pestaña se muestra la temperatura asignada en la Pestaña 2 y se especifica la conversión. Una muestra de la ventana se presenta en la Figura 27. En esta pestaña se ha seleccionado la opción de «No adición de productos químicos».

Pestaña 4) System Configuration. Esta pestaña contiene la mayoría de las variables del proceso y permite crear la configuración completa del sistema. En nuestro caso se trata una configuración de un solo elemento de membrana. Se introdujeron los valores invariables como son el modelo de la membrana, una única caja de presión y un único elemento de membrana. Se introdujeron el caudal de entrada (Feed Flow), la conversión (Recovery), la temperatura de operación y, por último, el “Flow Factor”. Una muestra de esta pantalla se observa en la Figura 28.

La determinación del caudal de permeado se realizó por tanteo y de forma iterativa, introduciendo los datos de forma manual en el software ROSA 9.1. En primera instancia se introdujo un valor al azar de caudal de permeado teniendo en cuenta las instrucciones de

diseño del fabricante de la membrana. Así, posteriormente, se recalcularon los datos obtenidos de caudal de permeado, rechazo y alimentación teniendo en cuenta la relación entre las áreas activas de ambos elementos. Por último, se analizaron los resultados del programa con las instrucciones de diseño del fabricante teniendo especialmente en cuenta en el flujo de permeado, J (L/m²h). Si el caudal de rechazo es inferior o bien el flujo de permeado no cumple con las recomendaciones, entonces se aumenta el caudal de permeado y/o conversión.

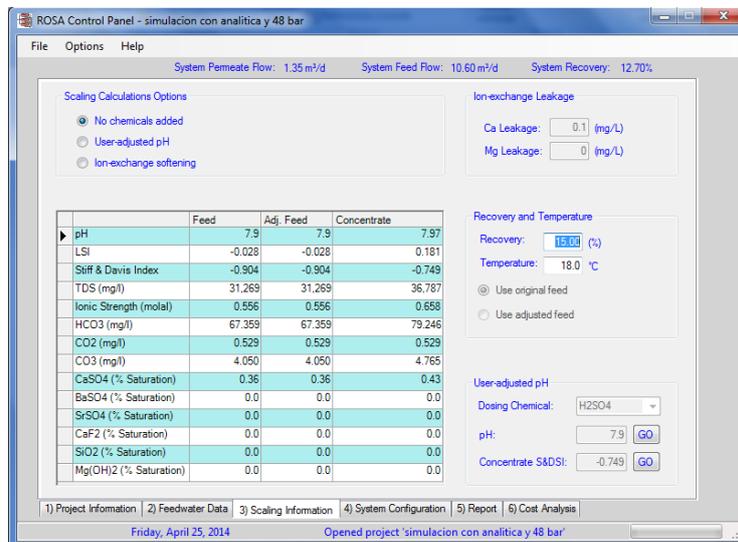


Figura 27. Pestaña 3) Scaling Information [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]

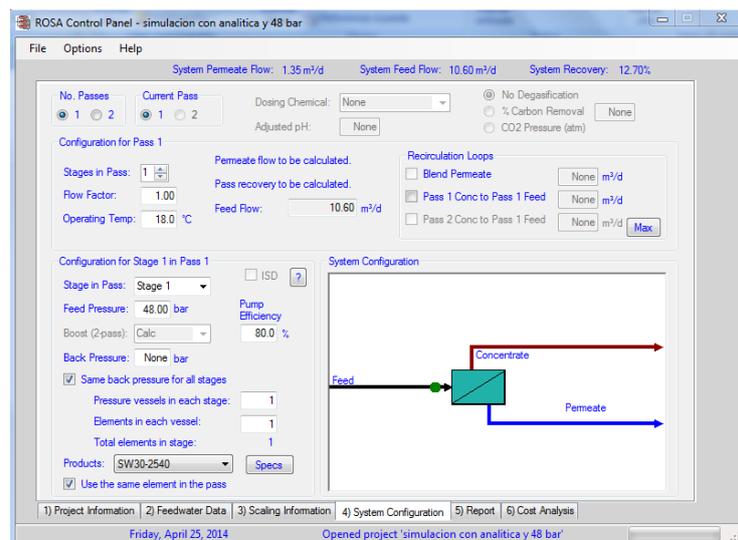


Figura 28. Pestaña 4) System Configuration [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

Pestaña 5) Report. Por último, seleccionando esta pestaña se despliega una ventana con toda la información inicial y la resultante de los cálculos (ver Figura 29).

La condición para tomar como válido el caudal de permeado es que cumpla con un flujo de permeado de unos 20-22 L/m²h, un caudal máximo de permeado de 2,6 m³/día, un caudal mínimo de rechazo de 0,2 m³/h y un factor de conversión inferior al 15%.

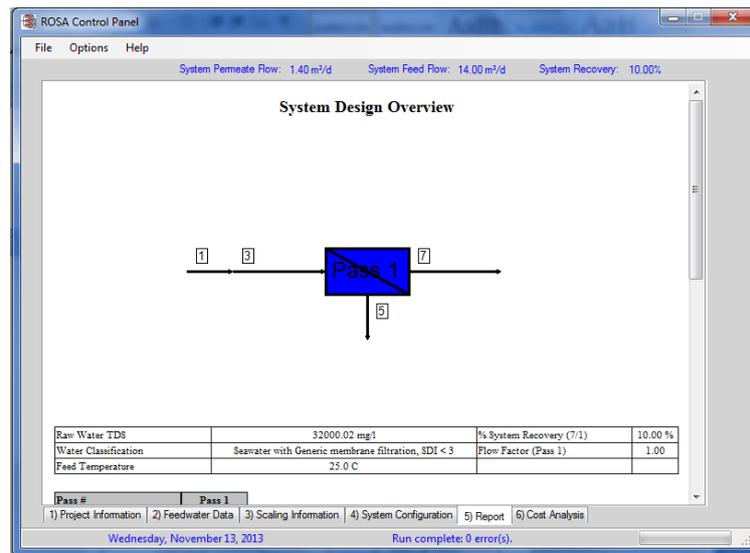


Figura 29. Pestaña 5) Report [Elaboración propia a partir de ROSA 9.1]

De esta forma se ha encontrado que operando a 48 bar y un factor de conversión de 12,7% se obtiene un caudal de permeado de unos 0,433 L/min que se corresponde con un flujo de permeado de 21,65 L/m²h. Hay que indicar, en este punto, que el propio fabricante de la membrana establece un error de un $\pm 20\%$ en los flujos de permeado para elementos individuales [175].

c) Determinación de las condiciones de operación

Como condiciones esenciales de operación se ha planteado lo siguiente:

- o Los datos obtenidos del ensuciamiento del elemento de membrana se obtienen a escala de laboratorio bajo condiciones reales, pero con condiciones bien controladas y agentes ensuciantes en concentraciones conocidas.

- Para una correlación fiable y útil de la resistencia de ensuciamiento es necesario operar a presión constante y normalizar los datos de acuerdo con la norma ASTM D4516-00 tal y como se resumen en la Fase 8. “Normalización de los datos”.

Antes de comenzar con la determinación de las condiciones de operación de los ensayos, es necesario indicar que la planta piloto posee dos válvulas para ajustar los caudales de alimentación y de rechazo y la presión de trabajo, la primera es una válvula de bypass (V-1) y la otra se encuentra a la salida del rechazo (V-2), tal y como se muestra en la Figura 23.

Los primeros ensayos realizados demostraron que los resultados obtenidos dependían de si se fijaba V-1 y se ajustaba la presión durante la evolución del ensayo sólo con V-2 o bien al contrario. Por este motivo fue necesario realizar un conjunto de experimentos para decidir cómo se iba a trabajar y cuál iba a ser el caudal de operación.

Para conseguir trabajar a flujo cruzado y presión constante ambas válvulas de aguja, V-1 y V-2, se ajustaron manualmente.

Los ensayos se han realizado en las mismas condiciones de operación ya que como se estudió en el capítulo 2, sección 2.5.4.4., las condiciones hidrodinámicas, la morfología de la membrana y la composición del agua de alimentación tienen un gran impacto en el ensuciamiento de las membranas.

Los criterios adoptados para la realización de los ensayos son los siguientes:

Condiciones del agua de alimentación:

a) El agua de alimentación será agua de abasto salinizada a unos 32g/L mediante la adición de NaCl al 99,4% en peso de riqueza (ver detalle en esta sección Fase 4. Caracterización y acondicionamiento del agua de alimentación).

b) El pH será ajustado a $8 \pm 0,2$ mediante la adición de HCl o NaOH, valor que representa la alcalinidad típica de las aguas naturales.

c) Eliminación del cloro libre hasta niveles inferiores a 0,1 ppm (para no dañar la membrana por oxidación).

Condiciones hidrodinámicas:

a) Presión de alimentación constante a la entrada de la membrana a 48 bar. Su ajuste se lleva a cabo con las válvulas V-1 (Válvula bypass) y V-2 (Válvula rechazo).

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

b) El caudal de permeado será ajustado a 0,433 L/min, según los datos teóricos extraídos de la simulación aportada por el software empleado, lo cual se consigue rectificando con las válvulas V-1 y V-2.

d) Esquema de funcionamiento seguido en los ensayos: modo de ensayo

El esquema de proceso de la planta desalinizadora, a la que se realizaron las modificaciones necesarias para su uso en los ensayos de ensuciamiento del elemento de membrana, se recoge en la Figura 30.

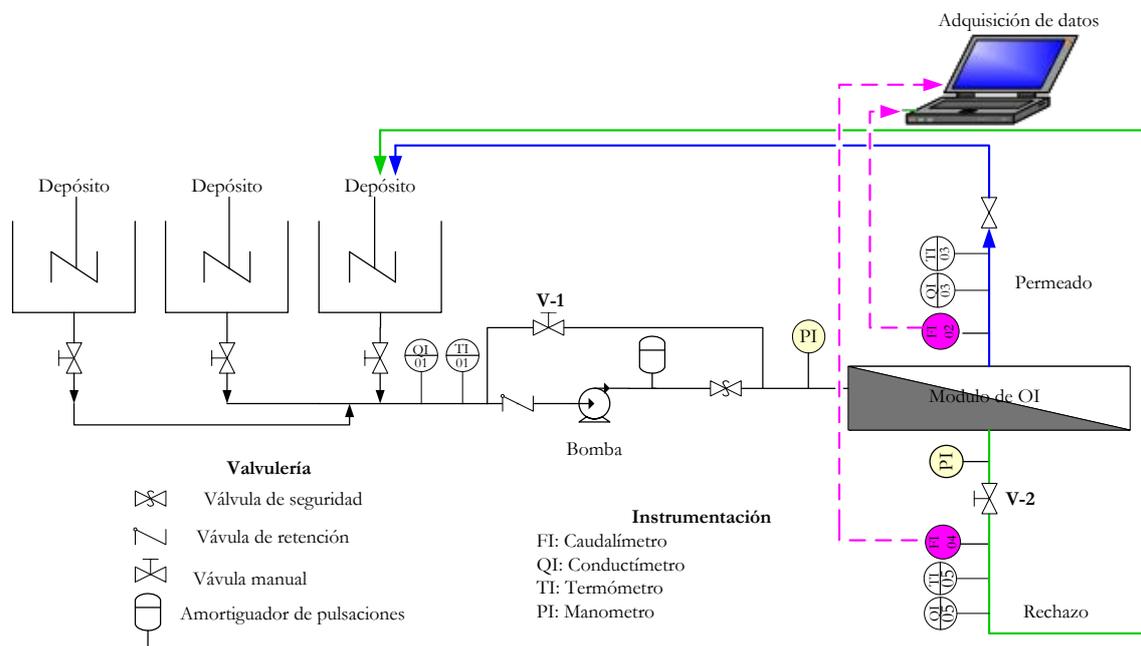


Figura 30. Esquema de funcionamiento: configuración experimental de los ensayos [Elaboración propia].

El sistema consta de una unidad de alimentación formada por tres depósitos de HDPE con una capacidad total de 400L (dos tanques de 100 L y uno con una capacidad de 200 L).

Sobre los depósitos se efectúa la recirculación del permeado y del rechazo, por lo que los tanques actuarán como tanque de aporte de agua de alimentación como depósito de permeado y de rechazo.

El agua bruta es impulsada mediante la bomba de pistones (ver características en la sección 3.3.1.1.) en la que la presión se mantiene a 48 bar mediante las válvulas de bypass y de rechazo.

Los lazos de control automatizados incluye los caudalímetros de molino tipo paletas que permite el seguimiento de los caudales de rechazo y permeado mediante conexión con el data logger y el ordenador de control que utiliza el software específico Hecatón.

Otros lazos de control automatizados directamente al panel eléctrico del banco de ensayo son: las sondas de conductividad y temperatura en las líneas de alimentación, permeado y rechazo (ver características en la sección 3.3.1.1). El seguimiento de los parámetros se especifica en detalle a continuación.

e) Registro de datos

En cada ensayo se registrarán los datos que se resumen en la Tabla 16 y en la Figura 31, se adjunta el modelo de estadillo diseñado para la recogida de datos en cada uno de los ensayos realizados.

- Determinación de la conductividad

La medida de la conductividad es un parámetro fundamental para la evolución del rendimiento de la unidad de OI, ya que permite conocer el factor de rechazo de sales del elemento de membrana así como las concentraciones del agua de alimentación, permeado y rechazo. Por ello, se realizó el seguimiento de la conductividad de los flujos de alimentación, permeado y rechazo, con medidas periódicas cada dos minutos durante las 5h que dura cada ensayo, suponiendo un total de 450 mediciones por ensayo (ver Tabla 16). Para realizar las mediciones se utilizaron 3 sondas de la casa comercial WTW Modelo Tetracon 325 que permite las lecturas de la conductividad en un rango de 1 $\mu\text{s}/\text{cm}$ hasta los 2000 ms/cm . El equipo posee un sistema autocalibrante y realiza automáticamente la compensación de la temperatura.

- Determinación de la temperatura

La medición de la temperatura es un parámetro fundamental a la hora de normalizar los datos ya que un aumento en 4°C produce un aumento del 10% en el flujo de permeado. Los conductímetros de la casa comercial WTW Modelo Tetracon 325 empleados ofrecen la posibilidad de medición de la temperatura en un rango de 0 a 100°C, por lo que se aprovechó para registrar cada dos minutos la evolución de la temperatura a lo largo del tiempo de los flujos de alimentación, permeado y rechazo. Esto supone un total de 450 mediciones por ensayo (ver Tabla 16).

Tabla 16. Visión general del registro de datos en cada ensayo [Elaboración propia].

	Instrumentación	Periodicidad	Total mediciones/ensayo
Referidos al agua de alimentación a la membrana			
pH	pH-metro Hanna	Al inicio de cada ensayo	3
Cloro libre	Fotómetro Hanna C208	Al inicio de cada ensayo	3
Referidos a los ensayos de caracterización y ensuciamiento de la membrana			
Conductividades de la alimentación, permeado y rechazo	Sonda Tetracon 355, WTW	2 minutos	5h ensayo $\cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{3 \text{ medidas}}{2 \text{ min}} = 450$
Temperaturas de la alimentación, permeado y rechazo	Sonda Tetracon 355, WTW	2 minutos	5h ensayo $\cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{3 \text{ medidas}}{2 \text{ min}} = 450$
Presión de la alimentación y presión de rechazo	Manómetros diferenciales	constante	constante
Caudal de permeado y rechazo	Medidores electrónicos de molino	1 minuto	5h ensayo $\cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{2 \text{ medidas}}{1 \text{ min}} = 600$

Agente ensuciante	
Tipo/Combinación	dd/mm/aa
Concentración (mg/L)	

Agua de alimentación	
pH	
Conductividad (ms/cm)	
Temperatura (°C)	
Cloro libre (mg/L)	

t (min)	Q_{pa}	Q_r	Q_b	T_p	T_r	T_f	T_m	C_p ($\mu\text{s/cm}$)	C_r (ms/cm)	C_f	P_a (kPa)
0											
1											
2											
3											
4											
--											
--											
300											

Figura 31. Modelo de estadillo de datos [Elaboración propia].

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

- Seguimiento de los caudales de alimentación, rechazo y permeado

La producción de permeado ha sido el principal parámetro de control seguido durante los ensayos, ya que la evolución del caudal de permeado permite visualizar el efecto de los procesos de ensuciamiento o limpieza sobre la permeabilidad de las membranas. Para ello, se registró automáticamente los caudales de alimentación y rechazo de forma periódica cada minuto mediante medidores electrónicos de molino que transfieren la señal al sistema de control, lo que supone un total de 600 mediciones por ensayo.

- Determinación de pH

Se realizó un seguimiento del pH durante los ensayos, para asegurar su estabilidad entorno a los valores indicados. Se utilizó un pH-metro de la casa comercial Hanna, de alta resolución.

- Determinación de cloro libre

Las membranas de poliamida son atacadas por oxidantes, por lo que un nivel de cloro libre superior a 0,01 ppm deteriora el elemento de membrana [178]. De esta forma, el cloro libre ha sido eliminado a niveles inferiores a 0,01 ppm antes de cada ensayo mediante la adición de bisulfito sódico (NaHSO_3) al 40% p/v. La medición del cloro libre se lleva a cabo mediante un fotómetro de sobremesa empleado para el tratamiento de aguas de la casa comercial Hanna, modelo C208.

Fase 2. Elección de los agentes ensuciantes y definición del número de ensayos

Los datos químicos y estructurales obtenidos en las membranas sucias estudiadas en el capítulo 4 de la presente tesis doctoral ponen en relieve la existencia de aluminosilicatos, proteínas y polisacáridos como principales agentes ensuciantes de tipo coloidal inorgánico y orgánico respectivamente. De tal forma que para contribuir al entendimiento del fenómeno del ensuciamiento se ha decidido escoger modelos de agentes ensuciantes que se ajusten a los resultados obtenidos en el mismo capítulo.

Como modelo de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) se seleccionó el alginato de sodio dado que según la bibliografía se trata de un polisacárido que permite simular adecuadamente el comportamiento de las EPS.

Se trata de un copolímero lineal compuesto por cantidades variables de ácido (1,4) β -D-manurónico y su epímero C-5, el ácido α -L-gulurónico. Extraído de algas pardas especialmente de las divisiones *Phaeophyceae* (feofitas) y *Rhodophyceae* (rodofitas) con un peso molecular en el rango de 12-80 kDa de la casa comercial Sigma-Aldrich.

Como modelo de coloide de tipo inorgánico se seleccionó la Sílice Coloidal LUDOX[®] TMA: 34% peso, suspensión en 1L de agua desionizada de la casa comercial Sigma-Aldrich, tamaño de coloide de 20nm. Se trata de un coloide muy abundante en las aguas marinas y además en la bibliografía queda recogida su idoneidad como modelo de coloide tipo inorgánico.

Los ensayos se llevaron a cabo bajo condiciones aceleradas de ensuciamiento en las que las concentraciones de los agentes ensuciantes empleados son, en algunos casos, superiores a las encontradas en la práctica. En la Tabla 17 se resumen los ensayos llevados a cabo.

Tabla 17. Combinaciones de ensayos [Elaboración propia].

Nº Ensayo	SiO ₂ (mg/L)	Na-Alg (mg/L)
I	100	
II	200	
III	300	
IV		50
V		100
VI		300
VII (50-50%)	100	100
VIII (75-25%)	300	100
IX (25-75%)	100	300

Fase 3. Elección de la membrana de ósmosis inversa

En cuanto a la selección de la membrana, ésta debe de cumplir lo siguiente:

- apta para agua de mar
- configuración de arrollamiento en espiral

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

Teniendo esto en cuenta, los elementos FT30 tienen un historial de rendimiento excepcional para desalinización de agua de mar debido a los reducidos requisitos de potencia (alta productividad a un costo razonable), la capa de barrera de poliamida proporciona un elevado caudal de agua, un nivel elevado rechazo de sales y una excelente resistencia a los productos químicos. La capa microporosa gruesa de soporte de polisulfona ofrece las características de porosidad y resistencia necesarias, y resiste la compactación bajo las condiciones de presión de la OI. Además, este tipo de membranas están siendo muy utilizadas actualmente en diferentes plantas industriales ya que combina altos niveles de rechazo salino y de producción de permeado.

La planta desalinizadora cuenta con una membrana FT 30 SW30-2521 de tal forma que se ajusta a las condiciones establecidas.

Fase 4. Caracterización y acondicionamiento del agua de alimentación

Se refiere a la evaluación de la composición del agua que se utilizará en los ensayos.

Para la realización de los correspondientes ensayos se ha utilizado como corriente de alimentación al sistema una disolución de cloruro sódico de 32 g/L, por ser esta la salinidad estándar de funcionamiento de las membranas según lo estipulado por el fabricante, además de ser un agua de mar estándar.

En cada uno de los ensayos el pH fue ajustado a 8 mediante la adición de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio y el cloro libre se redujo a niveles inferiores de 0,01 ppm mediante la adición de bisulfito sódico.

Con el objeto de conocer la composición específica estándar del agua de mar preparada que se empleará en los ensayos, se realizó una toma de muestra que posteriormente se analizó en el laboratorio acreditado de Control Analítico de Fuentes Medioambientales (CAFMA) de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. La toma se realizó un día normal trabajo. Los resultados de dicho análisis se muestran en la Tabla 18.

En cuanto a la importancia de los datos del agua de alimentación al elemento de membrana, esto es necesario para reflejar en todo momento que las condiciones de los ensayos son idénticas.

Tabla 18. Características físico-químicas del agua de mar empleada en los ensayos [Elaboración propia].

Parámetros	Unidades	Agua de mar sintética
Aluminio	mg Al/L	< 0,005
Bicarbonato	mg HCO ₃ ⁻ /L	69,2
COT	mg C/L	< 1
Calcio	mg Ca/L	122
Carbonato	mg CO ₃ ²⁻ /L	< 10
Cloro libre	mg Cl ₂ /L	< 0,1
Cloruro	mg Cl ⁻ /L	19314
Hierro	mg Fe/L	< 0,005
Magnesio	mg Mg/L	< 5
pH		7,89
Potasio	mg K/L	10,5
Sodio	mg Na/L	11800
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /L	133
STD	mg/L	31448,7

Fase 5. Ensayos de caracterización de la membrana limpia: pruebas de rendimiento de la membrana

La caracterización de la membrana limpia SW30-2521 se establecerá como punto de referencia, “*blanco*”, para el análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los diferentes experimentos, permitiendo además, reflejar las características de funcionamiento de la membrana en las condiciones prefijadas.

Para ello, se realizó tres caracterizaciones con la membrana limpia con una disolución de cloruro sódico de 32 g/L en las condiciones de operación marcadas, una para cada una de las secuencias de ensuciamiento estudiadas (sílice coloidal, alginato de sodio y combinaciones de ambas) de tal forma que permita predecir el comportamiento del flujo de permeado sin la presencia de agentes ensuciantes. Durante los ensayos, el agua de mar preparada fue recirculada en un circuito cerrado sin adicionar ningún otro componente.

Durante el ensayo se efectúa el seguimiento del comportamiento del sistema (flujo de permeado, rechazo y conductividades de alimentación, permeado y rechazo).

Una vez caracterizada se hace pasar agua destilada antes de realizar el ensayo de ensuciamiento.

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

Fase 6. Ensayos de ensuciamiento

Los ensayos de ensuciamiento se realizan en función del tipo de agente ensuciante adoptado en cada caso. La duración de los ensayos de ensuciamiento serán de 5 h de las cuales 2 h estarán destinadas a establecer el rendimiento estable de la membrana a las condiciones de presión aplicada y salinidad del agua de alimentación antes de la adición de la especie ensuciante.

Durante este periodo se procedió a controlar y registrar los principales parámetros de operación (ver fase 1, e) Registro de datos):

- Presión a la entrada y la salida
- Caudales de permeado y rechazo
- Temperaturas de las corrientes de alimentación, permeado y rechazo
- Conductividades de las corrientes de alimentación, permeado y rechazo

Paralelamente a la toma de datos, a lo largo del tiempo de operación, será necesario ajustar el caudal de rechazo con las válvulas de aguja V-1 y V-2 a las condiciones normales establecidas, con objeto de mantener constante estos parámetros.

a) Protocolo de los ensayos

Las diferencias que se encuentren entre las pruebas de rendimiento de la membrana (línea base de caracterización, ver Fase 5) y los test de ensuciamiento, es decir, diferencia en el flujo de permeado o rechazo de sales con respecto a la línea base representarán el efecto neto del ensuciamiento coloidal.

Para la realización de los correspondientes ensayos se ha utilizado como corriente de alimentación al sistema una disolución de cloruro sódico de 32 g/L, por ser esta la salinidad estándar de funcionamiento de las membranas según lo estipulado por el fabricante, además de ser un agua de mar estándar. A esta disolución se le han añadido los agentes ensuciantes seleccionados (sílice coloidal y/o alginato de sodio a diferentes concentraciones).

Estas disoluciones se han hecho circular, en circuito cerrado, a través de la superficie de la membrana, por lo que la corriente de permeado y la de rechazo vuelven al depósito de alimentación. Esto produce un aporte continuo de calor al sistema que puede alcanzar los límites superiores recomendados por el fabricante, de tal forma que se ha limitado los ensayos a 5 h de operación para no exceder los 35°C. La presión de operación se mantuvo

constante a 48 bar durante las 5 h para no producir variaciones en las condiciones hidrodinámicas del sistema.

Una consideración importante en estos ensayos es establecer un rendimiento estable del elemento de membrana antes de la adición del agente ensuciante. Se ha informado con frecuencia en la literatura que se requiere de un tiempo inicial para ajustar el elemento de membrana a las nuevas condiciones de presión y salinidad del agua de alimentación [137]. Se ha considerado una operación estable del elemento de membrana cuando la tasa de reducción del flujo de permeado es del 0,5% o inferior por hora.

El comportamiento de la membrana se ha evaluado mediante el análisis tanto de las variables operacionales (presión, flujo de permeado, tasa de conversión, rechazo de sales, etc.) como de la calidad del agua de alimentación y producto de la unidad. De esta forma se ha podido estudiar de forma aislada la influencia de estos coloides, en concentraciones crecientes, y utilizando mezcla de ellos, en los mecanismos de ensuciamiento de las membranas comerciales de OI de arrollamiento en espiral y en el caso particular de agua de mar. Esto ha sido posible mediante la observación y cuantificación de la reducción del flujo de permeado con respecto al tiempo, así como, mediante evaluación a través de distintos índices, MFI , k_f y k_f^* desarrollados en la Fase 9. Determinación del potencial de ensuciamiento de la corriente de alimentación.

En la Figura 32 se muestra el esquema del protocolo empleado en las experiencias. Como puede observarse, existen 4 etapas bien diferenciadas, la primera de ellas se corresponde con el periodo de ajuste de la membrana a las nuevas condiciones de presión y salinidad, la segunda se corresponde con el periodo de estabilización de la membrana (2h), la tercera se corresponde con la etapa de adición y filtración del agente ensuciante (3h) y por último la limpieza del elemento de membrana (1h). En cada ejecución experimental 2 horas o más están dedicadas a ajuste y adaptación de la membrana con el agua de alimentación limpia.

El seguimiento del flujo de permeado ha sido el principal parámetro de control seguido durante los ensayos, ya que la evolución del caudal de permeado permite visualizar el efecto de los procesos de ensuciamiento o limpieza sobre la permeabilidad de las membranas. Para ello, se midieron los caudales de alimentación, rechazo y permeado de forma periódica (cada 30 segundos) en todo los experimentos realizados.

Para ello, se ha efectuado un registro automático de los caudales de rechazo y permeado, mediante medidores electrónicos de molino que transfieren la señal al ordenador de control.

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

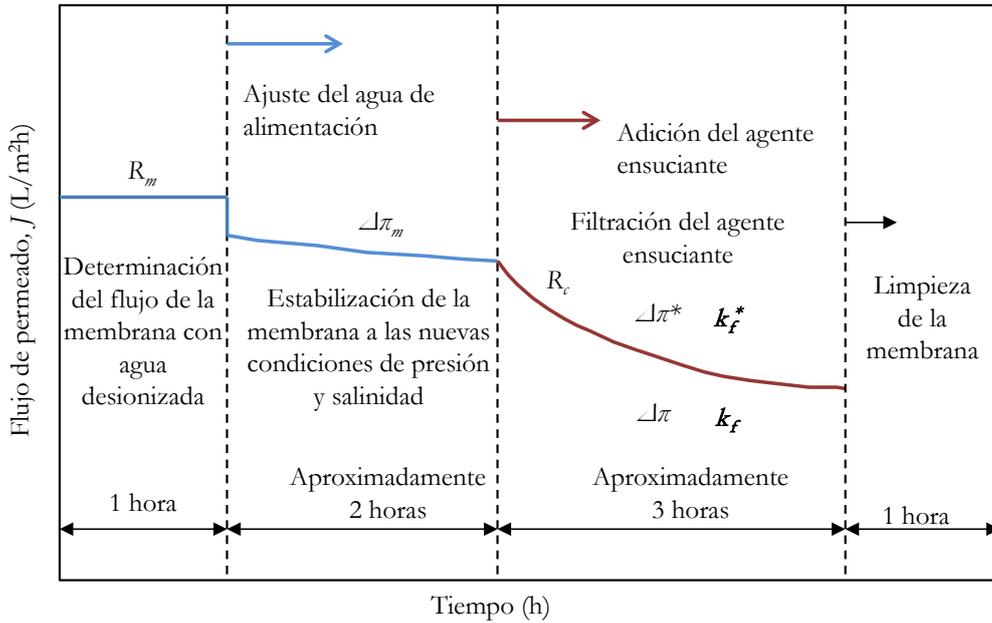


Figura 32. Protocolo de ensuciamiento empleado en las experiencias de ensuciamiento de la membrana, adaptado de [179].

La determinación de cada uno de los parámetros definidos en la Figura 32 se desarrolla en la Fase 9.

Fase 7. Limpieza de la membrana

La limpieza del elemento de membrana se efectúa con las siguientes soluciones tomadas como referencia de otros trabajos y que se resumen en la Tabla 19 [12, 180].

La solución de limpieza se hace circular en circuito cerrado durante 30 min, periodo en el que se ejerce el efecto limpiador sobre la membrana. La recirculación de la solución de limpieza se realiza sin elevar la presión del sistema. Durante el proceso se controla en todo momento la temperatura y el pH de la corriente de alimentación.

Una vez efectuada la limpieza del elemento de membrana, se desplaza con agua dulce (sin restos de cloro libre) durante unos 30 min para limpiar los restos del agente limpiador. A continuación se realiza una prueba de flujo y rechazo de sales, utilizando los parámetros de trabajo asignados en los ensayos ($P=48$ bar y flujo de permeado unos $20 \text{ L/m}^2\text{h}$) para verificar que el elemento de membrana se ha recuperado satisfactoriamente.

Este protocolo se hace cada vez que se va a realizar un nuevo ensayo y constituye la garantía de que los ensayos se hacen en todos los casos bajo las mismas condiciones de trabajo del elemento de membrana y garantiza que esté libre de ensuciamiento

Tabla 19. Limpiezas químicas efectuadas en función del tipo de agente ensuciante [Elaboración propia].

Agente ensuciante	Limpieza Efectuada
Sílice Coloidal	Limpieza álcali: 0,1% NaOH y 0,025% Na-DSS (docecil sulfato de sodio) pH 12 y temperatura, 35°C máximo.
Alginato de sodio	Limpieza álcali: 0,1% NaOH y 1,5% Osmotec 2691 y pH 12.
Combinaciones SiO ₂ - Na-Alg	Limpieza ácida para la eliminación de los depósitos inorgánicos y una limpieza alcalina, para actuar sobre el ensuciamiento orgánico. 1. Limpieza álcali: 0,1% NaOH y 1,5% Osmotec 1921, pH 12. 2. Limpieza ácida: 2% ácido cítrico, pH 2-3.

Fase 8. Normalización de los datos

En este apartado se describen algunos aspectos relevantes para el correcto análisis de los resultados, como son la normalización de los datos obtenidos en los diferentes ensayos de ensuciamiento.

Durante el funcionamiento de un sistema de OI, las variaciones de parámetros como la presión, temperatura, etc., originan modificaciones en el caudal de permeado. Para evaluar de manera efectiva el comportamiento del sistema, es necesario comparar los caudales de permeado con los obtenidos en condiciones de referencia. Como esto no siempre es posible, es necesario convertir los datos obtenidos en condiciones reales en los que se obtendrían en unas condiciones determinadas y constantes denominadas condiciones normalizadas. Con ello se obtiene la normalización de los datos.

Esta normalización de los datos experimentales se ha realizado de acuerdo con la norma ASTM que a continuación se relaciona: "D 4516 – 00 "Standard Practice for Standardizing Reverse Osmosis Performance Data" y mediante la aplicación de las ecuaciones de normalización aportadas por el fabricante de la membrana *Form No. 609-02084-0905* [181].

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

El flujo de permeado normalizado del sistema puede ser normalizado a través de la Ecuación 26.

$$Q_s = \frac{\left[P_{f_s} - \frac{\Delta P_{f_{bs}}}{2} - P_{ps} - \pi_{f_b} + \pi_{p_s} \right] (TCF_s)}{\left[P_{f_a} - \frac{\Delta P_{f_{ba}}}{2} - P_{pa} - \pi_{f_{ba}} + \pi_{p_a} \right] (TCF_a)} (Q_{pa}) \quad \text{Ecuación 26}$$

donde:

Q_{ps} = caudal de permeado en las condiciones estándar de referencia

P_{fs} = presión de alimentación en las condiciones estándar de referencia (kPa)

$\Delta P_{f_{bs}}/2$ = la mitad de la caída de presión en las condiciones estándar de referencia (kPa)

P_{ps} = presión del permeado a las condiciones estándar de referencia (kPa)

π_{ps} = presión osmótica alimentación-rechazo a las condiciones estándar de referencia (kPa)

TCF_s = factor de corrección de la temperatura a las condiciones estándar de referencia

Q_{pa} = caudal de permeado en las condiciones de operación

P_{fa} = presión de alimentación en las condiciones de operación

$\Delta P_{f_{ba}}/2$ = la mitad de la caída de presión en las condiciones de operación

P_{pa} = presión del permeado a las condiciones de operación (kPa)

π_{pa} = presión osmótica alimentación-rechazo a las condiciones de operación (kPa)

TCF_a = factor de corrección de la temperatura a las condiciones de operación

El factor de corrección de la temperatura (TCF) se calcula mediante las siguientes ecuaciones empíricas [181] aportadas por el fabricante de las membranas:

$$TCF = \text{EXP} \left[2640 \left\{ \frac{1}{298} - \frac{1}{(273+T)} \right\} \right] \quad T \geq 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{Ecuación 27}$$

$$TCF = \text{EXP} \left[3020 \left\{ \frac{1}{298} - \frac{1}{(273+T)} \right\} \right] \quad T \leq 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{Ecuación 28}$$

Para el cálculo de la presión osmótica alimentación rechazo se emplea la Ecuación 29:

$$\Pi_{fb} = 0,2654 C_{fb} (T + 273,15) / (1000 - C_{fb} / 1000) \quad \text{Ecuación 29}$$

El término C_{fb} está relacionado con la conversión del sistema mediante la Ecuación 30:

$$C_{fb} = C_f \frac{Ln \frac{1}{1-Y}}{Y} \quad \text{Ecuación 30}$$

donde C_{fb} es la concentración en la corriente alimentación-rechazo (mg/L NaCl), C_f es la concentración de la corriente de alimentación (mg/L NaCl) e Y es la tasa de conversión, expresada como decimal y definida como la Ecuación 31:

$$Y = \frac{Q_p}{Q_a} \quad \text{Ecuación 31}$$

Siendo Q_p y Q_a los caudales de permeado y alimentación respectivamente. La presión osmótica del permeado se calcula a través de la Ecuación 32:

$$\pi_p = 0,01 \pi_{fb} \quad \text{Ecuación 32}$$

El paso de sales puede ser normalizado a través de la siguiente ecuación:

$$\%SP_s = [EPF_a / EPF_s] [STCF_a / STCF_s] (C_{fbs} / C_{fba}) (C_{fa} / C_{fs}) \%SP_a \quad \text{Ecuación 33}$$

donde:

$\%SP_s$ = tanto por ciento de paso sales normalizadas referente a las condiciones estándar

$\%SP_a$ = el tanto por ciento de paso de sales en las condiciones de operación.

EPF_s = flujo promedio de permeado en condiciones estándar de referencia

EPF_a = flujo promedio de permeado en las condiciones de operación

$STCF_s$ = factor de corrección del transporte de sales en las condiciones estándar

$STCF_a$ = factor de corrección del transporte de sales en las condiciones de operación.

C_{fbs} = concentración en la línea alimentación-rechazo en las condiciones estándar (mg/L NaCl)

C_{fba} = concentración de la corriente de alimentación en las condiciones de operación (mg/L NaCl)

C_{fs} = concentración de la corriente de alimentación en las condiciones estándar (mg/L NaCl).

Fase 9. Determinación del potencial de ensuciamiento de la corriente de alimentación

(a) Determinación del $MFI_{0,45}$

En el ensayo del $MFI_{0,45}$ se realiza en las mismas condiciones que el procedimiento normalizado, ASTM D4189, para la determinación del SDI , es decir a 2,1 bar de presión y con un microfiltro de 0,45 μm de celulosa y 47 mm de diámetro de la casa comercial Pall. El montaje experimental se desarrolla en la sección 3.3.3.

Para interpretar los datos experimentales obtenidos por el procedimiento, se emplea la Ecuación 11 desarrollada por *J.C. Schippers y J.Verdouw* [152] siguiendo el modelo de resistencias en serie y considerando que la resistencia de ensuciamiento es debida a la formación de depósito superficial o torta.

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{\Delta P A} + \frac{\mu \alpha C_b}{2 \Delta P A^2} V \quad \text{Ecuación 11}$$

$$MFI = \frac{\mu \alpha C_b}{2 \Delta P A^2} \quad \text{Ecuación 12}$$

Durante el ensayo del MFI se anotará los volúmenes filtrados cada 30s durante los 15 minutos del ensayo y posteriormente se representa el gráfico t/V frente a V , donde se considera la zona recta de la curva correspondiente a la filtración de la torta formada sobre el filtro, excluyendo la zona inicial correspondiente al bloqueo por filtración y la zona final de rotura de la torta. El MFI corresponderá con el gradiente de la zona lineal con mínima pendiente en el gráfico. Las unidades de medida del MFI son por tanto, s/L^2 .

(b) Determinación del parámetro, k_f y k_f^* (incluyendo los efectos de la CEOP)

El ensuciamiento coloidal se ha evaluado tomando como referencia el parámetro denominado potencial de ensuciamiento k (Pa s/m^2) (“*k potential fouling*”) definido por *L. Song y colaboradores* [1]. Este parámetro ha sido descrito en detalle en el capítulo 2 sección 2.6.5. y se define como el incremento de la resistencia debido al ensuciamiento coloidal por unidad de volumen de permeado generado por unidad de área de la superficie de membrana [179].

Del parámetro k definido por *L. Song* y colaboradores se define en esta tesis un segundo parámetro definido como k_f (m^{-2}) (ver sección 2.6.5). A través de este parámetro se ha caracterizado y evaluado el ensuciamiento coloidal a diferentes concentraciones y combinaciones de agentes ensuciantes de tipo inorgánico y orgánico. A mayor potencial de ensuciamiento será indicativo de un aumento significativo de la resistencia de ensuciamiento por unidad de volumen de permeado generado.

Este índice se ha aplicado directamente en un elemento de membrana comercial de arrollamiento en espiral y para el caso específico de agua de mar. Así mismo, a este índice k_f se le ha incorporado el efecto de la potenciación de la presión osmótica, fenómeno conocido como CEOP, con objeto de estudiar la contribución de este fenómeno sobre el ensuciamiento del elemento de membrana, definiendo este nuevo índice como k_f^* .

Ambos parámetros de evaluación del ensuciamiento están normalizados respecto al volumen específico permeado acumulado y no respecto del tiempo aunque sean medidos en un determinado periodo de tiempo.

Los pasos para su determinación en los distintos ensayos ha sido los siguientes:

1) Determinación de la resistencia de la membrana, R_m .

Al inicio de los ensayos de ensuciamiento, se hizo pasar agua desionizada a través de la membrana virgen para permitir la compactación, la eliminación de las sustancias de conservación de las misma y otras causas desconocidas de la reducción de flujo inherente a los sistemas de recirculación a escala de laboratorio.

Después de un periodo adecuado de estabilización de la membrana con agua desionizada se determinó su resistencia hidráulica, R_m , mediante el seguimiento del caudal, Q y por conversión, el flujo de permeado a una determinada presión. Para la determinación de la misma partimos de la teoría convencional del ensuciamiento basada en la ley de D'arcy, fundamentada en el modelo de resistencias en serie, a través de la cual se puede determinar el flujo específico del agua limpia como:

$$J_{pw} = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad \text{Ecuación 34}$$

El caudal de permeado, Q (m^3/s), viene dado por la variación del volumen permeado, V , por unidad de tiempo, t ($Q=dV/dt$). Al dividir el caudal Q por la superficie de la membrana,

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

A (m^2), se determina el flujo específico de permeado de agua limpia o J_{pw} (m/s), ΔP (Pa) es la presión aplicada, R_m (m^{-1}) es la resistencia hidráulica de la membrana limpia y μ (Pa s) es la viscosidad dinámica del fluido.

A partir de los datos conocidos de: (a) área de la membrana, A , (b) flujo específico de la membrana con agua limpia, J_{pw} (c) la presión aplicada y (d) la viscosidad dinámica del fluido, se determina R_m .

Destacar que la resistencia hidráulica de la membrana es la resistencia ofrecida por la membrana al disolvente puro y que es una propiedad intrínseca de la membrana y, teóricamente es independiente del tiempo y de las condiciones de funcionamiento, por lo que la misma fue determinada una sola vez.

2) Determinación de la presión osmótica inicial transmembrana

En membranas de OI la presión transmembrana efectiva o diferencia de presión entre el lado de alimentación y del permeado, $\Delta P_{efectiva} = [\Delta P - \Delta \pi]$, debe ser calculada teniendo en cuenta la diferencia de presión osmótica del agua salina. Por lo que, determinada la resistencia hidráulica de la membrana, en cada uno de los ensayos de ensuciamiento se establece el rendimiento estable de la membrana con un blanco inicial de cloruro sódico de 32g/L durante aproximadamente 2h antes de la adición del agente ensuciante con el objeto de:

- (a) acondicionar la membrana a las condiciones de salinidad y presión;
- (b) determinar el flujo inicial antes de la adición del agente ensuciante, J_0 y
- (c) determinar la presión osmótica inicial transmembrana, $\Delta \pi_m$.

La ley de D'arcy puede ser modificada de acuerdo con el hecho de que las sales rechazadas por la membrana se acumulan y la presión osmótica en la superficie de la membrana disminuye la presión transmembrana. De tal forma que el flujo de permeado justo antes de la adición del agente ensuciante se describe como:

$$J_0 = \frac{\Delta P - \Delta \pi_m}{\mu R_m} \quad \text{Ecuación 35}$$

Una vez determinado el valor de R_m , se puede determinar la presión osmótica inicial transmembrana, $\Delta\pi_m$, conociendo el valor del flujo antes de la adición del agente ensuciante J_0 , la presión aplicada, ΔP y la viscosidad dinámica, μ (ver Figura 32).

3) Determinación de la resistencia por ensuciamiento, R_c

Después del ajustar la membrana con el blanco inicial, se añade las dosis específica de agente ensuciante (sílice, alginato o mezcla Na-Alg – SiO₂) al tanque de alimentación para proporcionar la concentración de coloides apropiada.

Durante el ensayo de ensuciamiento se monitorizan los datos de caudal de permeado y rechazo y se registran las temperaturas y conductividades de la alimentación, el permeado y el rechazo tal y como se describe en la sección 3.3.6. Fase 1. apartado e) Registro de datos.

El flujo de permeado, J_t , en cualquier instante de tiempo t , después de la adición del agente ensuciante será:

$$J_t = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu R_T} = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu (R_m + R_c(t))} \quad \text{Ecuación 36}$$

donde R_T (m⁻¹) es la resistencia hidráulica total al paso del fluido. La resistencia total, R_T , será la suma de la resistencia de la membrana, R_m , más las resistencias debidas a los tipos de ensuciamiento considerados presentes, denominada como R_c por su analogía con el término “*cake layer*”) y $\Delta\pi$ es la presión osmótica calcula según la Ecuación 29.

Conocida el área de la membrana, A , y el caudal de permeado que es constantemente medido, Q , se determina el valor de J_t en cualquier instante t . Así, conocidos J , ΔP , $\Delta\pi$ y μ se determina la resistencia total de ensuciamiento. Obteniendo el valor de la resistencia debida al ensuciamiento, R_c , por diferencia entre R_T y R_m .

4) Determinación del potencial de ensuciamiento k_f

Si denominamos como v_t el volumen específico total de permeado producido por unidad de área de la membrana en un periodo de tiempo t , el potencial de ensuciamiento de un agua puede expresarse según la Ecuación 22 definida en la sección 2.6.5.

3.3. Estudios de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

$$k_f = \frac{R_t - R_0}{v_t} \quad \text{Ecuación 22}$$

La Ecuación 22 puede considerarse como una definición operacional del potencial de ensuciamiento k_f , considerando su valor constante en el periodo de tiempo t . Según la Ecuación 22 al índice k_f puede darse la interpretación física de “incremento de resistencia por volumen específico de permeado” o tendencia de ensuciamiento de un agua respecto al volumen de permeado filtrado.

Las resistencias hidráulicas, R_0 (m^{-1}) y R_t (m^{-1}) al principio y al final del ensayo de ensuciamiento respectivamente, están relacionadas con los flujos de permeados con el principio básico de transporte de la membrana según las ecuaciones Ecuación 24 y 25 definidas en la sección 2.6.5.

$$R_0 = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{v_0} \quad \text{Ecuación 24}$$

$$R_t = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{v_t} \quad \text{Ecuación 25}$$

El volumen específico de permeado, v_t , se calcula mediante la Ecuación 21 definida en la sección 2.6.5. La integración numérica del flujo específico de permeado, J ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) se ha efectuado mediante la regla del trapecio con el software Matlab.

$$v_t = \int_0^t J dt \quad \text{Ecuación 21}$$

5) Corrección de la concentración de polarización: determinación de k_f^*

La predicción del potencial de ensuciamiento basada en el modelo de filtración por torta se ha combinado con el modelo CEOP con el objeto de conocer y cuantificar el efecto de la potenciación de la presión osmótica mediante el cálculo del potencial de ensuciamiento, definido en la presente tesis doctoral como k_f^* .

Este fenómeno de la potenciación de la presión osmótica se desarrolla simultáneamente con el proceso de formación de la torta, incrementado la concentración de sales en la superficie de la membrana (C_m^* , ver Figura 12) debido a la obstaculización de la

retrodifusión de los iones, lo que resulta en una disminución de la fuerza impulsora del proceso $[\Delta P - \Delta \pi^*]$ por el aumento de la polarización por concentración [53]. El flujo de permeado justo después de la adición del agente ensuciante se define según la Ecuación 37.

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi^*}{\mu(R_m + R_f)} \quad \text{Ecuación 37}$$

El $\Delta \pi^*$ (kPa), definida como presión osmótica potenciada, es la caída de presión osmótica transitoria, calculada usando la Ecuación 38 [182]:

$$\Delta \pi^* = 2C_b R T R_s \exp\left(\frac{J}{\hat{k}}\right) \quad \text{Ecuación 38}$$

donde C_b (kmol/m³), es la concentración molar de sales en la alimentación, R es la constante de los gases ideales (8,314 kPa m³/kmol K), T (K) es la temperatura absoluta, y R_s es el rechazo de sales que se determina a partir de la Ecuación 39.

$$R_s = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad \text{Ecuación 39}$$

El término \hat{k} representa el coeficiente de transferencia de masa determinado como:

$$\hat{k} = \frac{J}{L_n\left(\frac{C_m^* - C_p}{C_b - C_p}\right)} \quad \text{Ecuación 40}$$

donde C_p (kmol/m³) y C_m^* (kmol/m³), son las concentraciones de sales en el permeado y en la superficie de la membrana respectivamente. La concentración de sales en la superficie de la membrana está determinada según la Ecuación 41.

$$C_m^* = \frac{\Delta \pi_m}{2RT} + C_p \quad \text{Ecuación 41}$$

$\Delta \pi_m$ es la presión osmótica transmembrana antes de la adición del agente ensuciante y se determinada a través de la Ecuación 35.

3.3. Caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal

3.3.7. Secuencia metodológica

A continuación se desarrolla la secuencia metodológica empleada en los ensayos de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal.

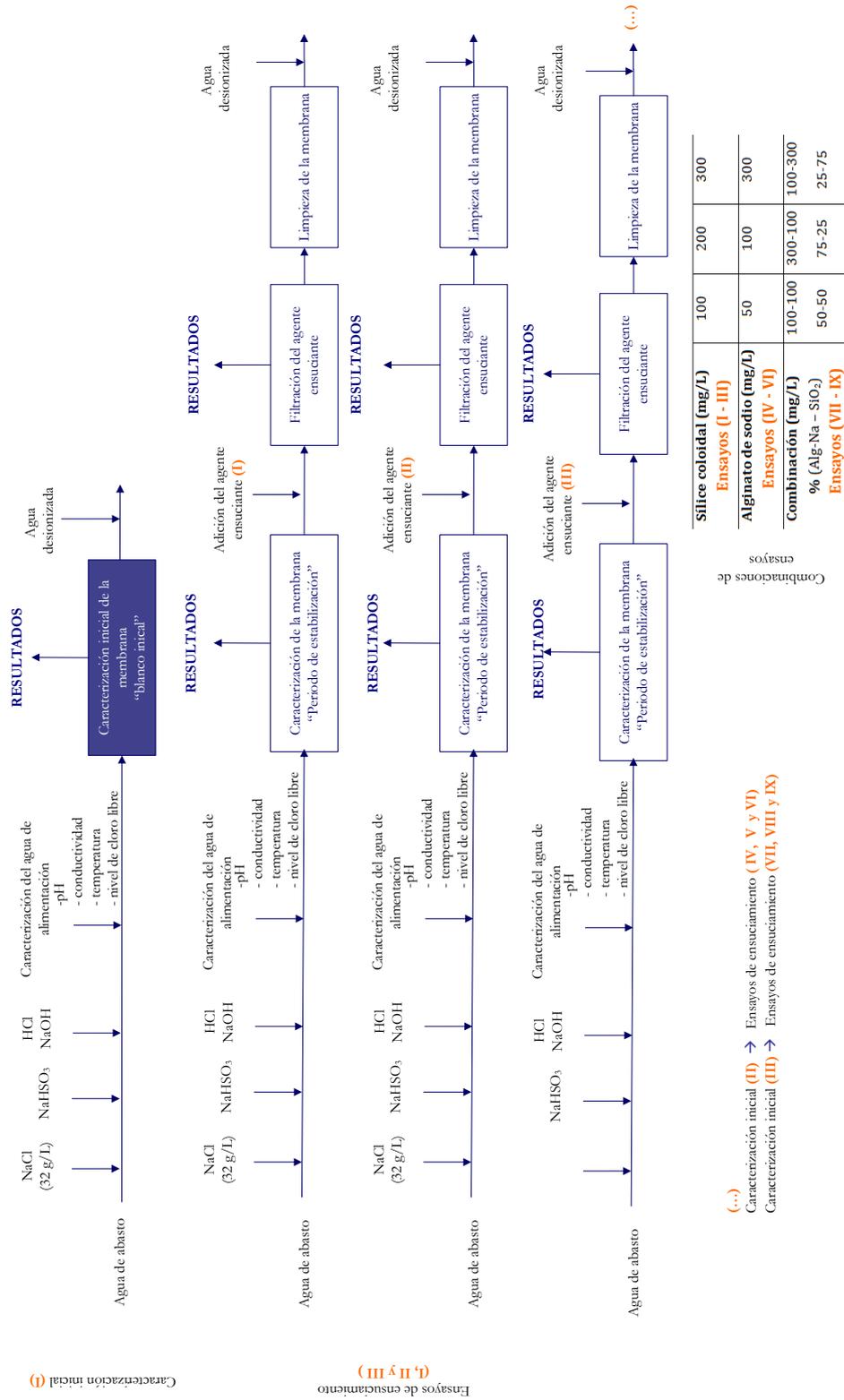


Figura 33. Secuencia metodológica empleada [Elaboración propia].

3.3.8. Diagrama lógico de desarrollo de los ensayos

En la Figura 34 se resume el diagrama lógico de desarrollo de los ensayos de caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal.

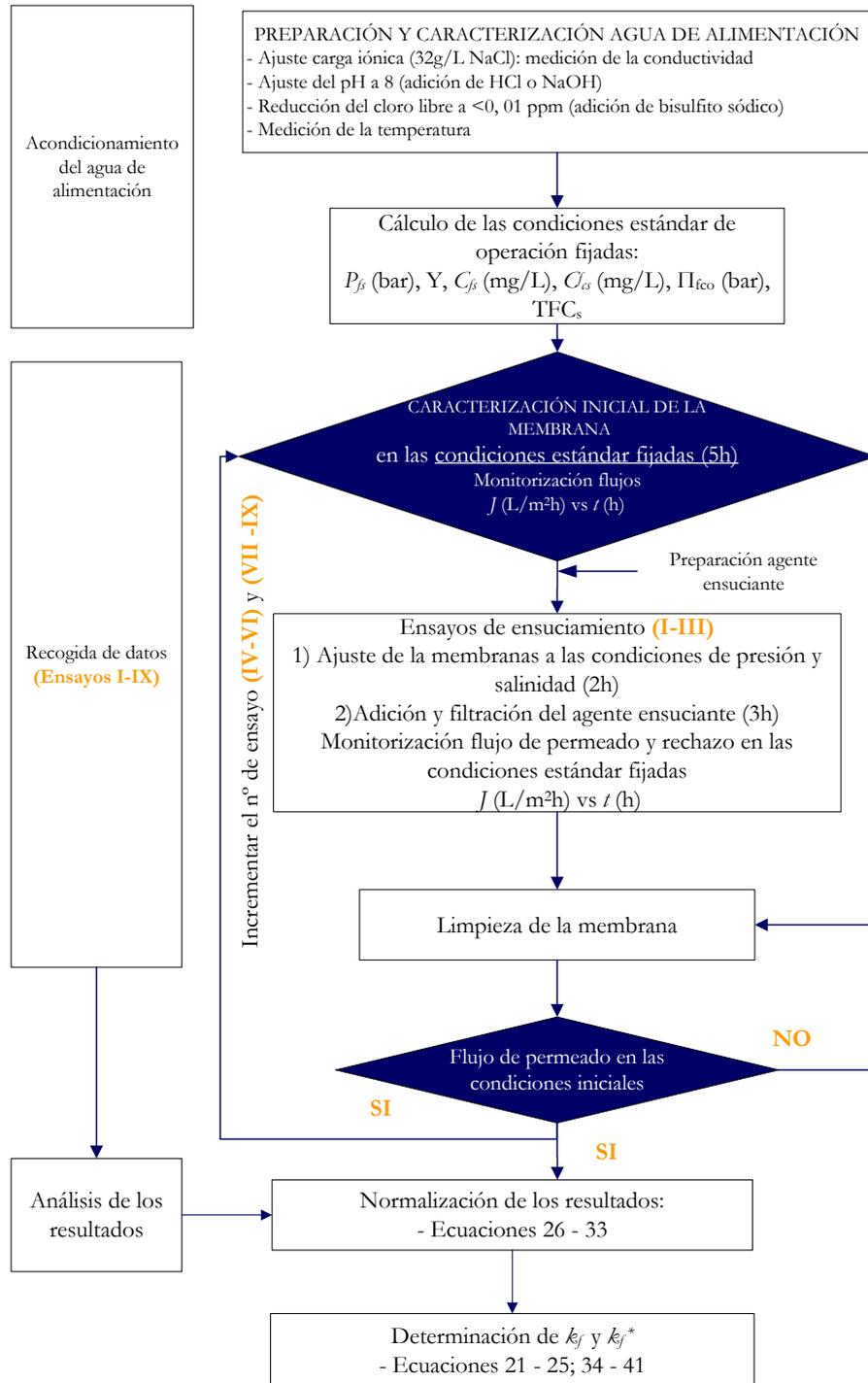


Figura 34. Diagrama lógico de la secuencia de ensayos [Elaboración propia].

3.3.9. Planificación de los ensayos

Cada una de las fases de la metodología aplicada en la fases 5-7 ha requerido la siguiente planificación en tiempo que se resume en la Tabla 20.

Tabla 20. Planificación en horas de los ensayos

Ensayo de caracterización de la membrana (x3)									
- Preparación y acondicionamiento del agua de alimentación: ajuste carga iónica (32 g/L NaCl), medición de la conductividad, ajuste del pH a 8 (adición de HCl o NaOH), reducción del cloro libre a <0,01 ppm (adición de bisulfito sódico), medición de la temperatura	2,5								
- Monitorización del flujo de permeado en las condiciones estándar fijadas	5								
- Lavado con agua desionizada	0,5								
Total h/ensayo									8
Ensayo de ensuciamiento (x9)									
- Preparación reactivos				0,5					
- Preparación y acondicionamiento del agua de alimentación (<i>per ensayo de caracterización de la membrana</i>)					3,5				
- Periodo de estabilización de la membrana: Monitorización del flujo de permeado en las condiciones estándar fijadas. Seguimiento de temperaturas y conductividades del permeado, alimentación y rechazo.						2			
- Adición y filtración del agente ensuciante: Monitorización del flujo de permeado en las condiciones estándar fijadas. Seguimiento de temperaturas y conductividades del permeado, alimentación y rechazo.							3		
Total h/ensayo									10,5
Limpieza de la membrana (x9)									
- Preparación reactivo								0,5	
- Ensayo de limpieza									0,5
- Lavado con agua desionizada									0,5
Total h/ensayo									10,5

Capítulo 4. Caracterización estructural y química de
membranas de ósmosis inversa en combinación de
agentes ensuciantes simultáneos

Capítulo 4. Caracterización estructural y química de membranas de ósmosis inversa en combinación de agentes ensuciantes

Índice

4.1. Introducción	137
4.2. Resultados y discusión	138
4.3. Conclusiones parciales	156

4. 1. Introducción

En este capítulo se presenta los resultados de la autopsia de los elementos de membranas procedentes de la planta desalinizadora de Arucas-Moya después de haber estado expuesta a los fenómenos del ensuciamiento durante más de 4 años. Es de gran interés la aportación de este capítulo ya que sólo están publicados un pequeño número de trabajos de investigación referente al ensuciamiento de las membranas en plantas reales, considerando el aporte de múltiples agentes ensuciantes. Así mismo, es de interés por el largo periodo de exposición al ensuciamiento y por tratarse de una planta desalinizadora OI de agua de mar a gran escala.

El objetivo, por tanto, de este capítulo consiste en investigar de forma sistemática diferentes técnicas analíticas de caracterización estructural y química con objeto de diagnosticar el tipo y grado de ensuciamiento de los elementos de membranas, así como, analizar las potencialidades de cada una de las técnicas y métodos empleados en la caracterización del ensuciamiento.

4.2. Resultados y discusión

4.2.1. Análisis estructural

La inspección visual de la integridad de las hojas de los elementos de membranas afectadas por el ensuciamiento, nos permite comprobar que la capa activa de las mismas está cubierta por una capa densa de ensuciamiento de color naranja-marrón. Los depósitos localizados sobre la capa activa de las membranas se encuentran incrustados de tal forma que los precipitados no se eliminan fácilmente.

A priori, estas características suelen ser típicas de películas compuestas mayoritariamente por materia coloidal orgánica y por microorganismos. La confirmación de esta primera hipótesis se ha realizado con los correspondientes análisis químicos y demás pruebas complementarias.

Cuando la malla espaciadora es retirada, las imágenes ópticas revelan que la superficie de las membranas sucias parecen estar cubiertas por una capa de suciedad distribuida heterogéneamente de color naranja-marrón, con una acumulación mayor en las regiones situadas en:

- 1) los valles de la superficie rugosa, provocando un “bloqueo valle”, y
- 2) por debajo o en las proximidades de los espaciadores, al ser una zona de cierto “remanso hidráulico” que favorece el ensuciamiento.

Este patrón de ensuciamiento se evidencia en todo el estudio, tanto en el análisis de microscopía óptica como a través del microscopio electrónico de barrido, tal y como se muestra en las Figuras 35 (b-f) y 36 (a y b).

Aparentemente la rugosidad de las membranas sucias está formada por las huellas de la malla espaciadora del permeado. El propósito principal de estos espaciadores es promover la mezcla. Si el ensuciamiento adherido llega a ser importante, puede producir una reducción del papel del espaciador como elemento generador de turbulencias en el canal alimentación-rechazo. Esto afectaría al papel hidrodinámico que este elemento posee en el interior del elemento de membrana y facilitaría la deposición de agentes ensuciantes sobre la superficie de la membrana. La causa más probable de la acumulación y aceleración del ensuciamiento en la vecindad de estos espaciadores está relacionada con las elevadas presiones que se emplean ocasionalmente para contrarrestar el incremento de la caída de

4.2. Resultados y discusión

presión en la corriente de alimentación-rechazo, que se traduce en una merma de la producción y un empeoramiento de la calidad del permeado.

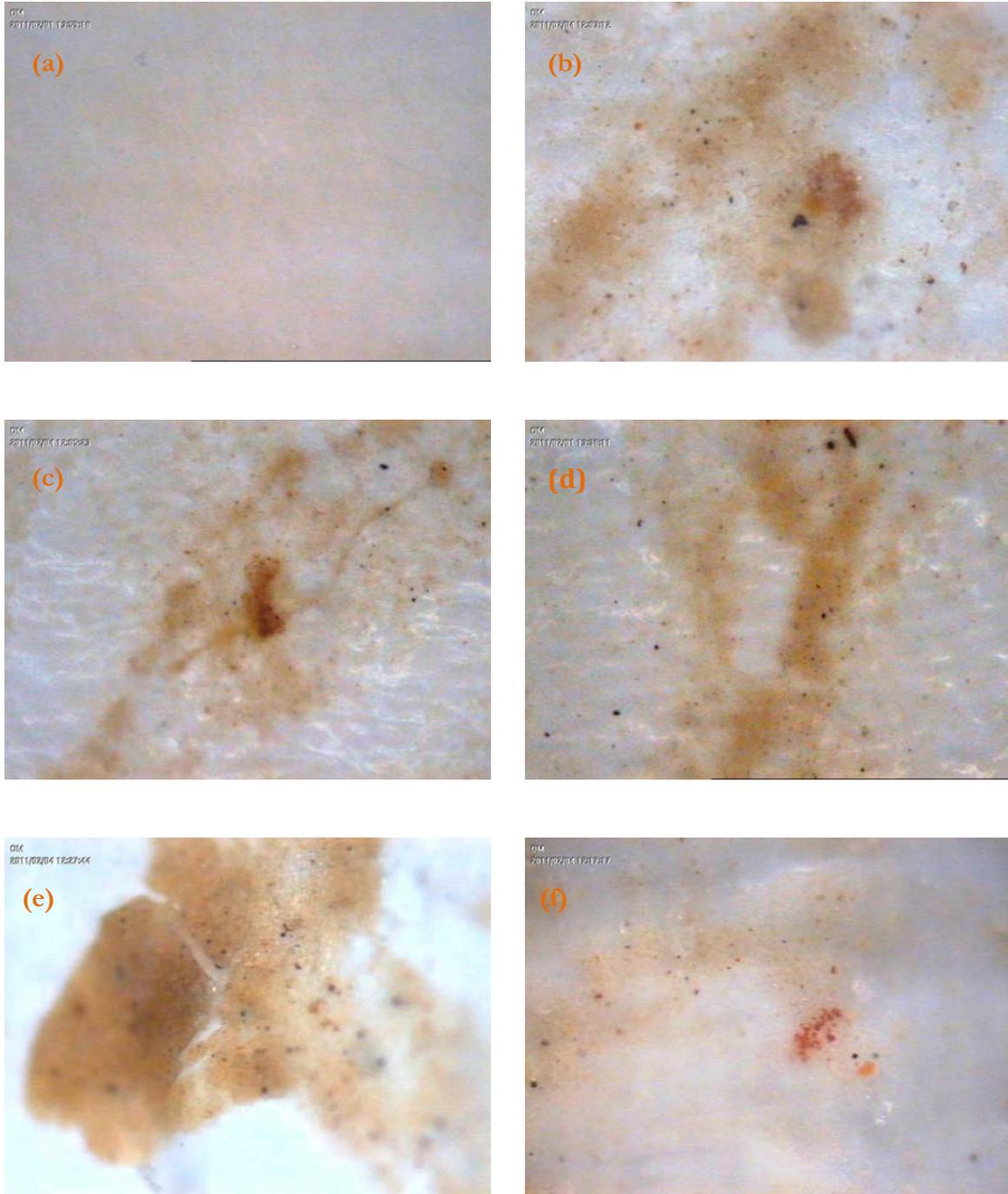


Figura 35. Imágenes ópticas de la membrana virgen (a) y del ensuciamiento de las membranas cerca de la región de los espaciadores (b-f) [Elaboración propia].

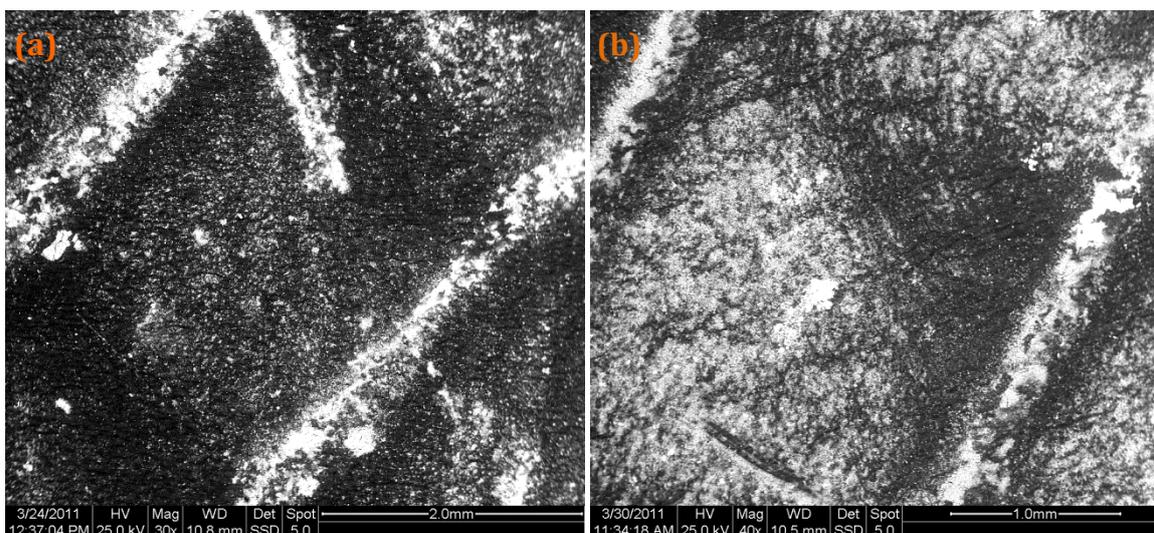


Figura 36. Micrografía SEM de las membranas sucias en las superficies cerca de la región de los espaciadores [Elaboración propia].

Tal y como se muestra con más detalle en la micrografía SEM de la Figura 36 (a y b), la rugosidad de la membrana, con valles y focos profundos en los valles, facilita la acumulación del ensuciamiento, lo que en definitiva, disminuye el flujo de permeado y, además dificulta la limpieza efectiva, ya que “protege” los depósitos de ser eliminados [183, 184].

Cuando la superficie de la porción de membrana es ampliada en detalle, a través del microscopio electrónico de barrido, se observa, de forma más clara, la distribución del ensuciamiento a lo largo de toda la superficie de la membrana. Las pruebas preliminares revelan que las muestras extraídas de diferentes localizaciones de una misma hoja de membrana y de los diferentes elementos de membranas estudiados tenían un aspecto homogéneo en SEM, de tal forma que la morfología de la superficie de la capa de ensuciamiento podría ser caracterizado por el análisis de una única muestra por elemento de membrana.

En la Figura 37 se muestra una comparativa entre las micrografías SEM de una muestra de membrana virgen y una muestra de membrana afectada por el ensuciamiento.

Las micrografías SEM muestran claramente diferencias notables entre las morfologías superficiales de las muestras. Mientras la capa de ensuciamiento de una muestra de membranas sucia consiste en partículas incrustadas en una matriz aparentemente de

4.2. Resultados y discusión

naturaleza amorfa (ver Figura 37 a1), la muestra de membrana virgen parece estar limpia con una superficie lisa (ver Figura 37 b1).

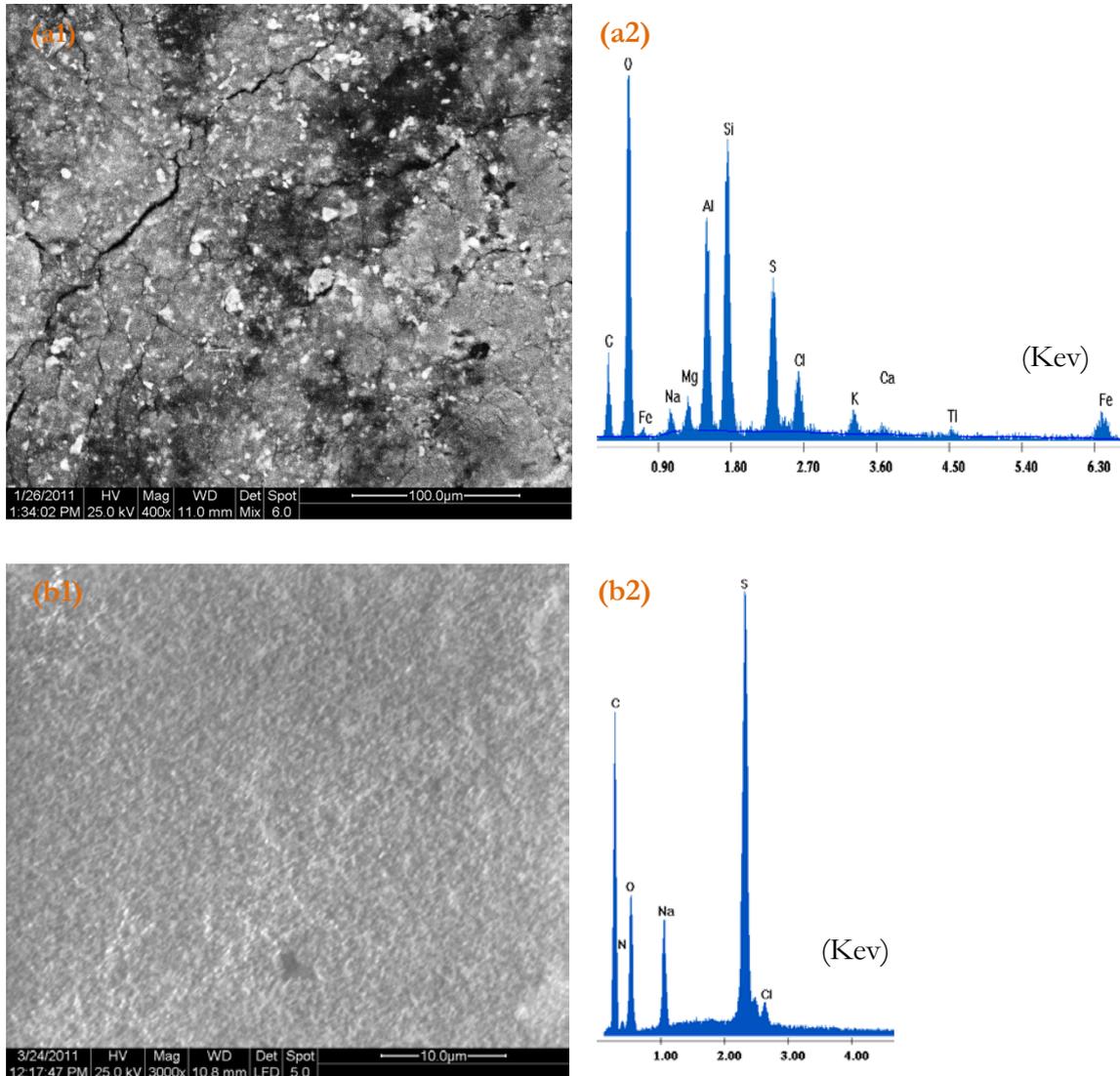


Figura 37. Micrografías SEM: (a) capa de ensuciamiento de la membrana y (b) superficie de la membrana virgen y su asociado EDX análisis [Elaboración propia].

En las muestras de membranas afectadas por el ensuciamiento se observan partículas de diferentes tamaños tal y como se aprecia en la Figura 37 a1. Sin embargo, a pesar de los niveles de magnificación empleados, en ningún caso se evidencian estructuras cristalinas, excepto cloruro sódico (NaCl) como se muestra en la Figura 38. Las imágenes SEM

también ponen en relieve que el patrón de ensuciamiento de las membranas de OI no forma una capa compacta sino que el ensuciamiento es desigual a lo largo de la superficie de la muestra de membrana.

La principal contribución del análisis de microscopía electrónica ha sido la identificación de depósitos predominantemente de naturaleza amorfa. La composición química por EDX ha sido confirmada posteriormente en la sección 4.2.2.

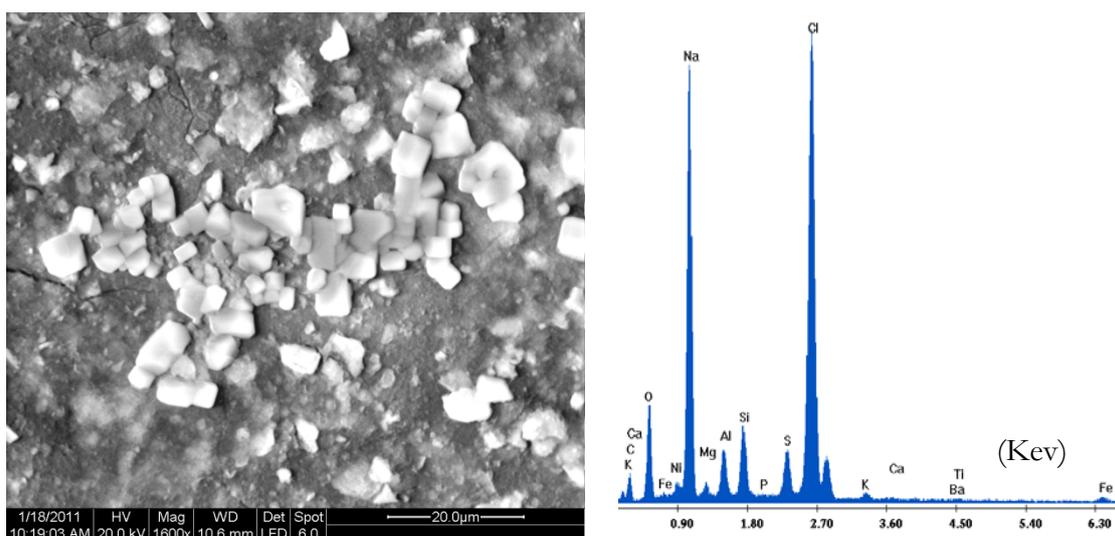


Figura 38. Micrografías SEM y su asociado EDX mostrando la halita [Elaboración propia].

Mediante la base de datos del programa de XRD, *DIFFRAC AT*, se ha realizado una búsqueda inicial para cada uno de los posibles compuestos. El diagrama de XRD de la muestra de membrana virgen, mostrada en la Figura 39, revela la naturaleza amorfa del diseño de las membranas de poliamida, mostrando picos anchos en la región $2\theta = 15-30^\circ$ [185].

Los patrones de los diagramas de XRD de las muestras de membranas sucias son similares. Se emplearon tres métodos de preparación de la muestra para su análisis por XRD, primero la muestra de membrana fue desecada y fue analizada sin ningún tratamiento previo, posteriormente la muestra se calienta a 485°C para volatilizar cualquier material orgánico presente y se analizó exclusivamente a fracción inorgánica. Por último se analizó la capa activa de la membrana después de la separación de la subcapa polisulfona de la membrana.

4.2. Resultados y discusión

A pesar del empleo de tres diferentes métodos para el análisis de XRD los únicos componentes en fase cristalina confirmados sobre la superficie de las membranas ha sido halita (NaCl) e hidrógeno aluminosilicatos H(AlSi₂O₅). Así, ha sido confirmado también por el predominio de Si y Al en el análisis químico (ver sección 4.2.2.)

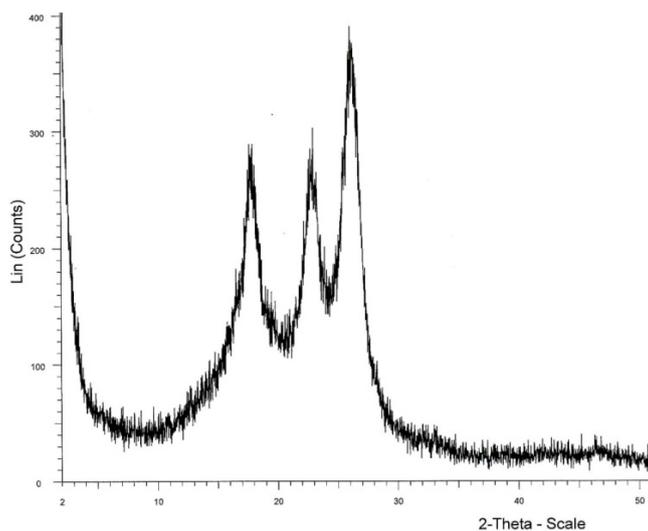


Figura 39. XRD de la membrana virgen [Elaboración propia].

Los depósitos encontrados sobre la superficie de las membranas sucias son amorfos y no descifrables por la técnica de XRD ya que esta técnica sólo identifica compuestos en estado cristalino. La acción inhibitoria de los anti-incrustantes distorsiona la estructura de los cristales formados [145]. Por consiguiente, el XRD indica que el ensuciamiento inorgánico es significativo debido a la presencia de halita e hidrogeno aluminosilicatos, justificado por las información complementaria encontrada en las micrografías SEM encontradas y su asociado EDS tal y como se muestra en la Figura 41. Sin embargo, la mayoría de los agentes ensuciantes no se han podido identificar. Estas sustancias están presentes en la alimentación por lo que para reducir al mínimo el ensuciamiento inorgánico, se requieren frecuentes limpiezas químicas de las membranas.

El análisis de la materia orgánica presente en la superficie de la membrana se ha realizado mediante la técnica de ATR-FTIR en la que se ha analizado la capa de ensuciamiento y su comparativa con una muestra de membrana virgen (ver Figura 40).

El espectro de la muestra de membrana de poliamida virgen está dominada por bandas de absorción debidas al soporte polisulfona de la membrana, con bandas principales en la región de 1500 a 1600 cm^{-1} asignadas al grupo polisulfonil de la capa porosa polisulfona [186]. Las principales bandas asociadas con la delgada capa de poliamida son la amida I ($\text{C}=\text{O}$) cerca de los 1660 cm^{-1} y la amida II (N-H) cerca de los 1540 cm^{-1} [187]. Otras bandas a 1607 , 1488 y 1448 cm^{-1} están asociadas con las vibraciones del anillo $\text{C}=\text{C}$ de la poliamida [187].

Los picos cerca de los $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ se puede asignar al enlace del hidrógeno y el estiramiento N-H [188, 189]. La capa de recubrimiento de este tipo de membranas es alifática con cantidad significativa de grupos OH [190]. Por lo tanto, la banda ancha alrededor de los 3300 cm^{-1} se puede atribuir a la vibración de estiramiento N-H y los grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) de la capa de la poliamida, y los posibles grupos alcohólicos ($-\text{COH}$) de la capa de revestimiento [190].

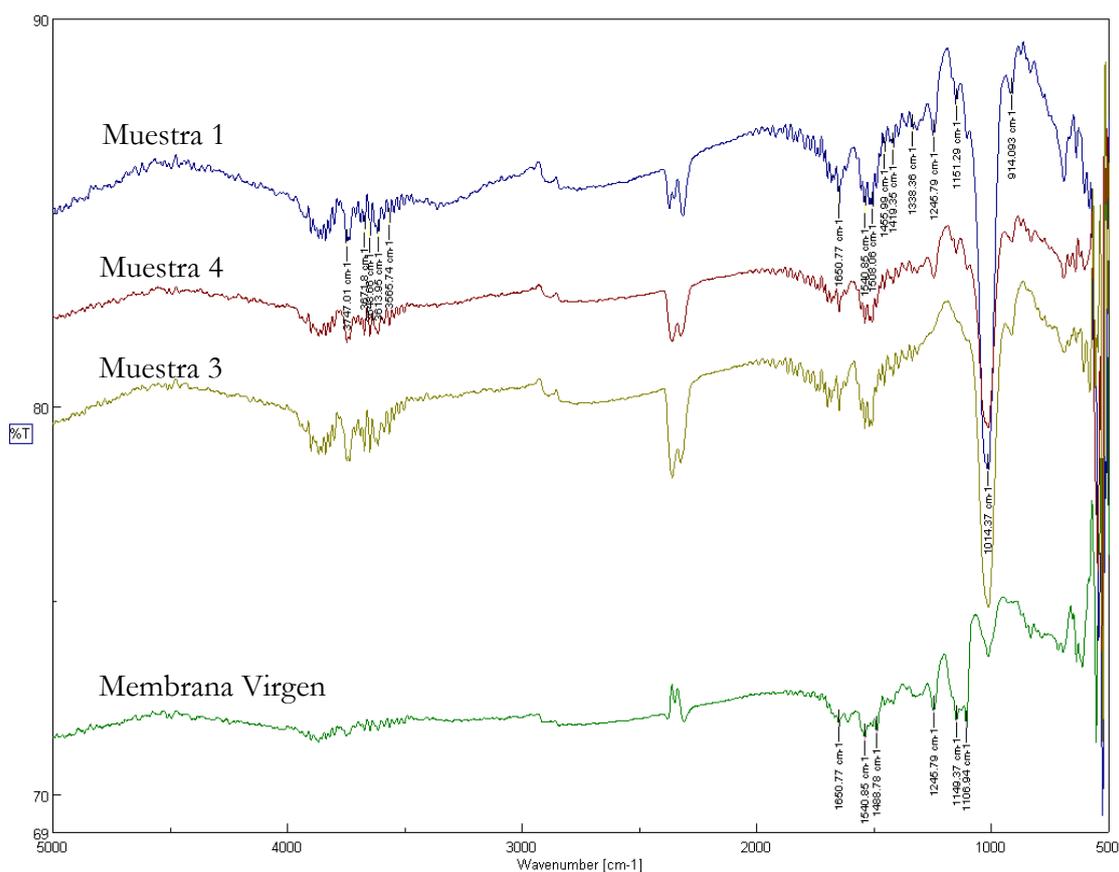


Figura 40. Espectro ATR-FTIR de la membrana virgen y de las membranas sucias de OI [Elaboración propia].

4.2. Resultados y discusión

En el espectro de las membranas sucias aparecen nuevos picos en los números de onda (1010-1040, 916, 1650 cm^{-1}). El cambio más significativo en el espectro de las membranas sucias tiene lugar en las regiones 1010-1040 cm^{-1} y 916 cm^{-1} , característico de los grupos funcionales C-O que indica la existencia de polisacáridos como agentes ensuciantes de la capa de ensuciamiento [191, 192].

El examen de otras regiones del espectro puede aclarar si los agentes ensuciantes son polisacáridos. Los polisacáridos son unos de los principales componentes de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) [193]. Este material polisacárido adhesivo puede actuar como trampa de otros restos orgánicos como fuente de crecimiento adicional microbiológico [194]. Los polisacáridos contienen un número significativo de grupos hidroxilos, que presentan una amplia banda de absorción por encima de los 3000 cm^{-1} .

La banda en la proximidad de los 1400 cm^{-1} puede deberse a la deformación alifática C-H, al estiramiento C-H o a la deformación del fenol O-H [21]. La banda en la región de los 600-800 cm^{-1} puede deberse a compuestos aromáticos. Estos resultados sugieren que los constituyentes del ensuciamiento orgánico de la membrana incluye: proteínas, polisacáridos y compuestos aromáticos derivados de compuestos húmicos. El atrapamiento del material orgánico en la membrana y en sus poros puede resultar en el desarrollo de microorganismos y de este modo al bioensuciamiento.

Dado que se utiliza cloro para eliminar la actividad microbiana, el desarrollo de microorganismos se origina después de la eliminación del cloro a través de la adición de bisulfito sódico (ver sección 3.2.1.). La presencia de agentes ensuciantes como proteínas y polisacáridos es indicativo de que lo más probable es que se desarrollen las biopelículas sobre la superficie de la membrana.

La formación de una biopelícula es perjudicial para el rendimiento de la membrana ya que aumenta la presión osmótica transmembrana y aumenta la resistencia hidráulica; esto se conoce como “biofilm – enhanced osmotic pressure”, es decir potenciación de la presión osmótica por el desarrollo de una biopelícula. El concepto es el mismo que el desarrollado en la sección 2.5.4.5. Tal y como se describe en otros trabajos, la contribución de los EPS en el ensuciamiento de las membranas puede ser significativa [195].

Para minimizar el bioensuciamiento es importante llevar a cabo frecuentes limpiezas de las membranas con productos químicos adecuados, así como llevar a cabo frecuentes lavados con agua permeada.

4.2.2. Caracterización química

Los resultados del análisis semi-cuantitativo XRF se muestra en la Tabla 21. La suma de la composición elemental no alcanza el 100% dado que la concentración de carbono, nitrógeno, y oxígeno no se han tenido en cuenta en el análisis.

Tabla 21. Componentes de la membrana virgen y de la capa de ensuciamiento depositada en las muestras 1 y 2 obtenidos por análisis semi-cuantitativo XRF [Elaboración propia].

Concentración (% peso)				
Elemento	Virgen	Elemento	muestra 1	muestra 2
S	17,600	S	13,900	14,200
Na	3,560	Si	4,220	3,120
Cl	1,110	Al	2,290	1,780
Ti	0,489	Cl	2,220	3,830
P	0,046	Na	0,974	1,080
Ca	0,027	Ti	0,585	0,604
Si	0,009	F	0,352	0,245
Ni	0,008	K	0,300	0,261
Mn	0,005	Mg	0,253	0,383
Al	0,004	Fe	0,195	0,138
V	0,001	Ca	0,064	0,059
		P	0,039	0,031
		Cr	0,015	0,000
		Mn	0,012	0,011
		Ni	0,007	0,008
		V	0,004	0,000
Total	22,86		25,43	25,75

Los principales elementos de la membrana virgen de poliamida contienen en orden descendiente S, Na y Cl. Aunque, otros elementos como Ti, P, Ca, Si, Ni, Al y V están presentes en la composición de la poliamida, su contribución no es significativa (<1%).

El elevado porcentaje de Na en la membrana virgen está relacionado con la detección de Na como compuesto de las soluciones de preservación estándar. Los elementos de membrana FILMTEC se conservan en una solución de almacenamiento estándar tamponada que contienen un 1% en peso de metabisulfito de sodio (SMBS) [196] de grado

4.2. Resultados y discusión

alimenticio, que impide el crecimiento biológico durante el almacenamiento y envío de los elementos de membrana. En contraste, el Cl está ausente en la estructura química de las membranas de poliamida de película delgada o capa fina [197]. Sin embargo, en este estudio, la presencia de Cl podría estar asociada a la formación de la capa selectiva delgada. En muchas prácticas comerciales la capa selectiva delgada se forma por polimerización interracial de monómeros de amina en contacto con monómeros de cloruros de ácidos aromáticos [198]. Por lo tanto, los iones Cl podrían difundirse a través de la capa superficial de la poliamida quedando algunos retenidos en el soporte microporoso.

El azufre es el elemento que mayor concentración presenta en las membranas sucias, probablemente debido a la capa de soporte polisulfona de la membrana [199]. Si y Al son la segunda y tercera concentración de elementos metálicos presentes. El tamaño típico de las partículas de arcilla en un agua de mar es inferior a las 5 μm , de tal forma que estas partículas son capaces de pasar a través de los filtros de cartucho y quedar retenidas en las membranas. Durante un largo periodo de funcionamiento, incluso a concentraciones inferiores a 0,1 mg/L de Al en las arcillas se pueden acumular a niveles apreciables y contribuir a la deposición de aluminosilicatos, altamente insolubles.

Los siguientes elementos de mayor contenido son Cl y Na. Se observó un aumento significativo en el porcentaje de Cl en la membrana sucia en comparación con la membrana virgen. Otros elementos minoritarios detectados en las membranas sucias fueron Ti, seguido por F, K, Mg, Fr, Ca y P, con una concentración inferior al 2% en total y elementos traza tales como Cr, Mn, Ni y V con concentraciones inferiores al 0,04% en total. Los análisis semi-cuantitativos de la XRF confirman los resultados obtenidos mediante el análisis de XRD; específicamente, Si, Al y Cl están contenidos en la halita y en los hidrogeno aluminosilicatos, tal y como se identificó como principales depósitos del análisis XRF.

Para completar los resultados del análisis semi-cuantitativo de la XRF y ofrecer una mejor visión de las incrustaciones se ha llevado a cabo una evaluación cuantitativa mediante SEM-EDX, ICP-OES e IC.

El análisis de rayos-X por el método de SEM-EDX se ha realizado analizando áreas y puntos localizados o también llamados como spot. El análisis de áreas de una imagen SEM presenta la concentración media de la distribución de los elementos sobre la membrana, mientras que el spot proporciona información de la composición química en esa ubicación.

Capítulo 4. Caracterización estructural y química de membranas de ósmosis inversa en combinación de agentes ensuciantes

Los resultados del EDX de la membrana virgen (Figura 37 b2) confirman la presencia de los siguientes elementos en orden descendente C (52%), O (23%), S (11%), N (8%), Na (5%) and Cl (0,7%) que están en concordancia con los resultados del XRF.

Los espectros EDX de la capa de ensuciamiento fueron muy similares entre sí para la mayoría de las muestras analizadas (Figura 37 2a). El análisis indica que los depósitos de la capa de ensuciamiento presentaron altos niveles de Si (8%), Al (5%) y Cl (5%), mientras que la matriz de la poliamida de película delgada contenía altos niveles de O (46%), C (20%) y S (7%). También estaban presentes niveles bajos de Na (3%), Mg (2%), Fe (2%), K (1%), Ti (0,4%) y Ca (0,2%). Las diferencias encontradas entre el análisis semi-cuantitativo XRF y los datos del EDX se atribuyen al hecho de que la capa de suciedad se distribuye de forma desigual sobre la superficie de la membrana. El aumento de la concentración de la relación O/C en las membranas sucias se atribuye en gran parte a agentes ensuciantes de tipo orgánico y/o biológicos.

Frecuentemente se encontraron partículas con elevados contenidos en Si, O y Al sobre la superficie de las membranas, tal y como se muestra en la Figura 41. El análisis de rayos X descritos en otro trabajo [200] mostró que los principales constituyentes de los agentes ensuciantes era Si, C, Al y Fe, lo que sugería que los depósitos contenían cantidades significativas de material orgánico, minerales arcillosos silicatados y compuestos de hierro.

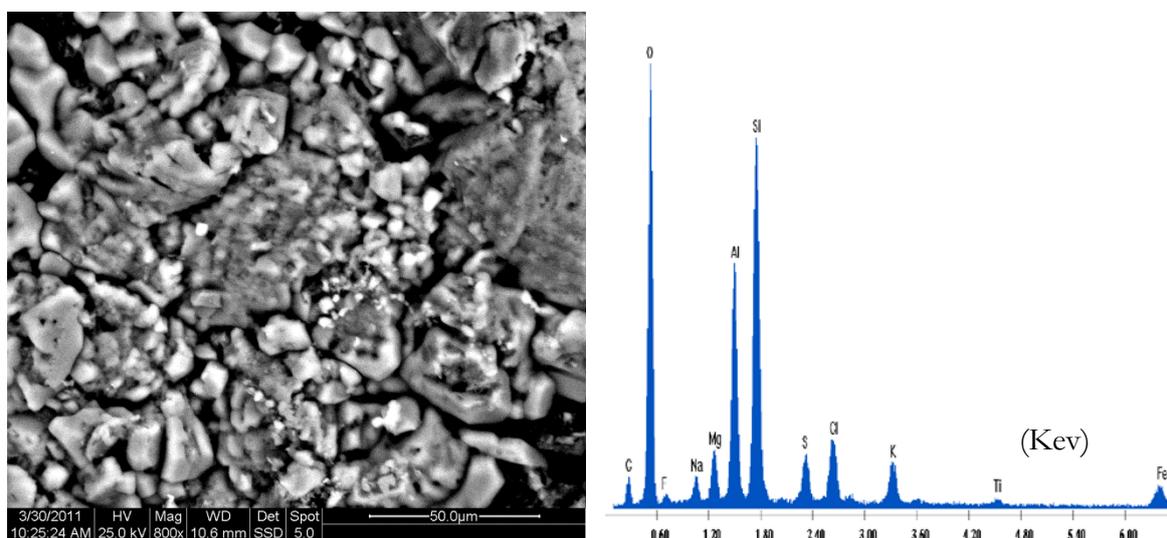


Figura 41. Micrografía SEM y su asociado EDX mostrando incrustaciones de aluminosilicatos [Elaboración propia].

4.2. Resultados y discusión

La arcilla está formada por aluminosilicatos con un bajo producto de solubilidad y se encuentran en estado coloidal, lo que provoca que se queden adheridos a las membranas de osmosis causando una reducción del flujo de permeado. Algunas composiciones de aluminosilicatos son: arcilla ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), caolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), feldespato (KAlSiO_3), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) y andalucita (Al_2OSiO_4) [201].

La investigación SEM-EDX de la sección transversal de la membrana da nuevas perspectivas sobre el desarrollo de la capa de ensuciamiento. La sección transversal de la capa de ensuciamiento mostrada en la Figura 42 tiene un espesor inferior a $5\ \mu\text{m}$ y consiste en partículas incrustadas en una matriz amorfa. Se puede apreciar que la capa de ensuciamiento consiste en tres regiones distintas. La región 1, donde no existe incrustación alguna de materia particulada dentro de la capa interior amorfa de la membrana donde el análisis EDX (Figura 42 a) solo detectó la presencia de C, O y S. En esta región se encontró que la relación O/C coincidía con la de la membrana virgen. Por lo tanto, esta región se corresponde con el soporte polisulfona de la capa activa de la membrana.

Las regiones 2 y 3 eran estructuralmente y químicamente diferentes a la región 1. La capa de ensuciamiento muestra una composición similar a la observada en el análisis de la superficie superior de la membrana con la presencia de Si, S y Al predominantemente, así como la presencia de otros elementos tales como Fe, Na, Cl y Mg con una concentración mayor en la región 3 (Figura 42 b y c). Sin embargo, incluso entre las regiones 2 y 3 los patrones de ensuciamiento son bastantes diferentes, con menos elementos destacados en la región 2.

El gran desarrollo del pico del silicio en la Figura 42 c es sin duda la prueba más clara de la existencia de ensuciamiento debido a la sílice coloidal. Además la reducción de la relación C/O entre ambos espectros se debe a que la abundancia relativa de oxígeno en las moléculas de SiO_2 de sílice coloidal, es mayor en la membrana sucia que la existente en la membrana virgen.

La capa de suciedad ha sido producida por una acumulación de sustancias orgánicas e inorgánicas, ya que la capa no presenta una clara continuidad.

La información obtenida a partir de la investigación de la sección transversal proporciona una información detallada sobre la evolución del desarrollo del ensuciamiento, lo que permite una comprensión más completa de los mecanismos de ensuciamiento. Por lo tanto, el análisis elemental a lo largo de la sección transversal de la membrana es importante y se

puede utilizar para descubrir qué sustancias pueden penetrar en el interior de los poros de la membrana y que sustancias permanecen principalmente en la superficie.

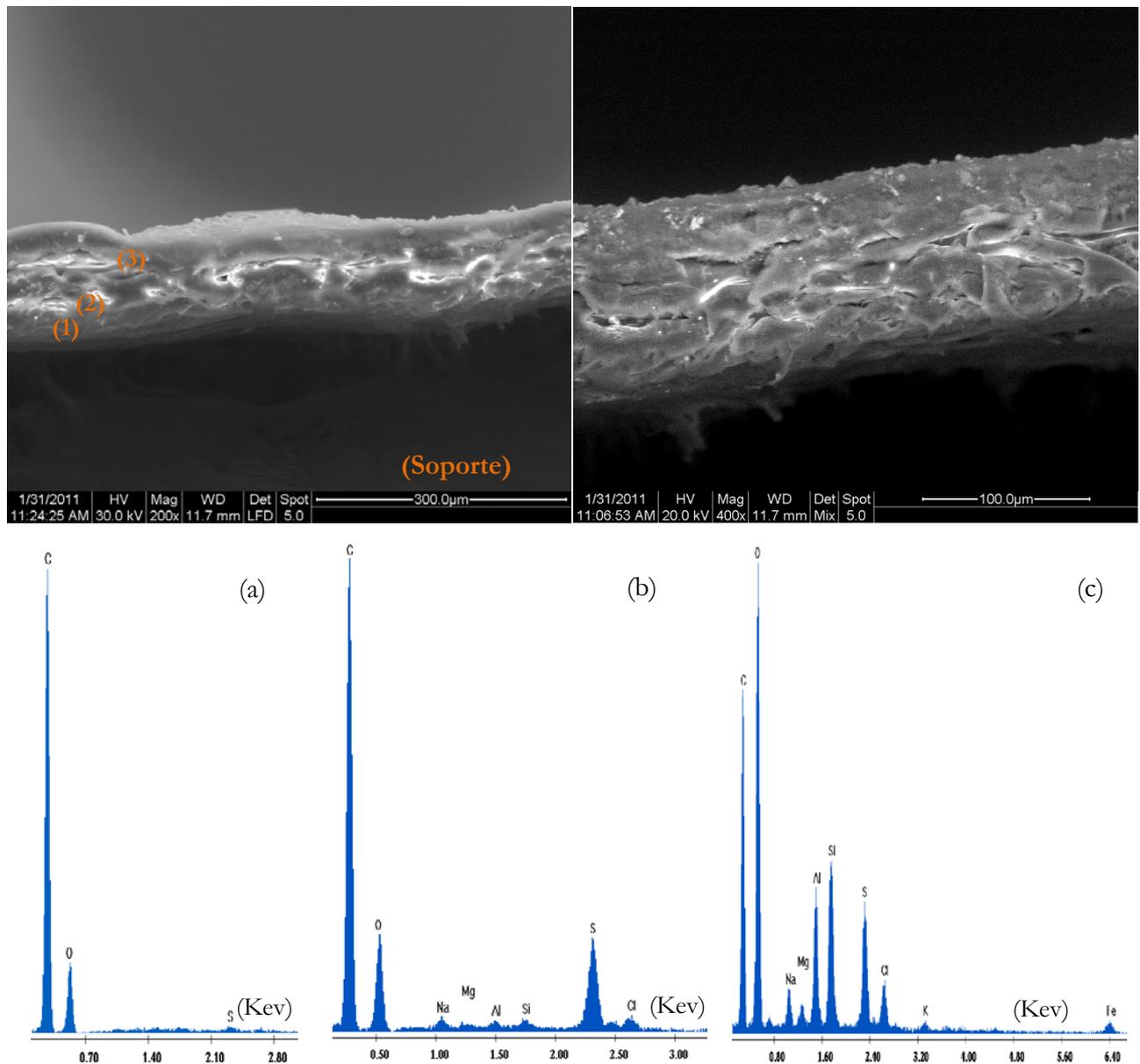


Figura 42. Micrografía SEM de la sección transversal y sus asociados EDX en diferentes posiciones (a-c) de las membranas sucias [Elaboración propia].

Los resultados del análisis químico por ICP-OES y AAS así como las longitudes de onda utilizadas en las mediciones se resumen en la Tabla 22 y en la Tabla 23, los resultados del análisis de IC.

4.2. Resultados y discusión

Tabla 22. Resultados del análisis químico de la membrana virgen y los depósitos por ICP-OES y AAS de muestras aleatorias después de la extracción con HCl 1:1 [Elaboración propia].

Concentración (mg/kg membrana)							
Elementos / longitud de onda (nm)	Virgen	Elementos / longitud de onda (nm)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Método analítico
Na (589,0)	3571,4	Na (589,0)	2510,6	6212,7	3672,7	4353,9	AAS
Ca (422,7)	463,8	Ca (422,7)	4032,7	4601,2	2697,3	1303,6	AAS
K (766,5)	225,9	K (766,5)	711,3	1042,0	1014,6	1566,1	AAS
Mg (285,2)	212,1	Mg (285,2)	317,1	1119,25	723,7	500,92	AAS
Fe (259,9)	111,2	Al (396,2)	746,3	818,8	624,8	658,8	ICP-OES
Al (396,2)	12,8	Cu (324,8)	395,1	278,1	274,5	269,6	ICP-OES
		Fe (259,9)	238,4	26,50	148,8	166,5	ICP- OES
		Cr (283,6)	88,6	112,0	311,4	143,7	ICP- OES
		Zn (213,9)	0,0	0,0	154,2	142,0	ICP- OES
		Ni (231,6)	36,9	25,3	66,4	28,7	ICP- OES
		B (249,7)	32,0	35,5	0,0	0,0	ICP- OES
		Mn (257,6)	5,5	4,5	1,7	2,3	ICP- OES

Tabla 23. Resultados del análisis de cromatografía iónica después de la extracción con agua desionizada de muestras aleatorias de las membranas sucias [Elaboración propia].

Iones	Virgen	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
	Concentración (mg/kg membrana)				
SO_4^{2-}	21217,3	1838,2	351,1	705,4	506,1
Cl^-	2061,1	12366,3	2633,4	3527,1	1897,8
NO_3^-	363,7	1002,7	175,6	282,2	25,0
PO_4^{3-}	0,0	3008,0	0,0	0,0	379,6
Na^+	1658,0	1893,6	4685,9	2181,7	2774,7
Ca^{2+}	233,2	562,9	617,9	128,3	192,3
Mg^{2+}	77,7	255,9	823,9	179,7	247,3
K^+	181,3	255,9	489,2	154,0	247,3

El análisis químico por IC confirma la detección de cantidades significativas solubles en agua de SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} y K^+ . El mismo patrón también se ha encontrado por AAS, sin embargo, las concentraciones de Na, Ca, Mg y K por AAS fueron superiores a las obtenidas por IC. Por lo tanto, los resultados confirman, lo esperado, que la extracción de los agentes ensuciantes por digestión ácida de las muestras con HCl 1:1 son más eficaces que la extracción con agua desionizada de alta pureza con un baño ultrasónico.

La abundancia de Na en la membrana virgen se atribuye al recubrimiento de preservación de la membrana. El contenido de Na^+ y Cl^- es mayor en las muestras de membranas sucias, lo que confirma los resultados de los análisis de XRD y XRF.

El Ca^{+2} es uno de los cationes más comunes e importantes, y la formación de complejos con la materia orgánica natural tales como las sustancias húmicas ha sido estudiado durante mucho tiempo [202, 203]. Los siguientes cationes son el K^+ y el Mg^{2+} . El análisis de ICP-OES de la membrana sucia revela la presencia de otros elementos aunque en pequeñas cantidades (Cr, Zn, Ni, B y Mn). Los más abundantes de estos fueron Cr, Zn y Ni que aparecen a menudo en la composición de los aluminosilicatos [204]. El B también está presente en la corriente de alimentación. Estos resultados están en consonancia con los resultados obtenidos por la XRD.

La Tabla 22 y la Tabla 23 muestran un patrón irregular de la concentración de los agentes ensuciantes presentes en las muestras de las membranas afectadas por el ensuciamiento. De tal forma, que el patrón del ensuciamiento no se ha formado de forma compacta sobre la superficie de la membrana. Como puede observarse en la Figura 16, los pretratamientos del agua de alimentación al sistema de OI implica la cloración para la destrucción de las bacterias, la adición de anti-incrustantes y una filtración a través de filtros de arena y después a través de filtros de cartucho. La formación de precipitados inorgánicos puede ocurrir debido a las siguientes razones:

- (a) El desarrollo de una biopelícula aumenta la selectividad de la membrana lo que se traduce en un aumento de la retención de otras sustancias sobre la superficie de la membrana.
- (b) Los sistemas de pretratamiento basados en filtros de cartucho de 5 μm se ven superados por la entrada de partículas coloidales de tamaño de partícula inferior.

4.2. Resultados y discusión

(c) La presión de operación se incrementa con el paso del tiempo con el objeto de mantener el flujo y la calidad permeado agravando aún más el problema del ensuciamiento.

4.2.3. Evaluación de los métodos analíticos empleados

Como se resume en la Tabla 24, sobre la base de los métodos analíticos empleados en la caracterización estructural y química del ensuciamiento, se puede observar lo siguiente:

- La inspección visual y la OM ofrece una capacidad limitada y sólo sirven como un paso preliminar en la evaluación del ensuciamiento de los elementos membranas. Pueden ser utilizadas para identificar visualmente las regiones donde se ha producido un ensuciamiento significativo en comparación con otras zonas de menor ensuciamiento. Sin embargo, se deben emplear otros métodos analíticos más potentes para obtener una información más precisa sobre la gravedad y el tipo de ensuciamiento.
- La SEM-EDX es una herramienta valiosa para estudiar la estructura y la morfología de la superficie de las membranas. El nivel de resolución ofrecida por la SEM es importante, ya que puede identificar el patrón de ensuciamiento de la membrana. El análisis elemental realizado para determinar los elementos de las incrustaciones presentes en las membranas se puede utilizar para identificar los elementos que contribuyen principalmente al ensuciamiento. Sin embargo, ofrece una información semi-cuantitativa y por lo tanto tiene que ser usada en combinación con otros instrumentos analíticos (es decir, ICP-OES) para la determinación de agentes ensuciantes y establecer un cuadro completo de la situación del ensuciamiento. Lo mismo ocurre en el análisis XRF cuando se emplea exclusivamente el modo semi-cuantitativo. Para el análisis cuantitativo por XRF tienen que emplearse apropiadas membranas estándar de referencia.
- El ATR-FTIR es una herramienta potente que puede ser empleada para determinar la presencia de grupos funcionales específicos que contribuyen al ensuciamiento. Sin embargo, la presencia de un gran número de diferentes agentes ensuciantes se suma a la dificultad de obtener resultados consistentes sobre la importancia de diferentes grupos funcionales en relación al ensuciamiento de las membranas de OI. Esta técnica representa una opción atractiva por la calidad de la detección, ya que es rápida y barata. Dado que la investigación sobre el ensuciamiento de las membranas se está centrando más en el impacto de las sustancias específicas y no en el análisis simplista de los efectos de las sustancias

orgánicas e inorgánicas o sólidos suspendidos y disueltos, las herramientas de análisis que identifican la presencia de determinados compuestos están adquiriendo cada vez más aceptación.

- La IC proporciona valiosos resultados cuantitativos relativos a los principales cationes y aniones solubles en agua que contribuyen al ensuciamiento de las membranas.

- Por medio de la AAS se determinan los principales elementos del ensuciamiento, mientras que por ICP-OES es posible analizar también los elementos traza existente en las muestras de membranas analizadas. Sin embargo, estas técnicas están influenciadas por los medios utilizados para extraer los agentes ensuciantes presentes en la muestra de membrana. Por lo tanto, para mantener la coherencia en los ensayos, el mismo procedimiento debe ser utilizado para el proceso de extracción (es decir, reactivos químicos, concentración, duración y la temperatura de la digestión).

- Ninguna técnica analítica puede utilizarse por sí sola para evaluar los diferentes agentes ensuciantes presentes en la capa de ensuciamiento de la membrana. Más bien, se requiere una combinación de métodos de análisis para evaluar el ensuciamiento orgánico e inorgánico. La combinación de ATR-FTIR para la determinación de ensuciantes orgánicos, XRD, IC para ensuciantes inorgánicos, ICP-OES/AAS para los principales elementos y trazas y SEM para la representación visual, puede proporcionar una evaluación global y caracterización fiable de los diferentes tipos de agentes ensuciantes y una mejor toma de decisiones para el control del ensuciamiento. Cabe mencionar que todas las técnicas analíticas utilizadas, con exclusión de ICP-OES/AAS e IC, son métodos no destructivos de la muestra de membrana y que las muestras se analizaron de forma rápida y sin ningún tratamiento previo.

Tabla 24. Cuadro resumen de las técnicas utilizadas para la caracterización estructural y química de las membranas de OI afectadas por el ensuciamiento [Elaboración propia].

Técnica	Preparación de la muestra	Capacidad	Ventajas	Limitaciones
OM	No se requiere ninguna preparación previa	Limitada Identificación de regiones afectadas	Rápida	Sólo información básica preliminar
SEM-EDX	No se requiere ninguna preparación previa	Imágenes 2D de la estructura de la superficie, sección transversal y morfología del ensuciamiento Caracterización de los agentes de ensuciamiento	Capta imágenes de alta resolución Capaz de captar imágenes y supervisar los elementos de la capa de ensuciamiento	Información semi-cuantitativa Sólo se puede supervisar la superficie de la membrana
ATR-FTIR	No se requiere ninguna preparación previa	Caracterización de grupos funcionales que contribuye a la capa de ensuciamiento. Profundidad de perfiles Información indirecta de bioensuciamiento	Rápida y barata Diferenciador de la composición química de los compuestos orgánicos de los ensuciantes de la membrana a través de análisis de huellas digitales	Principalmente información cualitativa
XRD	No se requiere ninguna preparación previa	Caracterización de agentes ensuciantes de naturaleza inorgánica	Vigilancia del contenido medio de compuestos inorgánicos	Análisis semi-cuantitativo
XRF	No se requiere ninguna preparación previa	Caracterización de agentes ensuciantes de naturaleza inorgánica	Identifica elementos inorgánicos específicos complementarios a EDX	Sólo se puede supervisar la superficie de la membrana Análisis semi-cuantitativo
ICP-OES	Lixiviación con HCl 1:1 (~75°C)	Caracterización de los principales elementos inorgánicos y elementos traza	Análisis cuantitativo	Se limita a muestras disueltas
AAS	Lixiviación con HCl 1:1 (~75°C)	Caracterización de los principales elementos inorgánicos	Análisis cuantitativo	Se limita a muestras disueltas Mayores límites de detección que ICP-OES
IC	Lixiviación con H ₂ O en baño ultrasonido	Cationes y aniones que contribuyen al ensuciamiento de la membrana	Análisis cuantitativo	Número limitado de cationes y aniones

4.3. Conclusiones parciales

Los datos químicos y estructurales obtenidos de la autopsia de los elementos de membranas afectados por el ensuciamiento son de gran importancia para entender la naturaleza, los mecanismos de ensuciamiento y extremadamente útil en el establecimiento de protocolos más eficaces de las limpiezas de las membranas y los pretratamientos físico-químicos.

Resumiendo, podemos concluir que los objetivos propuestos al inicio de este trabajo se han cumplido razonablemente. Se han analizado un amplio conjunto de técnicas de caracterización química y estructural aplicadas a la determinación del ensuciamiento, las cuales se emplean, asimismo, en mayor o menor medida, para el estudio del ensuciamiento de elementos de membrana de OI.

Los principales resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas empleadas son coherentes y complementarios entre sí, lo que lleva a las siguientes conclusiones:

1. Los resultados indican que es prácticamente imposible encontrar un tipo de agente ensuciante puro ya que como se ha observado la naturaleza del ensuciamiento es compleja.
2. El patrón del ensuciamiento no se ha formado de forma compacta sobre la superficie de la membrana y por tanto, los resultados muestran un patrón irregular de la concentración de los agentes ensuciantes presentes en las muestras de las membranas afectadas por el ensuciamiento.
3. En general, ninguna técnica analítica puede utilizarse por sí sola para evaluar todos los diferentes tipos de agentes ensuciantes. Más bien, se requiere una combinación de métodos de análisis para evaluar el ensuciamiento orgánico e inorgánico. La combinación de ATR-FTIR para la determinación de agentes ensuciantes de origen orgánico, XRD, IC para agentes ensuciantes de origen inorgánico, ICP-OES/AAS para los principales elementos y trazas y SEM para la representación visual, puede proporcionar una evaluación global y una caracterización fiable de los diferentes tipos de agentes ensuciantes y una mejor toma de decisiones para el control del ensuciamiento.

4.3. Conclusiones parciales

4. El análisis de la membrana por OM y SEM demostró que la capa de ensuciamiento consistía en partículas incrustadas en una matriz aparentemente amorfa que se distribuye de forma desigual sobre la superficie de la membrana, con una mayor acumulación en las zonas de los valles.
5. Los agentes ensuciantes de naturaleza inorgánica identificados por XRD consistió principalmente en hidrógeno aluminosilicatos que muestra una cantidad significativa de ensuciamiento coloidal.
6. Los agentes ensuciantes dominantes determinados por ATR-FTIR consisten principalmente en proteínas y polisacáridos, y son probablemente el resultado de un ensuciamiento de origen biológico.
7. El análisis químico por ICP-OES, XRF, IC y SEM-EDX demuestra que Si, Al, Cl, Ca, Na, Mg y K son con diferencia los elementos predominantes de la capa de ensuciamiento. Otros elementos traza de menor importancia son Ti, Zn, Fe, Cu, Cr, Mn y Ni.
8. La información obtenida a partir de la investigación de la sección transversal proporciona una información detallada sobre la evolución de la deposición de los agentes ensuciantes, tal y como se refleja en las diferencias de composición química analizada por SEM-EDX.
9. Se plantean como razones prominentes de la deposición de agentes ensuciantes en los elementos de membranas estudiados: el incremento de la selectividad de la membrana debido al bioensuciamiento, el gran tamaño de los filtros de cartucho y la elevada presión de operación.
10. El uso apropiado de los métodos analíticos que se presentan en esta tesis doctoral para la caracterización química y estructural de ensuciamiento de membranas de OI puede mejorar la comprensión con respecto al ensuciamiento y de esta forma conducir a una mejora del rendimiento de las membranas de OI y reducir los costos de operación de las plantas de OI.

Dado que la sílice coloidal y la presencia de polisacáridos han sido los agentes ensuciantes dominantes detectados en la autopsia de los elementos de membrana, se ha considerado el estudio de los mecanismos de ensuciamiento individual de cada agente ensuciante y la combinación de ambos en los siguientes capítulos.

Capítulo 5. Caracterización y evaluación del
ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico en
membranas de ósmosis inversa

Capítulo 5. Caracterización y evaluación del ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico en membranas de ósmosis inversa

Índice

5.1. Introducción	161
5.2. Resultados y discusión	165
5.3. Conclusiones parciales	196

5.1. Introducción

Como se comentó en la revisión bibliográfica, desarrollada en el capítulo 2, entre las principales causas del ensuciamiento en membranas de OI se encuentra la abundancia de materia coloidal, que es capaz de superar los pretratamientos y depositarse sobre las membranas. A su vez, en el capítulo 4, de los datos químicos y estructurales obtenidos en la autopsia de los elementos de membrana empleados durante más de 4 años en la desalinización de agua de mar a gran escala, se constató la presencia de ensuciamiento coloidal de naturaleza silíceo como agente ensuciante dominante de tipo inorgánico. Así mismo, se confirmó la presencia de polisacáridos como principal agente ensuciante de naturaleza coloidal orgánica.

Por ende, para contribuir en el avance del conocimiento de los procesos que gobiernan el ensuciamiento de las membranas por materia de origen coloidal, y en relación con los resultados obtenidos en el capítulo 4, se plantea, en este capítulo y el siguiente, la caracterización de los mecanismos y evaluación del potencial de ensuciamiento coloidal de dichos agentes ensuciantes en membranas comerciales de OI. Primero se estudia con cada agente ensuciante de forma aislada (capítulo 5) y posteriormente en la combinación de ambos agentes ensuciantes (capítulo 6). En la Figura 43 se resume la relación entre los resultados encontrados en el capítulo 4 y los estudios de caracterización y medida del ensuciamiento desarrollados posteriormente en los capítulos 5 y 6.

Los mecanismos de ensuciamiento coloidal se han estudiado intensivamente y existen numerosas investigaciones al respecto para los procesos de MF y UF por lo que parecen

estar bien entendidos. No obstante, se sabe mucho menos acerca de los mecanismos reales de disminución del flujo en los procesos de membrana de OI y en la NF.

La causa de la disminución del flujo de permeado en los procesos de UF y MF consiste en la acumulación de los coloides sobre la superficie de la membrana y/o dentro de los poros. Para este tipo de membranas, los mecanismos de ensuciamiento típicos son: la constricción de poros, el bloqueo del poro y la formación de torta, que se consideran como resistencias hidráulicas en serie sumadas a la resistencia hidráulica de la propia membrana limpia.

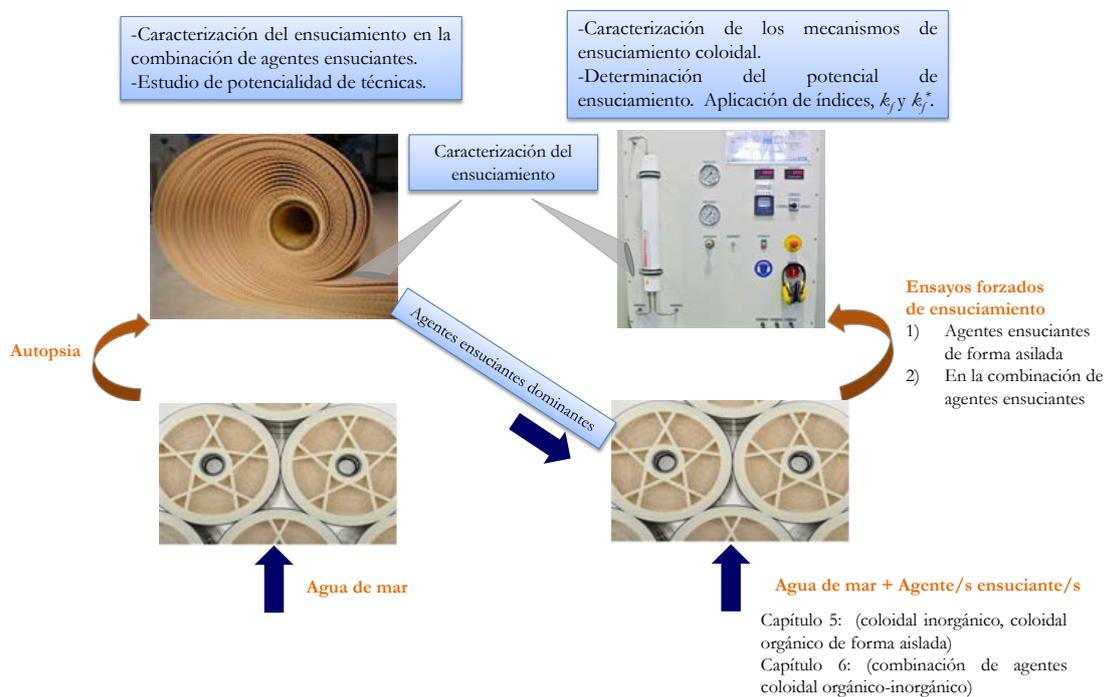


Figura 43. Caracterización y medida del ensuciamiento [Elaboración propia].

En este marco fundamental, los mecanismos de ensuciamiento coloidal en OI y NF se describen típicamente a partir de los estudios llevados a cabo en UF/MF. Sin embargo, dado que las membranas de OI se consideran como “no porosas”, siendo su tamaño del poro $<1\text{nm}$, se supone que el único mecanismo de disminución de flujo debido al ensuciamiento coloidal es la deposición por capa o formación de torta, es decir, sin bloqueo o contricción de los poros de la membrana. Algunas investigaciones recientes realizadas por *D.C. Sioutopoulos et al.* relacionan las características del ensuciamiento en membranas de OI y membranas de UF con coloides de tipo orgánico e inorgánico [137, 170, 205].

5.1. Introducción

No obstante, hay que tener presente, que en el fenómeno de la deposición de partículas coloidales, la formación de una torta y el incremento de la resistencia al flujo de permeado, asociado al ensuciamiento coloidal se ven intensificados y son más complejos en los procesos de OI y NF. Esto se debe principalmente al elevado rechazo de sales sobre la superficie de la membrana produciéndose una elevada concentración de iones en la superficie de la membrana dando lugar al fenómeno de polarización por concentración.

En condiciones de baja salinidad la disminución del flujo de permeado causado por el ensuciamiento coloidal se atribuye principalmente a la resistencia hidráulica adicional generada por la formación de una torta. Sin embargo, en los procesos de OI donde existen elevadas salinidades, como es el caso de la desalinización de agua de mar, la reducción del flujo de permeado no sólo se debe a una resistencia hidráulica adicional generada por la formación de una torta sino al fenómeno conocido como presión osmótica potenciada, desarrollado en la sección 2.5.4.5. que se produce por el mencionado efecto de incremento de concentración de iones en la superficie de la membrana.

En este trabajo como hipótesis de partida se toma la presunción de que el mecanismo fundamental de la disminución de flujo en las membranas de OI es similar a la de las membranas de UF/MF, es decir, que la reducción del flujo debido al incremento de la resistencia al flujo de permeado se debe a la formación de una torta. No obstante, también se tiene en cuenta que debido a que las velocidades de permeación en OI son inferiores a las velocidades de permeación en UF/MF, las interacciones coloide-membrana y coloide-coloide serán más importantes y van a influir en los mecanismos de ensuciamiento y por tanto en la reducción del flujo de permeado. Así mismo, se ha considerado que el efecto de la potenciación de la presión osmótica mejorada (CEOP) en la capa activa de las membranas de OI puede tener un papel significativo cuando se forme la torta y dependerá de la naturaleza de la misma y de la salinidad de la corriente de alimentación.

El objetivo de este capítulo de la tesis doctoral es investigar los mecanismos de ensuciamiento coloidal de tipo orgánico e inorgánico que tienen lugar en las membranas de OI de arrollamiento en espiral aplicándolo al caso específico de agua mar, así como cuantificar el potencial de ensuciamiento a través de los parámetros k_p y k_f^* , aplicándolo directamente a este tipo de membranas y en agua de mar. Primero se estudia el potencial de ensuciamiento, k_p , y a continuación se estudia la inclusión del modelo de la CEOP para conocer y cuantificar el efecto de la potenciación de la presión osmótica mediante k_f^* .

Mediante la realización de los ensayos de ensuciamiento, en condiciones bien controladas, se ha tratado de dar explicación a tales procesos.

En el caso del estudio de la influencia de las partículas coloidales de tipo inorgánico, las concentraciones de sílice coloidal se ajustaron a 100, 200 y 300 mg/L. Para el estudio de la influencia de las partículas coloidales de tipo orgánico, las concentraciones de alginato de sodio se ajustaron a 50, 100 y 300 mg/L.

Las disoluciones se hicieron circular en un circuito cerrado, a través de la superficie de la membrana. Las condiciones de operación de los ensayos se mantuvieron constantes: un flujo inicial de unos 20 L/m²h, presión de operación 48 bar, pH 8, y una solución base de 32 g/L de NaCl, tal y como se especifica en la metodología desarrollada en el capítulo 3.

En cuanto a la duración de los ensayos, con el objeto de no producir variaciones en las condiciones hidrodinámicas del sistema, cada ensayo se ejecutaba en un periodo de 5 h, que se corresponde con: 2h (periodo de estabilización de la membrana) y 3 h (filtración del agente ensuciante). Si bien, tal y como se expuso en la metodología expuesta en el capítulo 3, de forma previa a cada bloque de ensayos, se llevaron a cabo diversas experiencias con el objeto de caracterizar la membrana limpia libre de agentes ensuciantes. Este paso es de vital importancia para comprender los mecanismos de ensuciamiento ya que permiten establecer el punto de partida de referencia.

El comportamiento de la membrana se ha evaluado mediante el análisis tanto de las variables operacionales (presión, flujo de permeado, tasa de conversión, rechazo de sales, etc.) como de la calidad del agua de alimentación y producto de la unidad de OI.

De esta forma se ha podido estudiar de forma aislada la influencia de estos coloides, en concentraciones crecientes, en los mecanismos de ensuciamiento de las membranas de OI de arrollamiento en espiral y en el caso particular de agua de mar. Esto ha sido posible mediante la observación y cuantificación de la reducción del flujo de permeado con respecto al tiempo, así como mediante la evaluación a través de distintos parámetros, estudiando su adecuación al caso específico de la desalinización de agua de mar.

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Caracterización de la membrana limpia: pruebas de rendimiento de la membrana

Al inicio de los ensayos de ensuciamiento, se hizo pasar agua desionizada a través de la membrana virgen para permitir la compactación, la eliminación de las sustancias de preservación de la misma y otras causas desconocidas de disminución de flujo inherente a los sistemas de recirculación a escala de laboratorio.

Después de un periodo adecuado de estabilización de la membrana con agua desionizada se determinó su resistencia hidráulica, R_m , mediante el seguimiento del caudal Q y, por conversión, el flujo de permeado a una determinada presión.

El valor medido de la resistencia hidráulica de la membrana, R_m , es de $2,427 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$, calculada a partir de los datos experimentales y de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.3.6. del capítulo 3.

En cuanto a la permeabilidad de la membrana, ésta varía dependiendo del tratamiento de su superficie y del tipo de aplicación industrial de la misma. Las membranas de mayor permeabilidad o reducida resistencia hidráulica se utilizan en aplicaciones de desalinización a baja presión donde el valor R_m es cercano a 10^{14} m^{-1} [23, 206]. Sin embargo, las membranas con mayor resistencia hidráulica se emplean, generalmente, en la desalinización de agua de mar a altas presiones, donde puede ser de 2 a 3 veces mayor [207]. Estos datos corroboran los resultados obtenidos en cuanto al valor de la resistencia de la membrana comercial empleada en los ensayos.

En la Figura 44 se muestra la evolución temporal del flujo de permeado en los ensayos de caracterización de la membrana virgen y tras la exposición al ensuciamiento forzado con sílice coloidal y alginato de sodio. Para ello se ha empleado una disolución base, libre de agentes ensuciantes, con una carga iónica de 32 g/L de NaCl y operando en las condiciones de operación fijadas. Este ensayo sirvió como blanco para poder comparar los datos obtenidos en el mismo, con los resultados de los ensayos de ensuciamiento.

En el ensayo de la caracterización de la membrana virgen puede apreciarse un ligero descenso del flujo que se corresponde con la fase de adaptación de la membrana a las nuevas condiciones de presión y salinidad que se estabiliza posteriormente.

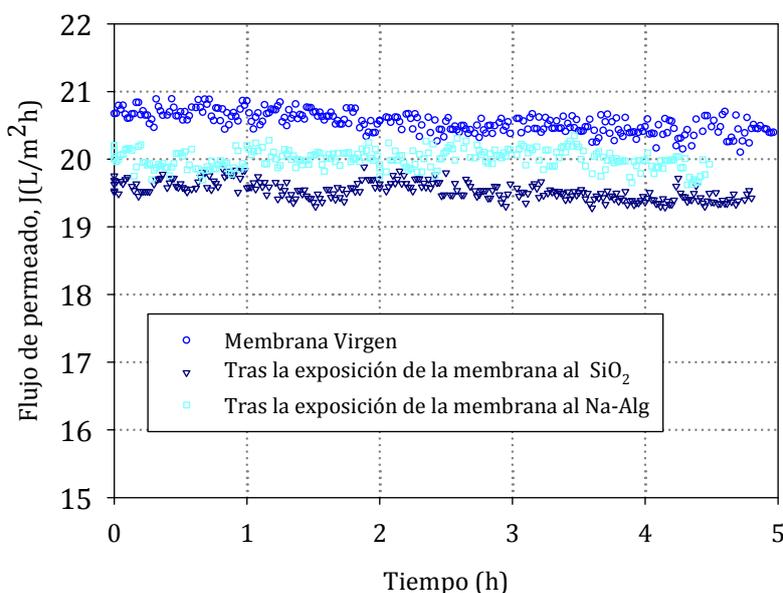


Figura 44. Evolución temporal del flujo de permeado en los ensayos de caracterización de la membrana. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.

Los caudales de permeado obtenidos en el ensayo de caracterización de la membrana virgen, una vez superado el periodo de adaptación, estuvieron entorno a los 20,5 L/m²h. Este valor difiere en un 5,5% al resultado esperado en comparación con las condiciones teóricas dadas por el fabricante de la membrana, donde el flujo de permeado esperado es de unos 21,7 L/m²h (ver sección 3.3.6). Hay que destacar que el propio fabricante de la membrana da un error de un $\pm 20\%$ en los flujos de permeado para los elementos de membrana individuales [175].

Las curvas de caracterización de la membrana tras la exposición de la misma a los agentes ensuciantes es inferior, en comparación con la curva de caracterización de la membrana virgen. Esto se debe, principalmente a que si bien, las limpiezas químicas empleadas han sido capaces de eliminar el ensuciamiento reversible, existe una parte del ensuciamiento que está asociado irreversiblemente a la membrana, y, por lo tanto, se produce una pérdida definitiva de la permeabilidad del elemento de membrana.

En la caracterización de la membrana virgen también se ha llevado a cabo un seguimiento del rechazo salino. En la Figura 45 se representa la evolución temporal de la conductividad del permeado y el rechazo salino. Se puede observar como al disminuir el rechazo de sales aumenta la conductividad del permeado.

5.2. Resultados y discusión

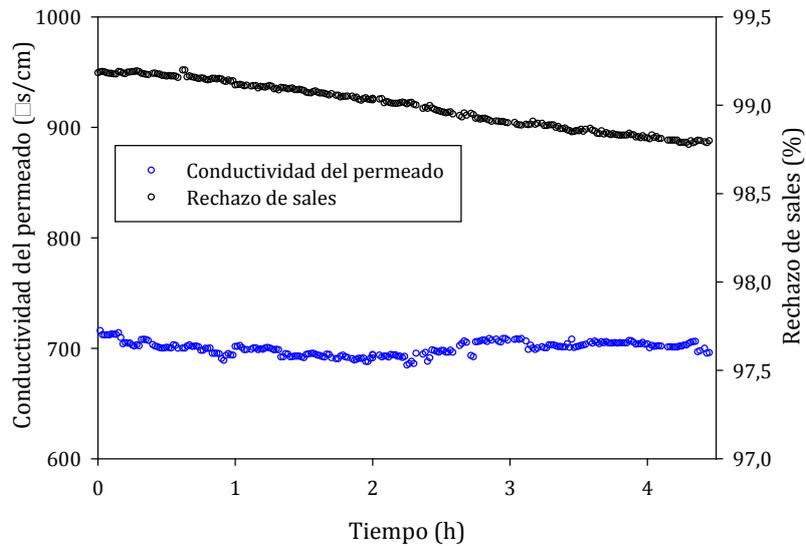


Figura 45. Evolución de la conductividad del permeado y del rechazo salino en el ensayo de caracterización inicial de la membrana virgen. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~ 32000 mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.

Respecto a la evolución de la conductividad del permeado, ésta oscila entre $676,8 \mu\text{S}/\text{cm}$ y $716,3 \mu\text{S}/\text{cm}$, con un valor medio de $699,9 \mu\text{S}/\text{cm}$. Se puede apreciar también que la evolución de la conductividad una vez superado el periodo de adaptación tiende a estabilizarse.

Respecto al rechazo de sales, éste presenta un valor máximo y mínimo de $98,77\%$ y $99,20\%$, respectivamente, con un valor medio de $98,99\%$.

En cuanto a las características del agua producto, tras el periodo de adaptación de la membrana a las nuevas condiciones de operación, se produce una estabilización tanto de la conductividad del permeado como del rechazo salino, como puede observarse en la Figura 45, debido a que los procesos de separación y rechazo de la membrana son independientes de la conversión del sistema.

Según los resultados el factor de rechazo medio es de un $98,99\%$. Sin embargo, el rechazo de sales teórico suministrado por el fabricante de la membrana es del $99,4\%$. La diferencia entre los datos experimentales y los teóricos se debe principalmente a que el dato teórico suministrado por el fabricante está referido a otras condiciones de operación ($32\text{g}/\text{L}$, presión aplicada: 55 bar y una tasa de conversión del 4%). Aparte de lo comentado, el rechazo salino puede ser algo menor, también, debido a la propia compactación de la membrana.

5.2.2. Ensuciamiento de la membrana por sílice coloidal

5.2.2.1. Caracterización del ensuciamiento coloidal

Una vez caracterizada la membrana y determinado el caudal de operación se procedió a la evaluación del ensuciamiento con las diferentes concentraciones de sílice coloidal, 100, 200 y 300 mg/L.

Todos los ensayos se llevaron a cabo con un flujo inicial de aproximadamente unos 20 L/m²h con el objeto de eliminar diferencias en la permeabilidad de la membrana.

En la Figura 46 se representa de forma conjunta la evolución del flujo de permeado antes y después de la adición del agente ensuciante. Además, también se representa la línea base de caracterización de la membrana virgen, libre de agente ensuciante.

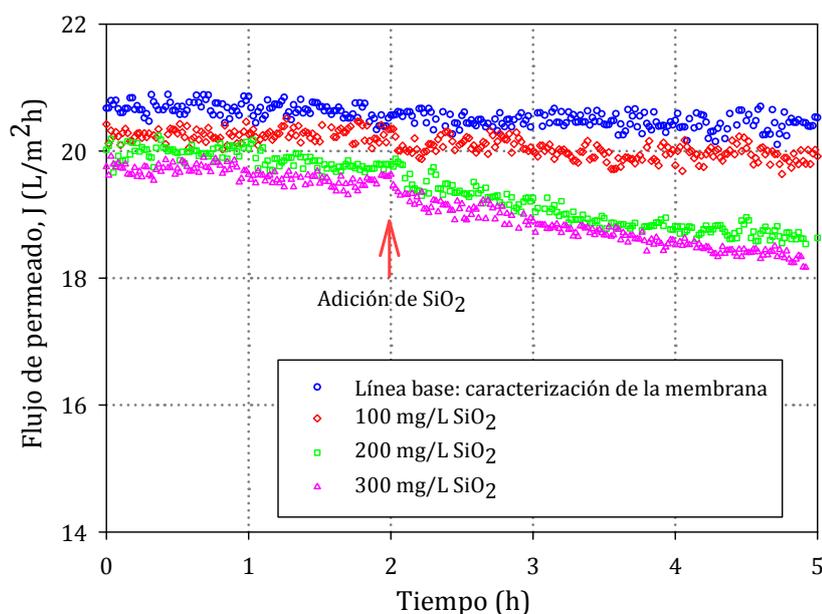


Figura 46. Datos experimentales del flujo de permeado en función del tiempo antes y después de la adición de la sílice coloidal. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.

El flujo de permeado de la línea base fue relativamente constante durante las 5h, mientras que en todos los ensayos de ensuciamiento puede observarse claramente la misma tendencia decreciente del flujo de permeado tras la adición de la sílice coloidal, encontrando una reducción del flujo de permeado de hasta el 7,5% en 3h de filtración del

5.2. Resultados y discusión

agente ensuciante. Esto pone de manifiesto que la reducción del flujo está asociada al ensuciamiento de la membrana y no al propio efecto de la polarización por concentración.

En la Figura 47 se representa de forma conjunta el flujo de permeado antes y después de la adición del agente ensuciante para las tres concentraciones de sílice coloidal estudiadas. Así mismo, en la Tabla 25 se resumen los flujos de permeado obtenidos tras la limpieza química de la membrana, en condiciones de presión constante para cada una de las concentraciones de sílice estudiadas.

Los datos experimentales correspondientes a la tasa de reducción del flujo de permeado y restauración del flujo tras la limpieza química del elemento de membrana se resumen, más detalladamente, en la Tabla 25.

El protocolo de limpieza química efectuado en el elemento de membrana tras su exposición a la sílice coloidal en cada caso, consistía en una limpieza álcali (0,1% NaOH y 0,025% Na-DSS, pH 12 y temperatura máxima 35°C). El procedimiento detallado se especifica en la sección 3.3.6 del capítulo 3.

Tabla 25. Reducción de flujo de permeado debido al ensuciamiento por sílice coloidal y recuperación de flujo después de la limpieza química.

C (mg/L)	J_0 (L/m ² h)	Reducción de flujo ¹ $\left(\frac{J_0 - J_f}{J_0} \cdot 100 \%\right)$	Recuperación del flujo ² $\left(\frac{J_H}{J_0} \cdot 100 \%\right)$
100	20,35	2,3	98,9
200	19,76	5,6	97,7
300	19,63	7,5	98,7

¹ J_0 es el flujo de permeado justo antes de la adición del agente ensuciante

J_f es el flujo de permeado al final del ensayo de ensuciamiento

² J_H es el flujo de permeado tras la limpieza química de la membrana

En los tres ensayos puede distinguirse una primera etapa de adaptación y estabilización del flujo de permeado de la membrana de aproximadamente 2 horas, representado en azul, antes de la adición del agente ensuciante. Como se comentó en la metodología el criterio para considerar “una operación estable” es una tasa de reducción de flujo de permeado del 0,5% o inferior por hora.

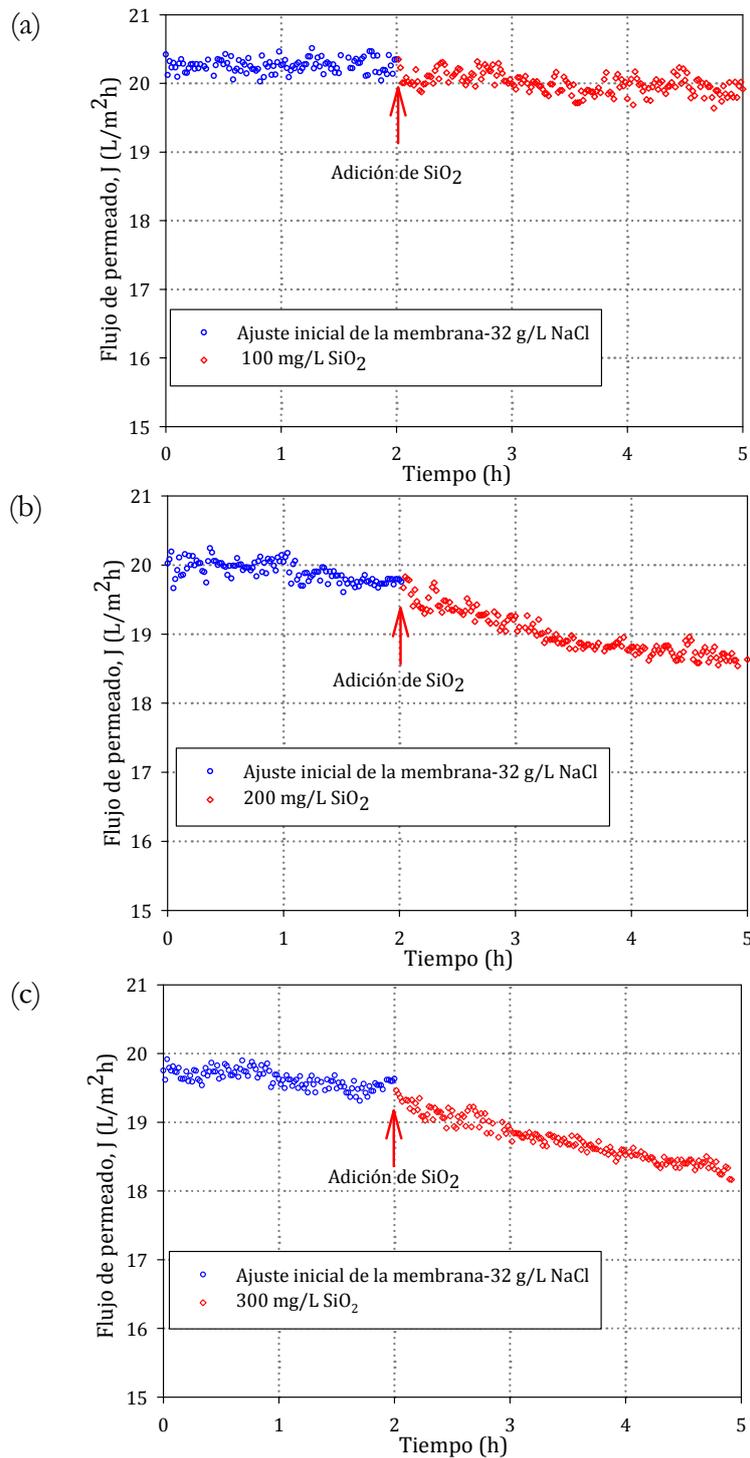


Figura 47. Evolución temporal del flujo de permeado antes y después de la adición de la sílice coloidal: (a) 100 mg/L de SiO_2 , (b) 200 mg/L de SiO_2 y (c) 300 mg/L de SiO_2 . Condiciones de operación: STD del agua de alimentación $\sim 32000\text{mg/L}$, presión de operación: 48 bar, y pH 8.

5.2. Resultados y discusión

Después de este periodo de tiempo y tras la inyección del agente ensuciante, se produce una rápida caída de la producción de permeado, notable para concentraciones de sílice de 200 y 300 mg/L que puede ser debido a la rápida formación de una capa de ensuciamiento y menos apreciable para concentraciones de sílice coloidal de 100 mg/L. La rapidez con la que se forma la capa de ensuciamiento determina la duración e intensidad de caída del flujo de permeado.

Puede observarse, asimismo que, tras la limpieza química de la membrana en cada ensayo, no se consigue restaurar por completo el flujo inicial. No obstante, los niveles de limpieza conseguidos se acercan al máximo posible ya que siempre existe una pérdida irreversible en cuanto a la permeabilidad del elemento de membrana. Este resultado sugiere que, en las condiciones químicas estudiadas, la limpieza química consigue restaurar el flujo de permeado inicial. Por ende, los resultados apuntan a que los coloides de sílice no se unen irreversiblemente a la superficie de la membrana sino que confirma que se depositan mediante el mecanismo de ensuciamiento de deposición por capa, formando una torta, de tal forma que las partículas de sílice coloidal se mantienen en la misma principalmente por las interacciones de la doble capa eléctrica y la presión transmembrana.

Esto está en consonancia con otras investigaciones en la que el ensuciamiento originado sobre la membrana por la sílice coloidal resulta ser reversible [131]. Así mismo, en la autopsia de los elementos de membrana afectados por el ensuciamiento desarrollado en el capítulo 4, se ha confirmado que la sílice coloidal aparece en la región número 3 de la investigación de la sección transversal de la membrana, lo que confirma que la sílice se deposita sobre la superficie de la membrana.

En la Figura 48 los resultados experimentales se presentan como flujo de permeado normalizado (J/J_0) en función del tiempo. El flujo normalizado se corresponde con el flujo de permeado en cualquier instante de tiempo t , dividido por el flujo de permeado justo antes de la adición de la sílice coloidal y después del periodo de estabilización de la membrana. La correspondiente línea base de flujo de permeado, libre de agente ensuciante, también se incluye en dicha figura. Los datos de la línea base, representada en azul, se corresponde con el flujo normalizado de permeado libre de agente ensuciante después del periodo de estabilización de la membrana. La diferencia en el flujo de permeado como consecuencia de la presencia de coloides y la línea base representa la contribución neta total de las partículas coloidales en el ensuciamiento de la membrana.

Los datos experimentales mostrados en la Figura 48, corroboran lo comentado anteriormente y además muestran, más claramente, que el ensuciamiento de la membrana está gobernado por las concentraciones de sílice coloidal. Existe un claro incremento de la disminución del flujo de permeado con el incremento de la concentración del agente ensuciante.

El flujo de permeado desciende, a nivel cuantitativo, en un 2,3%, 5,6% y 7,5% para concentraciones de 100, 200 y 300 mg/L de sílice coloidal respectivamente en 3 horas de filtración del agente ensuciante. No obstante, la relación entre el incremento de la concentración de sílice coloidal y la reducción del flujo de permeado no mantienen una relación lineal directa.

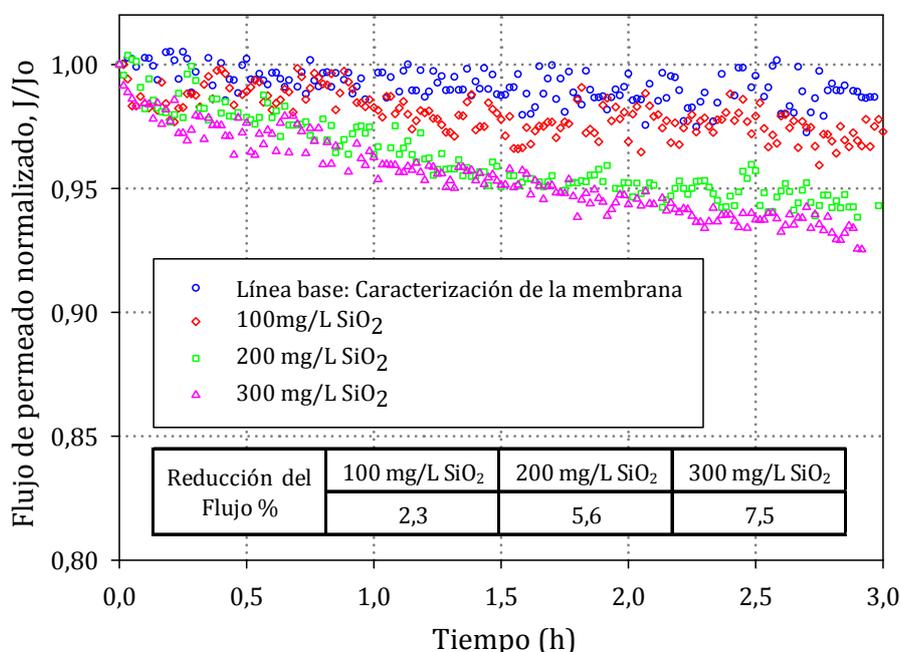


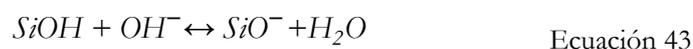
Figura 48. Datos experimentales del flujo normalizado de permeado en función del tiempo después de la adición de la sílice coloidal. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~ 32000 mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.

Como ya se ha comentado en capítulo 2, de revisión bibliográfica, sobre las características de los coloides de sílice, la solubilidad y la movilidad electroforética de estos coloides depende, principalmente, de la fuerza iónica así como de la alcalinidad de la corriente de alimentación. Para óxidos en solución de electrolitos simples la carga iónica es típicamente

5.2. Resultados y discusión

positiva a pH bajos y se hace negativa a medida que el pH aumenta. Algunos autores han demostrado que el potencial zeta de la sílice es más negativo a medida que aumenta el pH, siendo su punto isoeléctrico en torno a un pH =3 [124].

Esta variabilidad de carga es causada por la liberación de protones y grupos hidroxilo. Generalmente los iones H^+ y OH^- son los iones potenciales determinantes. Las ecuaciones que muestran el mecanismo principal por el cual las superficies de la sílice adquieren una carga con el agua y el potencial que determina iones H^+ y OH^- se muestran en las Ecuaciones 42 y 43 [208].



Dado que el pH en la corriente de la alimentación fue ajustado a 8, la superficie de la sílice coloidal presenta una carga neta negativa durante todos los ensayos, producida por la liberación de iones H^+ del grupo silano (SiOH) que hace que la superficie del coloide adquiera una carga negativa. De la misma forma, el punto isoeléctrico de las membranas de poliamida aromática se encuentra entorno a pH 3,5. Por lo tanto puede concluirse que tanto la sílice coloidal como la capa activa de la membrana, estaban cargadas negativamente, por lo que se producen fuerzas repulsivas entre los coloides y la superficie de la membrana. Esto debe conducir, en teoría, a un menor ensuciamiento. No obstante, la elevada concentración base de NaCl empleada en los ensayos es capaz de contrarrestar las fuerzas de repulsión entre la membrana-coloide, pudiendo neutralizar la carga (compresión de la doble capa (EDL) y reducción del potencial de Stern, causando aumento del tamaño de partícula debido a la agregación de partículas) y por consiguiente la sílice sedimenta más fácilmente fuera de la suspensión sobre la membrana.

En consecuencia, la significativa disminución en la producción de permeado como consecuencia del incremento de la concentración de sílice, puede explicarse por el empuje convectivo de la sílice coloidal hacia la superficie de la membrana, fundamento de su permeabilidad (ver Figura 49). Esto se traduce en la saturación de la solución coloidal en la interface membrana-fluido, y que las partículas coloidales tiendan a aglomerarse formando de flóculos que finalmente se depositan mediante un mecanismo de deposición por capa, formando una torta. Como resultado, la masa total de partículas depositadas aumenta,

originando un incremento de la resistencia al flujo de agua que penetra la membrana y reduce así el flujo de permeado.

En definitiva, la deposición de coloides sobre la superficie de la capa activa de la membrana se atribuye al efecto combinado de:

1. La hidrodinámica de flujo cruzado;
2. Las interacciones de la doble capa eléctrica entre coloide-membrana y coloide-coloide.

De igual manera, cuanto mayor es la concentración de sílice coloidal en la corriente de alimentación, más rápido se insolubiliza el coloide en las proximidades de la membrana y, por tanto, mayor es el transporte convectivo de las partículas hacia la superficie de la membrana.

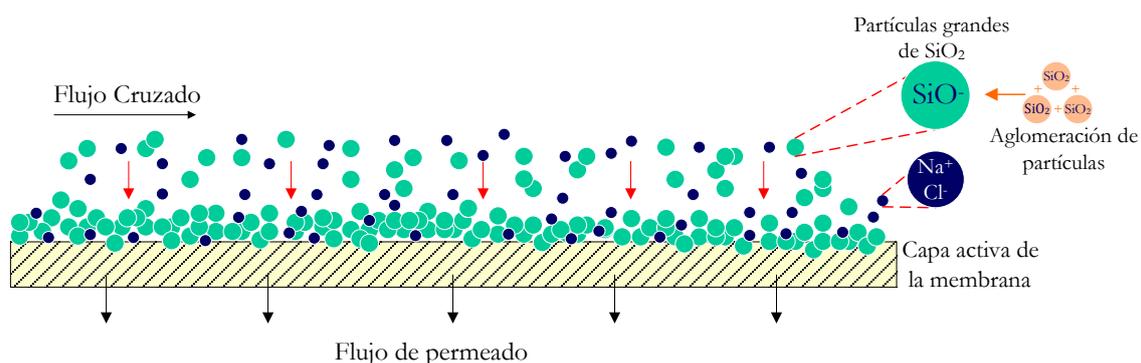


Figura 49. Formación de la torta de sílice coloidal sobre la superficie de la capa activa de un elemento de membrana de OI [Elaboración propia].

Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores [68, 131]. Así, se ha demostrado que la reducción del flujo de permeado está intrínsecamente relacionada con la masa de coloides depositada sobre la membrana [131].

Otro aspecto importante a tener en cuenta, en vista a los resultados anteriores, es que cuando la concentración de coloide se incrementa de 100 a 200 mg/L, la disminución media de producción es del 3,4%. Sin embargo, entre concentraciones de sílice coloidal de 200 a 300 mg/L esta diferencia es inferior a un 1%, aunque la cantidad de agente ensuciante añadida es la misma. Por lo tanto cuando la concentración de coloides supera los 200 mg/L, aportes adicionales de coloides no se traducen en una disminución

5.2. Resultados y discusión

proporcional de la producción de permeado. Esto pone de manifiesto que ya a concentraciones de 200 mg/L se produce una densa capa de ensuciamiento que no puede seguir creciendo proporcionalmente al aporte de mayores concentraciones de sílice coloidal, debido a limitaciones de la propia hidrodinámica de las condiciones de operación.

En la Tabla 26 se muestran los valores medios de la conductividad en la corriente de alimentación y permeado, así como el factor de rechazo salino para los diferentes ensayos. Los resultados obtenidos muestran que a pesar de la reducción del flujo de permeado, que se produce por la formación de una torta de sílice coloidal, la selectividad de la membrana apenas se ve afectada.

Si tenemos en cuenta que en el ensayo de caracterización de la membrana el rechazo de sales fue de un 98,99%, los valores obtenidos en los ensayos con la sílice coloidal no suponen una pérdida superior al 0,2% en el rechazo de sales de la membrana.

Tabla 26. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos con sílice coloidal (después de la adición del agente ensuciante).

Ensayos con sílice coloidal	Ω_A^1 (ms/cm)	Ω_p^2 (μ s/cm)	Rechazo (%)
Membrana limpia	50,2	847	98,99
100 mg/L	50,2	764	98,75
200 mg/L	48,5	693	98,92
300 mg/L	48,6	784	98,84

¹ Ω_A : conductividad de la alimentación

² Ω_p : conductividad del permeado.

Esta pequeña disminución en la capacidad de retención de sales puede ser atribuida a al efecto de la polarización por concentración. La capa de ensuciamiento formada por la acumulación de coloides termina ocasionando un mayor transporte salino neto a través de la membrana, debido a la existencia de un gradiente de concentraciones más acusado entre ambos lados de la membrana.

5.2.2.2. Evaluación del ensuciamiento

En las siguientes secciones se exponen los resultados obtenidos de los procedimientos empleados en la evaluación del potencial de ensuciamiento.

5.2.2.2.1. Determinación del $MFI_{0,45}$

La evaluación del ensuciamiento coloidal desarrollado en la presente tesis doctoral se aplica sobre elementos de membranas de OI de arrollamiento en espiral a emplear en el propio protocolo de filtración. No obstante, se ha evaluado también el ensuciamiento coloidal para las diferentes concentraciones de sílice coloidal aplicando el índice convencional de ensuciamiento modificado ($MFI_{0,45}$) con membranas de tamaño de poro de 0,45 μm .

Las concentraciones de sílice estudiadas son las de baja y alta concentración, es decir, 100 y 300 mg/L respectivamente, que son dos grados de concentración que se emplean también en los ensayos posteriores de caracterización y evaluación del ensuciamiento. Las partículas de este coloide tiene un diámetro de partícula nominal de 20 nm y es obvio que determinando el MFI vamos a encontrar una desviación con respecto a la realidad, debido a que este índice tiene limitaciones en cuando a la evaluación del ensuciamiento originado por partículas inferiores a 0,45 μm . No obstante, con esta medición lo que se pretende es tener una idea del comportamiento del ensuciamiento coloidal inorgánico que tendrá lugar, posteriormente, en el elemento de membrana de OI.

El procedimiento estándar llevado a cabo se describe en la sección 3.3.6 del capítulo 3. En la determinación del MFI se considera la zona recta de la curva correspondiente a la filtración de la torta formada sobre el microfiltro, excluyendo la zona inicial correspondiente al bloqueo por filtración y la zona final de compactación de la torta. De acuerdo a la teoría desarrollada por *J.C. Schippers* y *J. Verdonw* [152], esta gráfica en el caso de que el mecanismo sea el de formación de torta debería ser totalmente lineal y cuya pendiente representaría el valor del MFI (s/L^2). Sin embargo, tal y como puede observarse en la Figura 50 la curva t/V respecto a V , no es lineal para concentraciones de sílice coloidal elevadas, de tal forma que los valores del MFI representan, solamente, una parte de la información incluida en los complejos datos de ensuciamiento medidos. Existen métodos simplificados como el presentado por *E. Brauns* [209] para la determinación del MFI en estos casos, sin embargo, en la presente tesis doctoral lo que se pretende, con la

5.2. Resultados y discusión

medición del *MFI*, es interpretar la disminución de flujo que luego va a ocurrir en el elemento de membrana de OI.

Como se puede observar en la Figura 50, la relación lineal entre el término t/V respecto al volumen de permeado acumulado V se desvía notablemente a concentraciones elevadas de sílice (300 mg/L). En este caso, en el periodo inicial de la filtración, el bloqueo de poros y la adsorción de pequeñas partículas en los poros de la membrana son los mecanismos de ensuciamiento dominantes y no se observa una relación lineal en la gráfica. Posteriormente se observa una zona de comportamiento lineal en la que se produce una acumulación de partículas sobre la membrana.

Estos resultados implican que la teoría de deposición por capa o formación de torta no es suficiente para explicar los mecanismos de ensuciamiento cuando el tamaño del agente ensuciante es inferior al tamaño de poro de la membrana empleada en el ensayo. No obstante, puede observarse claramente el incremento del valor del *MFI* cuando la concentración de sílice se incrementa, lo que pone de manifiesto el aumento del potencial de ensuciamiento de la corriente de alimentación a una concentración superior de coloide.

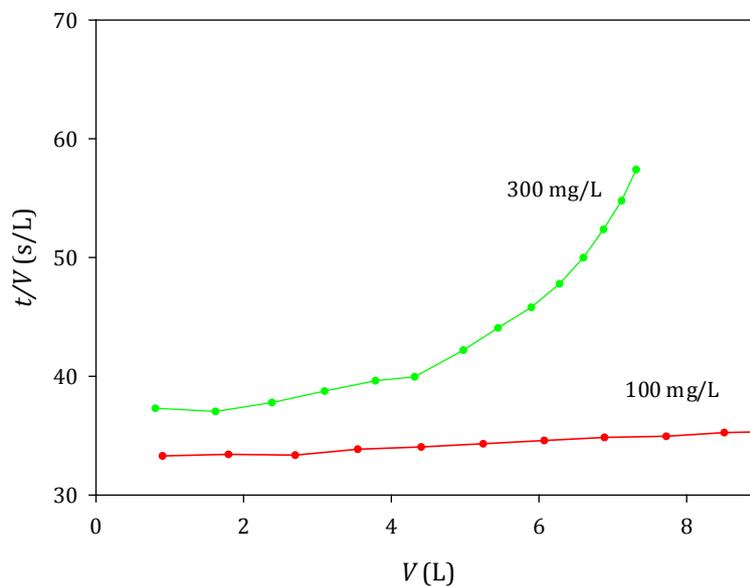


Figura 50. Curva de filtración t/V frente a V . Presión aplicada: 2,1 bar. Agua de alimentación: soluciones con concentraciones de partículas de SiO_2 de 20nm de 100 mg/L y 300 mg/L.

En definitiva, en lo que respecta al pretratamiento de cualquier planta desalinizadora de OI, el empleo del *MFI* permite comparar potencialidades de ensuciamiento, si bien, es difícil encontrar una explicación determinada del mecanismo fundamental de ensuciamiento que explique la reducción del flujo de permeado en membranas de OI a partir de los valores de *MFI*.

5.2.2.2.2. Determinación del potencial de ensuciamiento, k_f y k_f^*

El potencial de ensuciamiento coloidal se ha evaluado mediante la determinación del parámetro k_f (m^{-3}) y su comparativa con la determinación del k_f^* (m^{-3}) que incluye el modelo de filtración por torta y la incorporación del efecto de la CEOP. Ambos índices se han empleado en la determinación del potencial de ensuciamiento de un agua con una carga iónica similar a la del agua de mar y aplicados directamente en un elemento membrana comercial de OI de arrollamiento en espiral.

En las Figura 51 y 52 puede observarse que el potencial de ensuciamiento aumenta con el incremento de la concentración de sílice coloidal con un aumento significativo de las pendientes de la resistencia de ensuciamiento por unidad de volumen específico de permeado. Este fenómeno es razonable ya que a medida que aumenta la concentración de sílice, aumenta el número de partículas coloidales que están disponibles para aglomerarse y depositarse sobre la superficie de la membrana limpia.

En la Tabla 27 se resume el detalle de los valores de los parámetros principales, incluyendo el potencial de ensuciamiento k_f y k_f^* que se obtiene de la pendiente que resulta de la representación gráfica del incremento de la resistencia ($\Delta R_T = R_T - R_0$) vs V (volumen de permeado acumulado por unidad de área activa de la membrana) de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.3.6. del capítulo 3.

5.2. Resultados y discusión

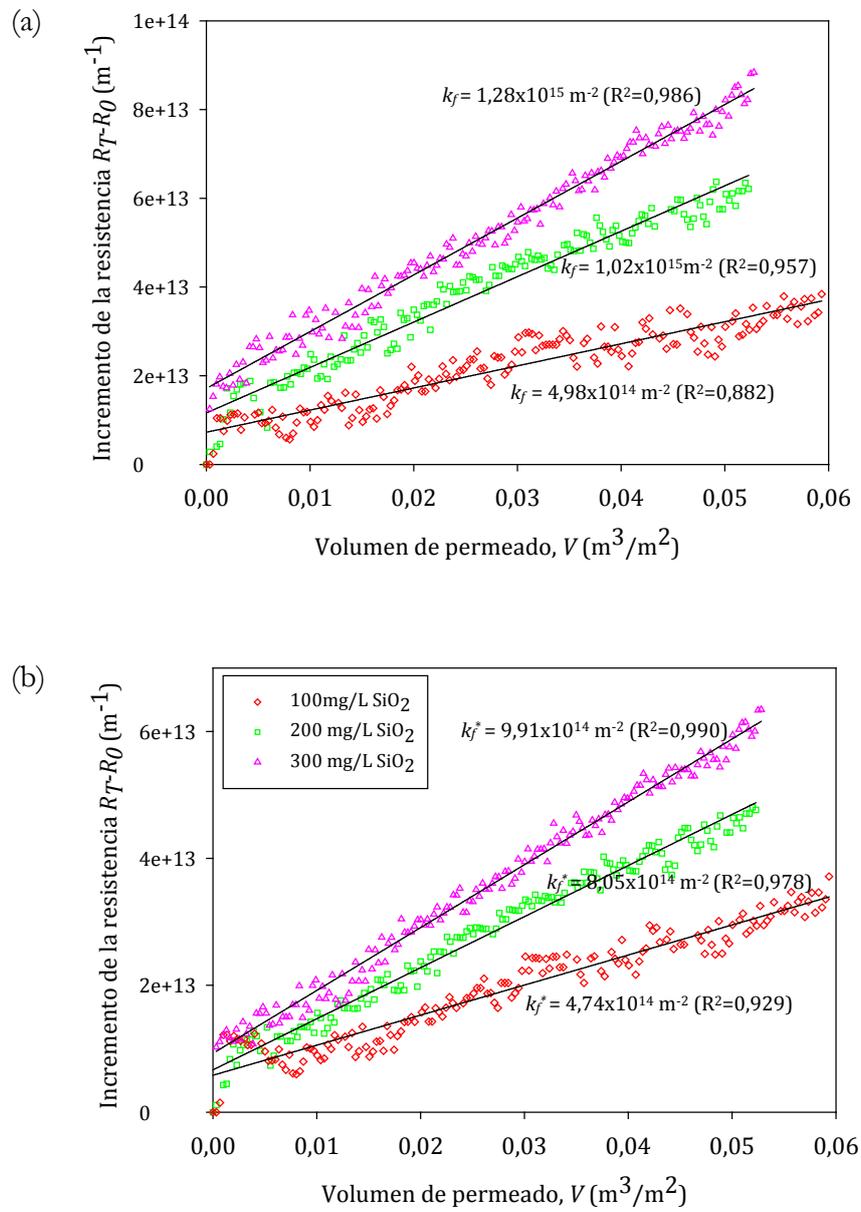


Figura 51. Datos experimentales del incremento de la resistencia en función del volumen de permeado: (a) sin incluir los efectos de la CEOP y (b) incluyendo los efectos de la CEOP. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~ 32000 mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.

Tabla 27. Potencial de ensuciamiento medido mediante k_f y k_f^* debido al ensuciamiento de la membrana por sílice coloidal.

Concentración (mg/L) SiO ₂	J_o (L/m ² h)	$\Delta\pi$ (kPa) ¹	$\Delta\pi^*$ (kPa) ²	$\Delta\Pi$ (%) ³	k_f (m ⁻²)	k_f^* (m ⁻²)
100	20,35	2783,08	3406,44	18,44	4,98 x10 ¹⁴	4,74x10 ¹⁴
200	19,76	2705,51	3438,68	21,13	1,02x10 ¹⁵	8,05x10 ¹⁴
300	19,63	2710,02	3463,49	21,75	1,28x10 ¹⁵	9,91x10 ¹⁴

¹ $\Delta\pi$ (kPa) es la presión osmótica corregida por la polarización por concentración (procedimiento ASTM 4516); ² $\Delta\pi^*$ (kPa) es la presión osmótica potenciada corregida por la CEOP (ver sección 3.3.6.); ³ $\Delta\Pi$ es la diferencia de presión entre $\Delta\pi$ y $\Delta\pi^*$ expresado en %.

Según la Figura 52 (b) cuando representamos los datos experimentales del potencial de ensuciamiento extraídos de la Tabla 27 en función de las concentraciones de sílice coloidal estudiadas, se observa la misma tendencia. Así, ha sido identificada una buena relación lineal para concentraciones de hasta 200 mg/L de sílice que se ajusta satisfactoriamente. No obstante esta tendencia lineal se desvía para concentraciones de sílice superiores.

En nuestro caso particular, y en consonancia con lo observado con anterioridad, parece que a concentraciones elevadas de sílice la capa de ensuciamiento o torta originada por la deposición de la sílice no puede crecer proporcionalmente al aporte de mayores concentraciones de coloide. Esta disminución de proporcionalidad del ensuciamiento al aporte de mayores concentraciones de coloide puede ser explicada debido a las interacciones repulsivas desarrolladas entre coloide-coloide y coloide-membrana.

A partir de la Figura 52 (a) se ha observado que la predicción del potencial del ensuciamiento mediante la determinación del parámetro k_f (m⁻²) definido como tal en su origen (aunque en esta tesis se aplica en otras unidades) resulta estar sobrestimado en comparación con la determinación del k_f^* (m⁻²) en el que sí que se incluye la CEOP en la determinación del ensuciamiento en el elemento de membrana OI. El resultado encontrado es esperado ya que desde su origen la CEOP está definido como un nuevo mecanismo de ensuciamiento en membranas de OI, donde la reducción del flujo de permeado no se debe exclusivamente al incremento de la resistencia de ensuciamiento, R_s , por formación de una

5.2. Resultados y discusión

torta, sino también a la contribución que ejerce la potenciación de la concentración de polarización.

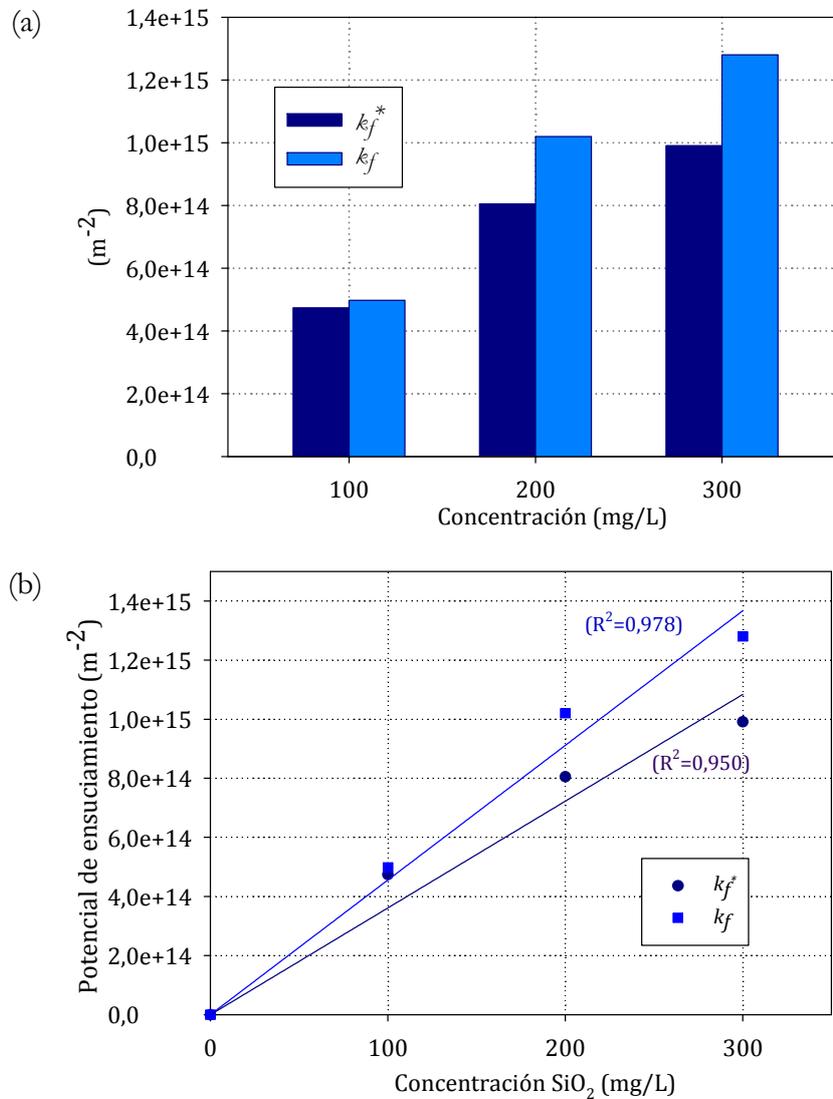


Figura 52. Comparación del potencial de ensuciamiento en función de la concentración de sílice coloidal.

La diferencia observada entre k_f y k_f^* resulta ser mayor cuanto mayor es la concentración del agente ensuciante ya que a concentraciones mayores la retrodifusión de las sales se verá aún más obstaculizada. Tal y como se resume en la Tabla 27, el incremento de la presión osmótica, $\Delta\Pi$, es de 18,44%, 21,13% y 21,75% para las concentraciones de 100, 200 y 300 mg/L de SiO_2 respectivamente. Esta potenciación de la presión osmótica se desarrolla

simultáneamente con el proceso de formación de la torta, incrementado la concentración de sales en la superficie de la membrana (C_m^* , ver Figura 12) debido a la obstaculización de la retrodifusión de los iones, lo que resulta en una disminución de la fuerza impulsora del proceso $[\Delta P - \Delta \pi^*]$ por el aumento de la polarización por concentración. Así mismo, la diferencia observada entre la determinación del potencial de ensuciamiento k_f y k_f^* partir de los datos de reducción del flujo de permeado, permite conocer la contribución de la CEOP en la resistencia de ensuciamiento o R_f al flujo de permeado.

5.2.3. Ensayos de ensuciamiento con alginato de sodio

5.2.3.1. Caracterización del ensuciamiento coloidal orgánico

Una vez finalizados los ensayos de caracterización y evaluación del ensuciamiento por sílice coloidal y tras la limpieza exhaustiva de la membrana, se procedió a la segunda caracterización de la misma. Para ello se ha empleado la misma carga iónica base de 32 g/L de NaCl, libre de agente ensuciante y operando en las mismas condiciones de operación fijadas.

Como se comentó en la sección 5.2.1., en la Figura 44, se representan las líneas base de caracterización del elemento membrana antes de la exposición de la misma al agente ensuciante objeto de estudio. Los caudales de permeado obtenido en la segunda curva de caracterización de la membrana, una vez superado el periodo de adaptación, estuvieron en torno a 19,4 L/m²h.

Una vez caracterizada la membrana se procedió a la caracterización de los mecanismos de ensuciamiento y la evaluación potencial de ensuciamiento empleando, en este caso, alginato de sodio como modelo de las sustancias poliméricas extracelulares que se ajusta a los resultados encontrados en el capítulo 4.

Todos los ensayos se efectuaron en torno al flujo de permeado obtenido en la caracterización con objeto de eliminar diferencias en la permeabilidad de la membrana.

En la Figura 53 se representa de forma conjunta la curva inicial de caracterización de la membrana y las curvas de evolución del flujo de permeado antes y después de la adición del alginato de sodio (Na-Alg) en las diferentes concentraciones estudiadas.

El flujo de permeado de la línea base fue relativamente constante durante las 5h, aunque se puede apreciar un ligero descenso. Sin embargo, en todos los ensayos, tras la adición del

5.2. Resultados y discusión

agente ensuciante, puede observarse el mismo perfil de flujo de permeado, caracterizado por una rápida disminución del flujo inicial, seguido de una disminución gradual de flujo, antes de que el flujo tienda a estabilizarse. Se observa que un aumento en la concentración del alginato de sodio resultaba en un aumento del decaimiento del flujo de permeado.

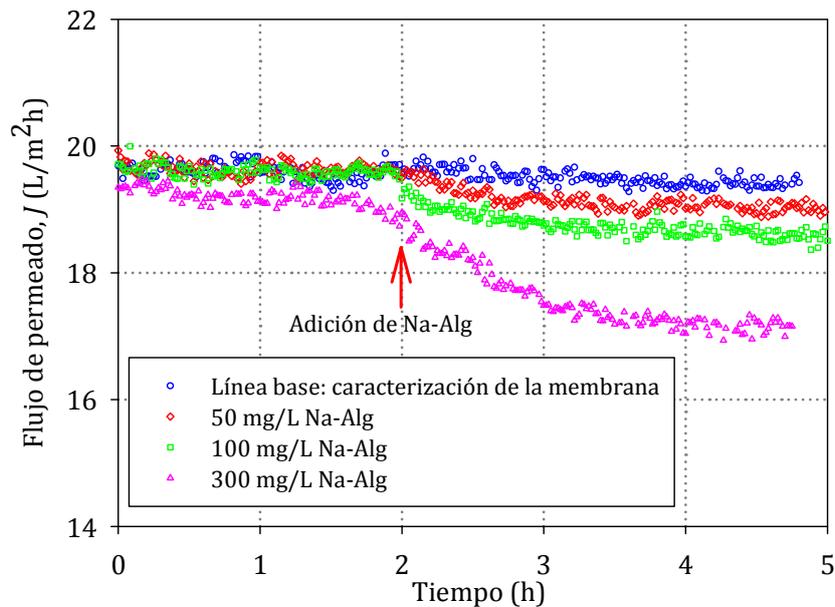


Figura 53. Datos experimentales del flujo de permeado en función del tiempo antes y después de la adición del alginato de sodio. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación $\sim 32000\text{mg/L}$, presión de operación: 48 bar y pH 8.

Para entender el impacto total del ensuciamiento sobre el rendimiento eficiente de la membrana, en la Tabla 28 se especifica la tasa de reducción del flujo de permeado. Esta tasa está asociada a la concentración de agente ensuciante presente en la corriente de alimentación. Se observa una tasa de reducción del flujo de permeado de hasta un 9,8% en 3 h de filtración del agente ensuciante. Así mismo, en todos los ensayos con alginato de sodio como modelo de agente ensuciante, se ha observado una tasa de reducción del flujo de permeado superior a la de los ensayos con las mismas concentraciones de sílice coloidal.

En la Figura 54 se representa el flujo de permeado antes y después de la adición del alginato de sodio para cada una de las concentraciones estudiadas. En complemento a la Figura 54 en la Tabla 28 se muestra de forma detallada los resultados experimentales obtenidos y se resume también el flujo de permeado obtenido tras la limpieza química del elemento de membrana.

Tabla 28. Reducción de flujo de permeado debido al ensuciamiento por alginato de sodio y recuperación de flujo después de la limpieza química.

C (mg/L)	J_0 (L/m ² h)	Reducción de flujo ¹ $\left(\frac{J_0 - J_f}{J_0} \cdot 100 \%\right)$	Recuperación del flujo ² $\left(\frac{J_H}{J_0} \cdot 100 \%\right)$
50	19,54	2,6	99,81
100	19,59	5,2	98,97
300	18,95	9,8	98,75

¹ J_0 es el flujo de permeado justo antes de la adición del agente ensuciante

J_f es el flujo de permeado al final del ensayo de ensuciamiento

² J_H es el flujo de permeado tras la limpieza química de la membrana

En los tres ensayos puede distinguirse una primera etapa de adaptación y estabilización del flujo de permeado de la membrana de aproximadamente 2 horas, representado en azul, antes de la adición del agente ensuciante. Como se comentó en la metodología, el criterio para considerar “una operación estable” es una tasa de reducción de flujo de permeado del 0,5% o inferior por hora. Después de este periodo de tiempo y tras la inyección del agente ensuciante, se produce una rápida caída inicial de la producción de permeado, notable para concentraciones de alginato de sodio de 100 y 300 mg/L que puede ser debido a la rápida formación de una capa de ensuciamiento y que es menos apreciable para concentraciones de alginato de sodio de 50 mg/L. Sin embargo la caída inicial tiende a estabilizarse el flujo.

Puede observarse, asimismo, según la Tabla 28, que tras limpieza química álcali de la membrana en cada ensayo con 0,1% de NaOH y 2% de Osmotec 2691 (ver sección 3.3.6), no se consigue restaurar la totalidad del flujo inicial, sin embargo, los valores se acerca al máximo operable ya que siempre existe una pérdida irreversible en cuanto a la permeabilidad del elemento de membrana. Estos resultados apuntan a que los coloides de alginato de sodio no unen irreversiblemente a la superficie de la membrana.

A igual que en los ensayos con sílice coloidal la normalización de los datos de flujo se hizo después de un periodo de tiempo de funcionamiento para lograr un flujo constante, es decir después de la estabilización de la membrana. En la Figura 55 se representan los datos experimentales expresados como flujo de permeado normalizado (J/J_0) en función del tiempo t . La correspondiente línea base de flujo de permeado, libre de agente ensuciante, también se incluye en dicha figura.

5.2. Resultados y discusión

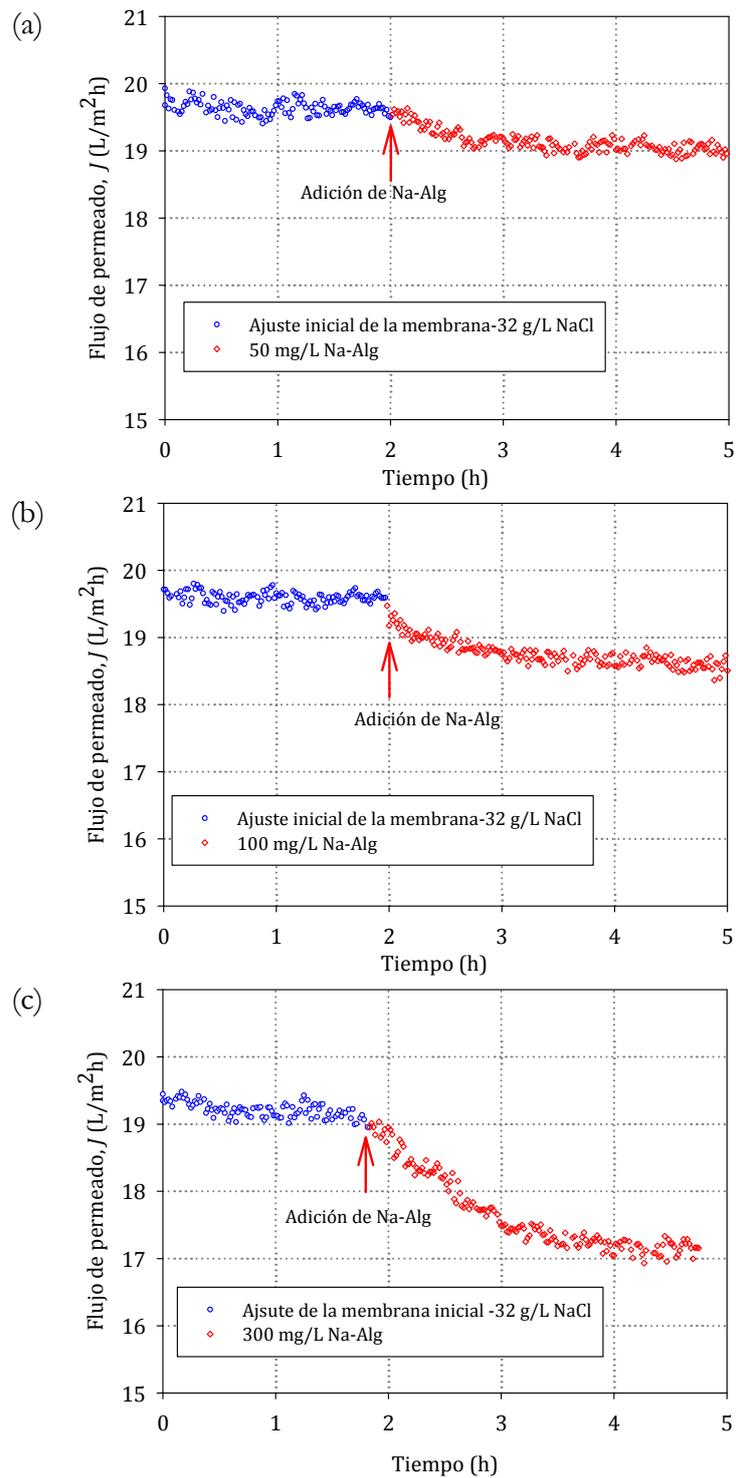


Figura 54. Evolución temporal del flujo de permeado antes y después de la adición del alginato de sodio: (a) 50 mg/L de Na-Alg, (b) 100 mg/L de Na-Alg y (c) 200 mg/L Na-Alg. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación $\sim 32000\text{mg/L}$, presión de operación: 48 bar, y pH 8.

Los datos experimentales recogidos en la Figura 55 corroboran lo comentado anteriormente y además muestran, más claramente, que el ensuciamiento de la membrana está gobernado por las concentraciones del alginato de sodio. Existe un claro incremento de la disminución del flujo de permeado con el incremento de la concentración del agente ensuciante presente en la corriente de alimentación.

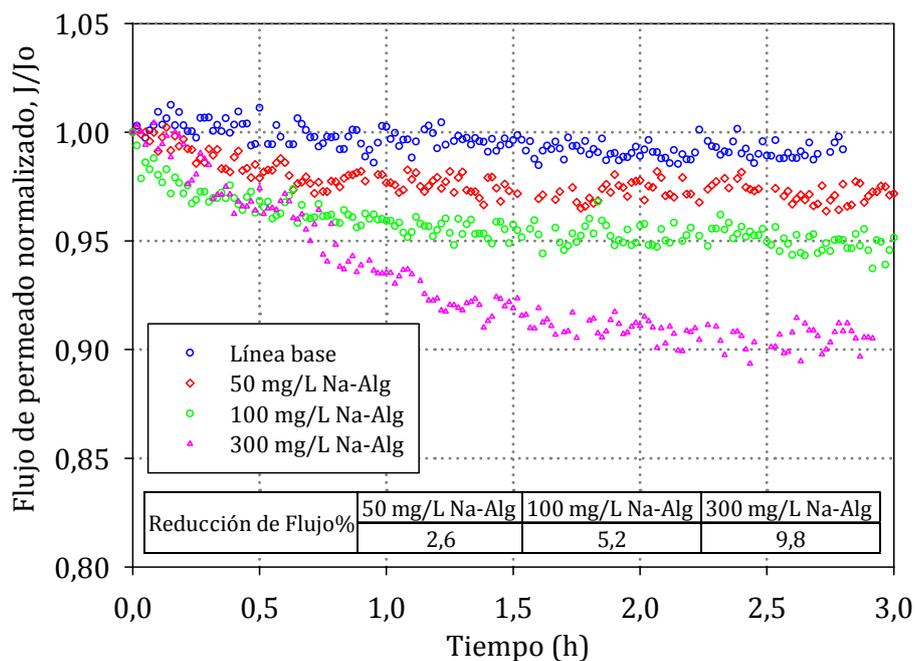


Figura 55. Datos experimentales del flujo normalizado de permeado en función del tiempo después de la adición del agente ensuciante. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.

El flujo de permeado desciende, a nivel cuantitativo, en un 2,6%, 5,2% y 9,8% para concentraciones de 50, 100 y 300 mg/L de alginato de sodio respectivamente, lo que pone de manifiesto la sensibilidad de la reducción del flujo de permeado al incremento de la concentración del agente ensuciante. No obstante, a pesar de esta relación no puede deducirse una relación lineal directa entre la tasa de reducción del flujo de permeado y la concentración de agente ensuciante.

Como se comentó en el capítulo 2 sección 2.5.4.4, entre los diferentes parámetros químicos de la corriente de alimentación que afectan al ensuciamiento coloidal cabe destacar: el pH,

5.2. Resultados y discusión

la fuerza iónica y el tipo de iones presentes. En el caso del ensuciamiento coloidal orgánico por alginato de sodio, las interacciones polisacárido-iones calcio influyen considerablemente en el rendimiento de las membranas ya que como se ha documentado en otras investigaciones, cuando aumenta la concentración de calcio la reducción del flujo de permeado es mayor [210].

En la Tabla 18 se resumen las características del agua de alimentación empleada en los ensayos. En nuestro caso se ha investigado el efecto de la concentración de alginato de sodio en la presencia de una concentración fija de calcio de aproximadamente 3mM.

La viscosidad de las soluciones de alginato de sodio son casi independientes del pH en el rango de 5 y 10, presentando un valor ligeramente mayor cerca de la neutralidad (pH 6-8) debido a que la molécula está extendida por los efectos de los grupos carboxílicos cargados negativamente (COO⁻). Este rango es óptimo para la dilución. Por debajo de pH 4-5 la viscosidad tiende a incrementarse por la disminución de la solubilidad del ácido algínico libre que precipita en forma de gel a un pH en un rango de 3-3,5.

Las soluciones de alginato exhiben una alta viscosidad, que depende principalmente de la concentración y de la estructura molecular y grado de polimerización del alginato usado. No obstante, la elevada fuerza iónica de la corriente de alimentación empleada en los ensayos hace que la viscosidad del alginato de sodio decrezca y que el polímero en solución tienda a contraerse. Así mismo, la elevada fuerza iónica de la corriente de alimentación genera una reducción de la fuerza de repulsión electrostática entre coloide-coloide y coloide-membrana. Por lo tanto, la disminución de flujo de permeado podría atribuirse al aumento de la resistencia hidráulica al paso de permeado como resultado de la gelificación del alginato de sodio y formación de una capa de gel sobre la superficie de la membrana que dificulta la retrodifusión de las sales y potencia el fenómeno de la CEOP. En la Figura 56 se representa en detalle el mecanismo de ensuciamiento que tiene lugar sobre la capa activa de la membrana de OI.

La formación de esta capa de gel se debe a que la presencia de iones calcio en la corriente de alimentación promueve las interacciones coloide-coloide tanto en el canal de alimentación como en la superficie de la membrana [16]. Los iones calcio se difunden hasta alcanzar la cadena polimérica y son capaces de unirse a los grupos carboxílicos del alginato de sodio. Por su valencia múltiple, estos cationes actúan atrayendo electrostáticamente los extremos aniónicos de dos cadenas adyacentes de alginato. Como consecuencia de esta

unión se forma una capa de gel altamente organizada con una estructura física que sigue el modelo de “caja de huevos” o “egg-box” en su terminología inglesa [211] resultando en un material sólido con las características de un gel.

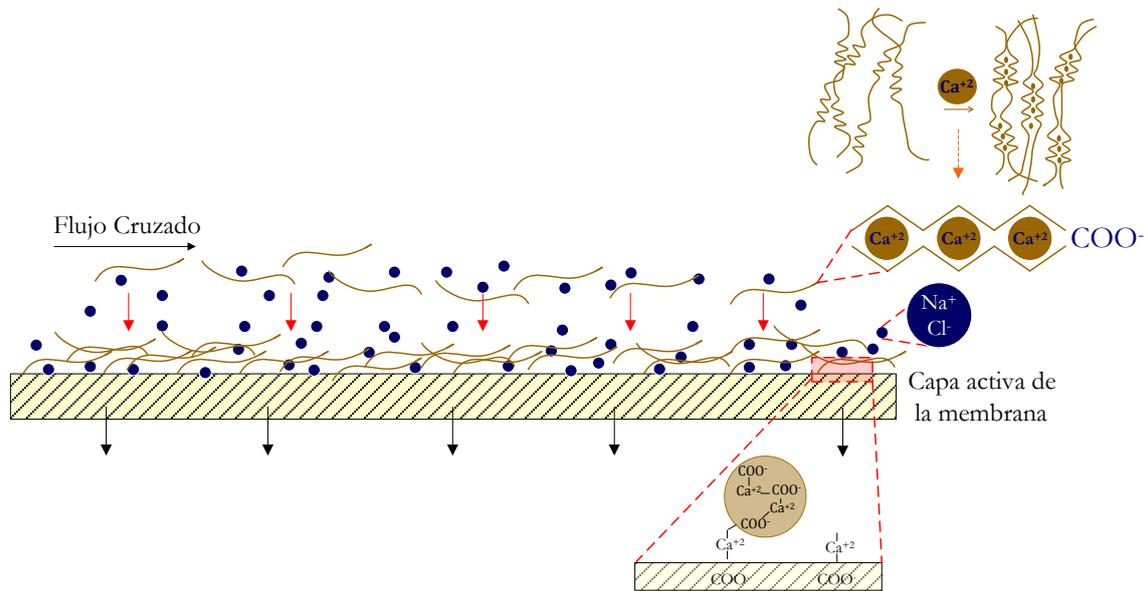


Figura 56. Gelificación y formación de una capa de gel de Na-Alg sobre la superficie de la capa activa del elemento de membrana de OI [elaboración propia].

De igual manera, cuanto mayor es la concentración de alginato de sodio en la corriente de alimentación, más rápido se insolubiliza el coloide en las proximidades de la membrana y, por tanto, mayor es el transporte convectivo de las partículas hacia la superficie de la membrana.

Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores en los que se ha demostrado que la reducción del flujo de permeado está directamente relacionada con la masa de coloides depositada sobre la membrana.

En la Tabla 29 se muestran los valores medios de la conductividad en la corriente de alimentación y permeado, así como el factor de rechazo salino para los diferentes ensayos. Los resultados obtenidos muestran que a pesar de la reducción del flujo de permeado, que se produce por la formación de una torta de alginato de sodio, el rechazo de sales no sufrió un retroceso importante como consecuencia del ensuciamiento de la membrana.

Tabla 29. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos con alginato de sodio (después de la adición del agente ensuciante)

Ensayos con Na-Alg	Ω_A^1 (ms/cm)	Ω_p^2 (μ s/cm)	Rechazo (%)
Membrana limpia	48,9	838	98,68
50 mg/L	49,9	596,87	99,02
100 mg/L	49,6	546,49	99,06
300 mg/L	49,3	571,85	99,08

¹ Ω_A : conductividad de la alimentación; ² Ω_p : conductividad del permeado.

En la Figura 57 se representa la evolución de la conductividad del permeado en el ensayo de ensuciamiento con una concentración de alginato de sodio de 100 mg/L. En todos los ensayos de ensuciamiento con alginato de sodio se ha observado la misma tendencia, la adición del agente ensuciante en la corriente del agua de alimentación juega un papel importante en la mejora de la calidad del permeado. Este fenómeno es consistente con las observaciones de otros trabajos, en la que el aumento del rechazo de sales se atribuye a que la capa de gel de Na-Alg actúa como una barrera selectiva adicional contra el transporte de iones a través de la membrana, mejorando el rechazo de sales y la calidad del permeado [52, 212].

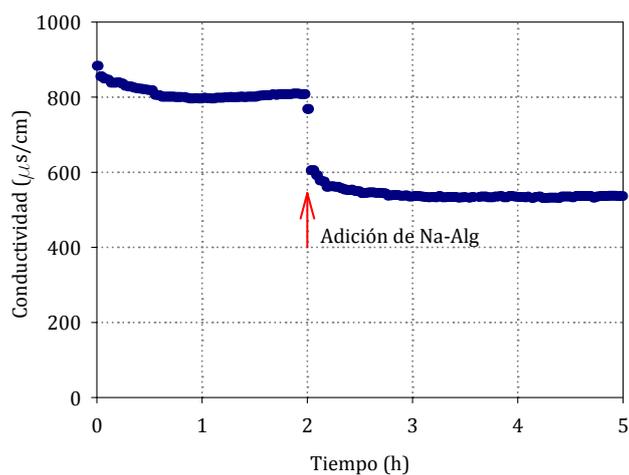


Figura 57. Evolución de la conductividad de permeado en el ensayo de 100 mg/L Na-Alg. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación \sim 32000mg/L, presión de operación: 48 bar, pH 8

5.2.3.2. Evaluación del ensuciamiento

5.2.3.2.1. Determinación del $MFI_{0,45}$

En la Figura 58 se representa la variación t/V con respecto al volumen de permeado acumulado para las concentraciones de alginato de sodio de 100 y 300 mg/L. Puede observarse que la relación entre t/V y el volumen de permeado acumulado aumenta notablemente a concentraciones de 300 mg/L, ya que la medida del MFI se plantea como un factor directamente proporcional a la concentración del agente ensuciante.

El MFI basado en la filtración a través de la torta formada en el microfiltro refleja en cierto grado, el mecanismo de disminución de flujo que luego va a ocurrir en el elemento membrana de OI.

En comparación con el comportamiento del MFI observado en la Figura 50 en el caso de la sílice coloidal, puede observarse que las pendientes del MFI de la Figura 58 son mayores en todos los casos para el alginato de sodio, lo que proporciona cierta información del mayor potencial de ensuciamiento que tendrá el alginato de sodio en comparación con la sílice coloidal.

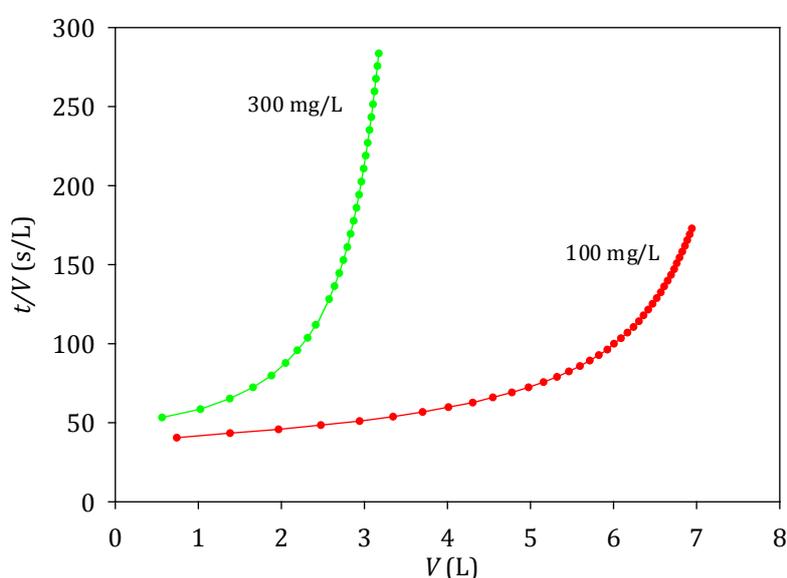


Figura 58. Curva de filtración t/V frente a V . Presión aplicada: 2,1 bar. Agua de alimentación: soluciones con concentraciones de partículas coloidales de Na-Alg de 100 mg/L y 300 mg/L.

5.2. Resultados y discusión

5.2.3.2.2. Determinación del potencial de ensuciamiento, k_f y k_f^*

En la Figura 59 se representa el incremento de la resistencia ($\Delta R_T = R_T - R_0$) vs V (volumen de permeado acumulado por unidad de área activa de la membrana). En la Figura 59 (a) se ha evaluado el potencial de ensuciamiento incluyendo el modelo de filtración por torta y posteriormente en la Figura 59 (b) se incluye el nuevo planteamiento de la inclusión del fenómeno de la presión osmótica potenciada evaluada cuantitativamente por ajuste de los datos experimentales a los cálculos del modelo la CEOP.

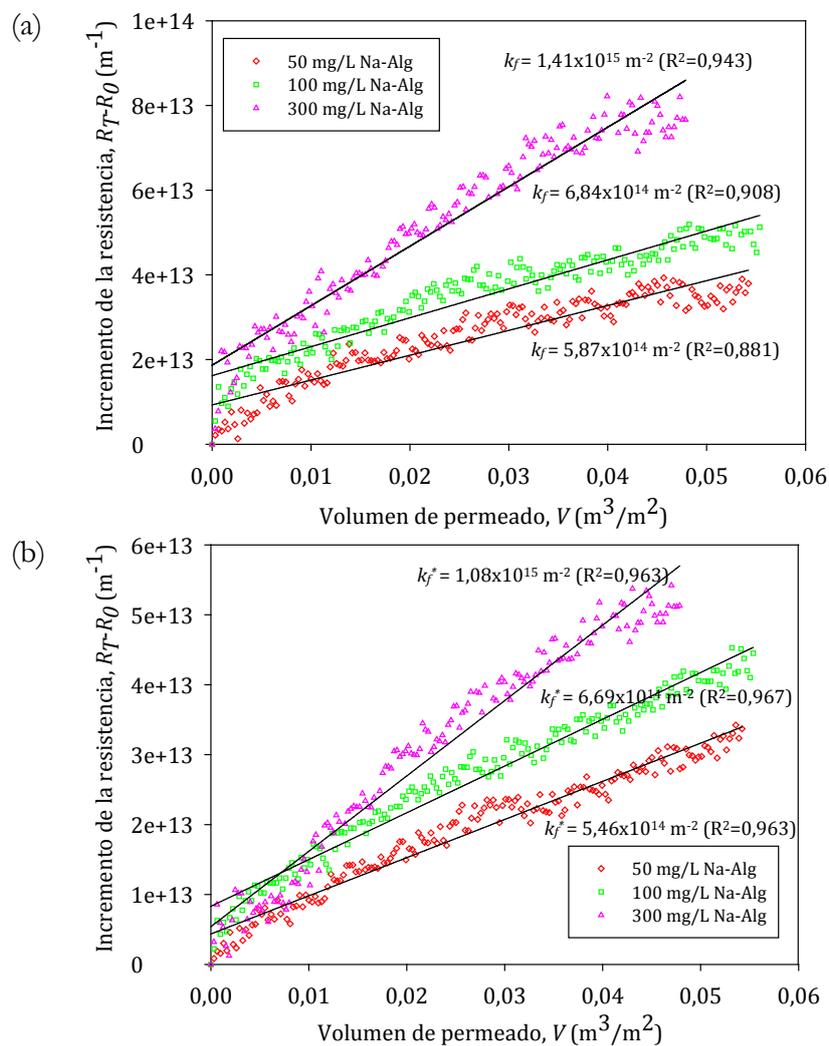


Figura 59. Datos experimentales del incremento de la resistencia en función del volumen de permeado: (a) sin incluir los efectos de la CEOP y (b) incluyendo los efectos de la CEOP. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación $\sim 32000 \text{ mg/L}$, presión aplicada: 48 bar y pH 8.

En la Tabla 30 se resume en detalle los valores de los parámetros principales, incluyendo el potencial de ensuciamiento k_f y k_f^* .

Tabla 30. Potencial de ensuciamiento mediante la medida de k_f y k_f^* debido al ensuciamiento de la membrana por alginato de sodio

Concentración (mg/L) Na-Alg	J_0 (L/m ² h)	$\Delta\pi$ (kPa) ¹	$\Delta\pi^*$ (kPa) ²	$\Delta\Pi$ (%) ³	k_f (m ⁻²)	k_f^* (m ⁻²)
50	19,54	2803,64	3452,15	18,78	5,87 x10 ¹⁴	5,46 x10 ¹⁴
100	19,59	2846,73	3539,79	19,58	6,84x10 ¹⁴	6,69x10 ¹⁴
300	18,95	2854,32	3563,04	19,89	1,41x10 ¹⁵	1,08x10 ¹⁵

¹ $\Delta\pi$ (kPa) es la presión osmótica corregida por la polarización por concentración (procedimiento ASTM 4516); ² $\Delta\pi^*$ (kPa) es la presión osmótica potenciada corregida por la CEOP (ver sección 3.3.6.); ³ $\Delta\Pi$ es la diferencia de presión entre $\Delta\pi$ y $\Delta\pi^*$ expresado en %.

El aumento significativo de potencial de ensuciamiento orgánico con el aumento de la concentración del agente ensuciante en la corriente de alimentación se atribuye a la reducción de las interacciones coloide-coloide y coloide-membrana debido a la fuerza iónica de la corriente de alimentación.

En la Figura 60 (b) se representa el potencial de ensuciamiento en función de las concentración del agente ensuciante. A través de la misma se ha observado que existe una relación sensible, aunque no lineal, con la concentración del agente ensuciante. En el caso de la sílice coloidal los resultados del potencial de ensuciamiento mostraban una mejor relación lineal con el incremento de la concentración que en el caso de los ensayos efectuados con alginato de sodio. Esto pone en relieve que el potencial de ensuciamiento es una propiedad intrínseca del agua de alimentación.

Comparando los valores se ha observado que el potencial de ensuciamiento en los ensayos con alginato de sodio son sustancialmente mayores para todas las condiciones experimentales que en el caso de los ensayos con la sílice coloidal, lo que indica que este polisacárido causa un ensuciamiento más severo en el elemento de membrana de OI

5.2. Resultados y discusión

estudiada. Esta observación está en consonancia con resultados similares encontrados en la literatura.

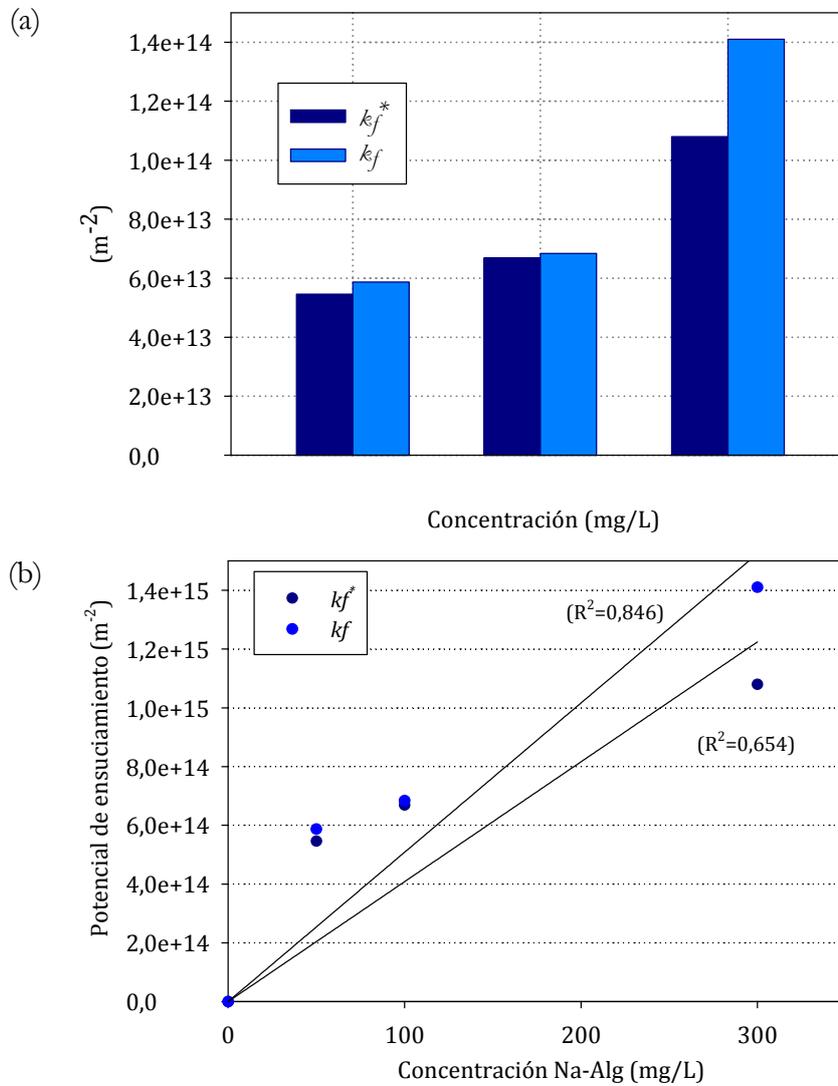


Figura 60. Potencial de ensuciamiento en función de la concentración de alginato de sodio.

Al igual que en los ensayos con la sílice coloidal, en la Figura 60 (a) se puede observar que la predicción del potencial de ensuciamiento mediante el parámetro k_f (m^{-2}) está sobrestimado en comparación con la determinación del parámetro k_f^* (m^{-2}).

El incremento de presión osmótica, $\Delta\Pi$, se determinó con el objeto de esclarecer los mecanismos de ensuciamiento coloidal observándose un incremento del 18,78%, 19,58% y

19,89% para las concentraciones de 50 mg/L, 100 mg/L y 300 mg/L de Na-Alg respectivamente. Estos resultados muestran claramente que la reducción de flujo de permeado causada por la deposición de partículas coloidales en elementos de membrana de OI en el caso específico de agua de mar depende en gran medida de la CEOP.

5.2.4. Comparativa entre los ensayos con sílice coloidal y alginato de sodio

En la Figura 61 se muestra gráficamente los valores obtenidos del potencial de ensuciamiento k_f y k_f^* para los ensayos con sílice coloidal y alginato de sodio como modelos de agentes ensuciantes. En esta figura se puede apreciar cómo a través de estos parámetros normalizados en función del volumen específico de permeado acumulado se puede evaluar el grado de ensuciamiento de un agua de alimentación en función de distintos parámetros: la concentración, el tipo de agente ensuciante, el efecto de la CEOP, etc.

El parámetro k ($Pa \cdot s/m$), definido originariamente, se plantea como un parámetro directamente proporcional a la concentración de partículas coloidales [1]. La evidencia de esta fuerte proporcionalidad en OI entre el valor k y la concentración de agente ensuciante se demostró midiendo el potencial de ensuciamiento a diferentes concentraciones sílice coloidal [172]. Si bien, se trata de ensayos de predicción del ensuciamiento en celdas de membrana plana y donde la carga iónica base no supera los 1000 mg/L de NaCl [172]. No obstante, según los resultados encontrados en la presente tesis, cuando este parámetro ha sido aplicado directamente en membranas de arrollamiento en espiral y en el caso específico de la desalinización de agua de mar, con una carga iónica base de 32g/L, se ha observado en ambos casos que el parámetro k_f (m^2) es sensible a la concentración del agente ensuciante presente en la corriente de alimentación pero no se ha determinado una relación lineal directa. El parámetro k_f conceptualmente es el mismo parámetro k aunque en esta tesis está definido en otras unidades.

Para evaluar cuantitativamente los mecanismos de ensuciamiento coloidal, en el marco teórico de la desalinización de agua de mar, se ha definido el parámetro k_f^* (m^2) dando un nuevo enfoque al parámetro original k . Los resultados de ajustar los datos experimentales a los cálculos del modelo de la CEOP, a través, de parámetro k_f^* , muestran que el parámetro k_f resulta estar sobrestimado tal y como se puede observar en la Figura 61.

Estudios recientes han descrito el efecto significativo de la potenciación de la presión osmótica sobre la disminución del flujo de permeado. Sin embargo, los resultados

5.2. Resultados y discusión

encontrados no pudieron aplicarse a los procesos de desalinización por OI en agua de mar debido a la baja carga iónica empleada en los experimentos realizados con membranas de OI (es decir, 10 g/L de NaCl o inferior) [137]. Sin embargo, los resultados encontrados en la presente tesis muestra que la reducción del flujo de permeado debido al ensuciamiento coloidal a elevadas salinidades no sólo se debe a la resistencia hidráulica adicional generada por la formación de una torta o capa de gel sino que el efecto de la CEOP es notable, produciendo un incremento de la presión osmótica en torno al 20%.

Se considera que estas medidas de k_f y k_f^* proporcionan un valor más representativo del potencial de ensuciamiento de un agua de mar en un elemento de membrana, ya que se pudo comparar valores de ensuciamiento de diferentes membranas en función del caudal que pasa por las mismas.

Comparando ambas secuencias de ensayos, parece que la contribución de la CEOP es más importante en tortas porosas como es el caso de la torta formada por la deposición de la sílice coloidal (así ha sido apoyado también con una pérdida ligera del rechazo de sales), mientras que el incremento de la resistencia hidráulica tiende a ser más importante en el ensuciamiento generado por la formación de una capa de gel generado por la gelificación de las macromoléculas de alginato de sodio sobre la capa activa de la membrana, probablemente debido a la alta viscosidad del Na-Alg.

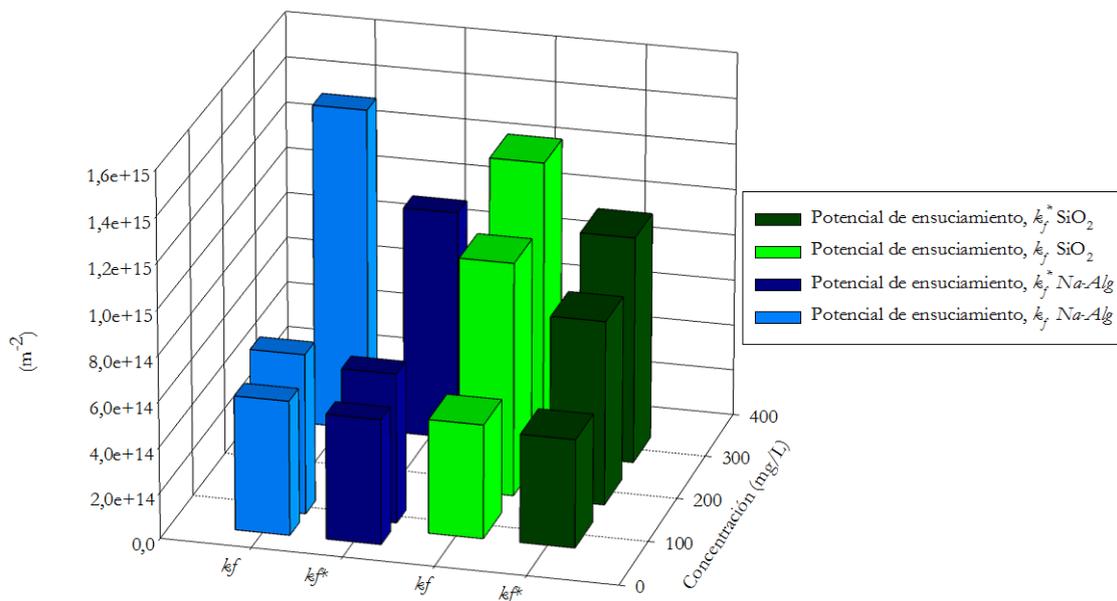


Figura 61. Resultados de los potenciales de ensuciamiento k_f y k_f^* comparando el tipo y concentración del agente ensuciante.

5.3. Conclusiones parciales

En este capítulo de la tesis doctoral se ha estudiado sistemáticamente la caracterización y evaluación de los mecanismos y fenómenos de ensuciamiento de tipo coloidal orgánico e inorgánico en membranas de OI.

Los ensayos se han efectuado en un elemento de membrana comercial de arrollamiento en espiral de OI en condiciones de operación similares a las encontradas en plantas reales y en el caso específico de la desalinización de agua de mar.

A través de los ensayos se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. El ensuciamiento coloidal producido por la presencia de sílice y alginato de sodio, en las condiciones de operación estudiadas, produce una pérdida de permeabilidad de la membrana que se traduce en la reducción del rendimiento del elemento.
2. En los ensayos se observó que, un incremento de la concentración de coloides en la corriente de alimentación suponía un aumento de la tasa de reducción del flujo de permeado en diferente grado en función del tipo de agente ensuciante.
3. La reducción del flujo de permeado es del 2,3%, 5,6% y 7,5% para concentraciones de sílice coloidal de 100 mg/L, 200 mg/L y 300 mg/L respectivamente. En los ensayos con alginato de sodio la disminución del flujo de permeado es del 2,9%, 5,2% y 9,8% para concentraciones de 50 mg/L, 100 mg/L y 300 mg/L respectivamente.
3. En las mismas condiciones de operación impuestas, la presencia de alginato de sodio en la corriente de alimentación tiene una mayor influencia en el ensuciamiento que la sílice coloidal.
4. El mecanismo de ensuciamiento por sílice coloidal se debe a la deposición del coloide y formación de una torta sobre la superficie de la membrana, generándose una pérdida de permeabilidad que se traduce en una reducción del rendimiento de la unidad y una leve pérdida de la selectividad de la membrana.
5. La deposición de la sílice coloidal y el ensuciamiento sobre la superficie de la membrana está controlada principalmente por los siguientes mecanismos o fenómenos: (1) las interacciones coloide-coloide y coloide-membrana; (2) el

5.3. Conclusiones parciales

incremento de la resistencia de ensuciamiento, R_f causada por formación de la torta sobre la superficie de la membrana; (3) la obstaculización de la retrodifusión de sales.

6. El mecanismo de ensuciamiento de la membrana por alginato de sodio se debe a la gelificación del alginato de sodio y formación de una capa de gel sobre la superficie de la membrana siguiendo el modelo de caja de huevo o “*egg-box*” como consecuencia de la presencia de iones calcio en la corriente de alimentación.

7. La deposición del alginato de sodio y el ensuciamiento sobre la superficie de la membrana está controlada principalmente por los siguientes mecanismos o fenómenos: (1) las interacciones coloide-iones divalentes, coloide-coloide y coloide-membrana; (2) el incremento de la resistencia de ensuciamiento, R_f causada por formación de la capa de gel sobre la superficie de la membrana; (3) la obstaculización de la retrodifusión de sales.

8. En las condiciones de operación impuestas y limpiezas químicas efectuadas el ensuciamiento coloidal por sílice y alginato de sodio resulta ser reversible.

En cuanto a la evaluación del potencial de ensuciamiento se han obtenido las siguientes conclusiones:

9. En lo que respecta al pretratamiento de cualquier planta de OI, el empleo del índice de atascamiento modificado, MFI , permite comparar potenciales de ensuciamiento de diferentes soluciones aunque es inadecuado para predecir el grado de ensuciamiento y la pérdida de flujo de permeado que ocurre en las membranas de OI.

10. Los parámetros k_f y k_f^* se han empleado en la caracterización y cuantificación del ensuciamiento de elementos membranas de OI de arrollamiento en espiral bajo condiciones reales de operación. Este índice está relacionado linealmente con la concentración de agente ensuciante aunque de forma no directa y es independiente de la resistencia de la membrana, la presión de operación y otros parámetros de operación.

11. Se ha podido observar que la evaluación del potencial de ensuciamiento mediante k_f y k_f^* da una información diferente al ser parámetros relacionados con el volumen de permeado que pasa por la membrana y no respecto al tiempo de filtración.

12. La discrepancia entre los potenciales de ensuciamiento medidos mediante k_f y k_f^* y la disminución de flujo real se identificó con respecto a la concentración y tipo de agente ensuciante, dando lugar a una investigación más esencial de los mecanismos de ensuciamiento en los procesos de desalinización de agua de mar.
13. La tendencia del ensuciamiento coloidal basado únicamente en el modelo de filtración por torta sobrestima el potencial de ensuciamiento, ya que no toda la disminución del flujo de permeado está asociado a la formación de la torta.

Capítulo 6. Caracterización y evaluación del
ensuciamiento con combinación de agentes
ensuciantes en membranas de ósmosis inversa

Capítulo 6. Caracterización y evaluación del ensuciamiento con combinación de agentes ensuciantes en membranas de ósmosis inversa

Índice

6.1. Introducción	201
6.2. Resultados y discusión	203
6.3. Conclusiones parciales	219

6.1. Introducción

El proceso de ensuciamiento de las membranas de OI es un mecanismo complejo en el que las propiedades físico-químicas de las membranas, la calidad del agua de alimentación, los tipos de moléculas de solutos y las condiciones de operación, entre otras, juegan un papel muy importante en el desarrollo del ensuciamiento. Es por ello que la predicción precisa del potencial de ensuciamiento en membranas de OI, en aplicaciones industriales, pasa por comprender los mecanismos de ensuciamiento de aguas de alimentación que sean lo más representativas de los procesos industriales.

Sin embargo, la mayoría de los estudios relacionados con el ensuciamiento de membranas de OI se centran en el ensuciamiento de un solo tipo de *foulant* o agente ensuciante y con corrientes de alimentación de baja carga iónica, lo que no es un buen predictor para soluciones de alimentación realistas donde coexisten múltiples tipos de agentes ensuciantes.

La mayoría de las investigaciones están destinadas al estudio del ensuciamiento de agentes ensuciantes de forma aislada y las interacciones agentes ensuciantes–iones divalentes. Sin embargo, el ensuciamiento es un fenómeno complejo y para complicar aún más las cosas parece que el efecto combinado de agentes ensuciantes puede ser sustancialmente diferente a la suma de los efectos de los agentes ensuciantes individuales. Este hecho es importante para entender los mecanismos de ensuciamiento que marcan los efectos sinérgicos de la coexistencia de múltiples agentes ensuciantes y de esta forma contribuir en el desarrollo de estrategias de control y mitigación del ensuciamiento más eficientes.

A pesar de su importancia, sólo hay estudios limitados que tratan los mecanismos de ensuciamiento bajo la combinación de agentes ensuciantes. Combinaciones de tipo orgánico – orgánico [213-216] y combinaciones de tipo inorgánico – orgánico [217, 218] son los estudios más frecuentes. Los resultados de estas investigaciones sugieren que el rendimiento de las membranas de OI se ve afectado por el efecto sinérgico de la combinación de agentes ensuciantes, en algunos casos generando un ensuciamiento superior que el ensuciamiento causado por cada agente ensuciante de forma individual [216]. Por el contrario, en un estudio reciente de R. Higgin *et al.* [217] se pone en relieve que las interacciones específicas entre el ácido algínico y la sílice podrían mitigar el efecto del ensuciamiento.

El objetivo de este capítulo de la tesis doctoral es entender los mecanismos de ensuciamiento que subyacen de la combinación de agentes ensuciantes de tipo orgánico – inorgánico entre el alginato de sodio, como modelo de sustancias poliméricas extracelulares producidas por microorganismos, y la sílice coloidal respectivamente. Así, en este capítulo se describen los resultados de la caracterización y evaluación del ensuciamiento que se han obtenido en la combinación de estos dos agentes ensuciantes en elementos de membrana de OI y en el caso específico de agua de mar. Los ensayos se realizaron bajo las mismas premisas y condiciones de operación que las indicadas en la sección 3.3.6 y aplicadas en el capítulo 5.

Como hipótesis de partida se plantea que la severidad del ensuciamiento del elemento de membrana por la combinación de agentes ensuciantes (mezcla Na-Alg – SiO₂) estará gobernada por:

1. Los efectos combinados de la composición del agua de alimentación (carga iónica, presencia de iones calcio, Ca⁺²);
2. Las propiedades química de la membrana (presencia de grupos carboxilos (–COO⁻));
3. Las propiedades y características de los agentes ensuciantes (la presencia de grupos carboxilos (–COO⁻), silanol (–SiOH), la gelificación del alginato);
4. Las condiciones de operación hidrodinámicas.

6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Caracterización del ensuciamiento en la combinación de agentes ensuciantes

Con el fin de identificar los posibles efectos sinérgicos entre el ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico, previamente se forzó el ensuciamiento del elemento de membrana con cada tipo de agente ensuciante de forma aislada (capítulo 5) antes de forzar el ensuciamiento con la combinación de agentes ensuciantes. Como se ha mencionado, se ha empleado alginato de sodio y sílice como modelos de agentes ensuciantes de tipo coloidal orgánico e inorgánico respectivamente.

Las concentraciones de los agentes ensuciantes empleados en este capítulo fueron las mismas que las utilizadas en el capítulo 5 en el que se caracterizó el ensuciamiento con cada agente ensuciante de forma individual.

Las distintas combinaciones de agentes ensuciantes se resumen en la Tabla 17 de la sección 3.3.6. del capítulo 3. Se trata de combinaciones del 50%-50% (100 mg/L – 100 mg/L), 75%-25% (300mg/L – 100 mg/L) y 25%-75% (100 mg/L – 300mg/L) de Na-Alg – SiO₂ respectivamente.

Para determinar si existen efectos sinérgicos debidos a las interacciones entre agentes ensuciantes coloidales orgánicos – inorgánicos, los ensayos se realizaron bajo las mismas premisas y condiciones de operación que las indicadas en la sección 3.3.6 y aplicadas en el capítulo 5.

En la Figura 62 se representa de forma conjunta la evolución del flujo de permeado antes y después de la adición de las distintas mezclas Na-Alg – SiO₂. En la misma, también se incluye la línea base de la tercera caracterización del elemento de membrana, empleada en la evaluación del flujo del elemento de membrana, libre de agente ensuciante.

De nuevo, en todos los ensayos puede observarse la misma tendencia decreciente del flujo de permeado tras la adición de la mezcla de Na-Alg – SiO₂. Esta reducción de flujo de permeado es más severa cuando la concentración de alginato de sodio es igual o superior a la concentración de la sílice coloidal. Tal y como se resume en la Tabla 31, la severidad del ensuciamiento disminuye en el siguiente orden: 75%-25% Na-Alg – SiO₂ > 50-50% Na-Alg – SiO₂ > 25-75% Na-Alg – SiO₂.

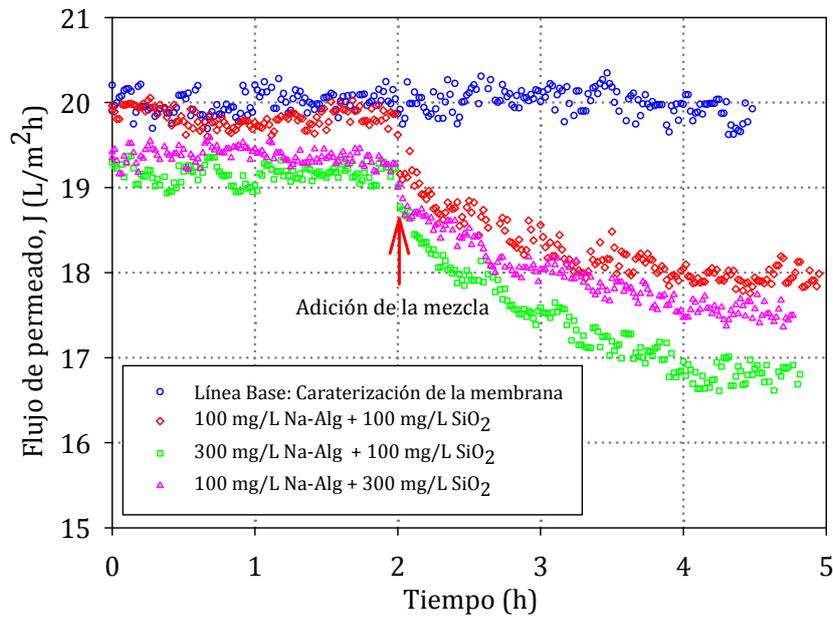


Figura 62. Datos experimentales del flujo de permeado en función del tiempo antes y después de la adición de la mezcla Na-Alg – SiO₂. Condiciones de operación: STD agua de alimentación ~32000 mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.

Tabla 31. Reducción de flujo de permeado debido al ensuciamiento por la adición de mezclas Na-Alg–SiO₂ y recuperación de flujo después de la limpieza química.

Combinación	Na-Alg (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	J_0 (L/m ² h)	Reducción de flujo ¹	Recuperación del flujo ²
				$\left(\frac{J_0 - J_f}{J_0} \cdot 100 \%\right)$	$\left(\frac{J_H}{J_0} \cdot 100 \%\right)$
1 (50–50%)	100	100	19,87	9,7	96,88
2 (75–25%)	300	100	19,23	13,2	99,37
3 (25–75%)	100	300	19,28	9,1	99,48

¹ J_0 es el flujo de permeado justo antes de la adición del agente ensuciante

J_f es el flujo de permeado al final del ensayo de ensuciamiento

² J_H es el flujo de permeado tras la limpieza química de la membrana

En la Figura 63 se representa la evolución temporal del flujo de permeado antes y después de la adición de la mezcla Na-Alg – SiO₂. En los tres ensayos se observa la misma

6.2. Resultados y discusión

tendencia característica de los ensayos de ensuciamiento, una primera etapa de estabilización de la membrana de aproximadamente 2 horas seguido de una rápida caída de la producción de permeado que tiende posteriormente a estabilizarse.

En los ensayos de ensuciamiento en la combinación de agentes ensuciantes de tipo coloidal orgánico – inorgánico la limpieza química del elemento de membrana consistía en la siguiente secuencia: (1) limpieza álcali a pH~12 con 0,1% de NaOH y 1,5% de Osmotec 2691 y (2) limpieza ácida a pH 2–3,5 con ácido cítrico al 2%. Con estas condiciones químicas empleadas en la limpieza del elemento de membrana, los datos de la recuperación del flujo de permeado se resumen en la Tabla 31. Puede observarse, que tras la limpieza del elemento de membrana, en cada ensayo, no se consigue restaurar por completo el flujo inicial en las condiciones químicas estudiadas, sin embargo, los niveles de limpieza conseguidos se acercan al máximo posible ya que durante el ensuciamiento siempre se produce una pequeña pérdida irreversible en la permeabilidad de la membrana. Esto indica que ni las interacciones coloide – coloide ni coloide – membrana fueron capaces de causar un ensuciamiento irreversible.

En la Figura 64 se representa el flujo de permeado normalizado (J/J_0) durante el ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico de forma aislada y el ensuciamiento combinado por la mezcla de ambos agentes ensuciantes. Los resultados del análisis de la reducción del flujo de permeado se resumen en la Figura 65 . Puede observarse, en todos los casos, que la reducción de flujo de permeado causada por la coexistencia de ambos agentes ensuciantes fue más severa que la reducción del flujo causada por los agentes ensuciantes de forma individual, probablemente debido a las interacciones coloide – coloide. Así mismo, y en complemento con la Figura 65, se observó una sinergia exacerbada cuando la concentración de alginato de sodio es igual o superior a la concentración de sílice coloidal donde la reducción del flujo de permeado resultó ser mayor que la suma algebraica de sus efectos individuales, es decir, una tasa de reducción del flujo de permeado del 9,7% frente a la suma algebraica 7,5% para la combinación 1, y 13,2% vs 12,1% para la combinación 2. No obstante, cuando la concentración de sílice es superior a la concentración de alginato de sodio en una proporción 75-25% (combinación 3) el ensuciamiento es superior que el ensuciamiento debido a la contribución de cada agente ensuciante de forma aislada pero no existe una evidencia clara de posibles efectos sinérgicos. De tal forma que las características del ensuciamiento está dominado por las propiedades físico – químicas del alginato de sodio y no de los coloides de sílice.

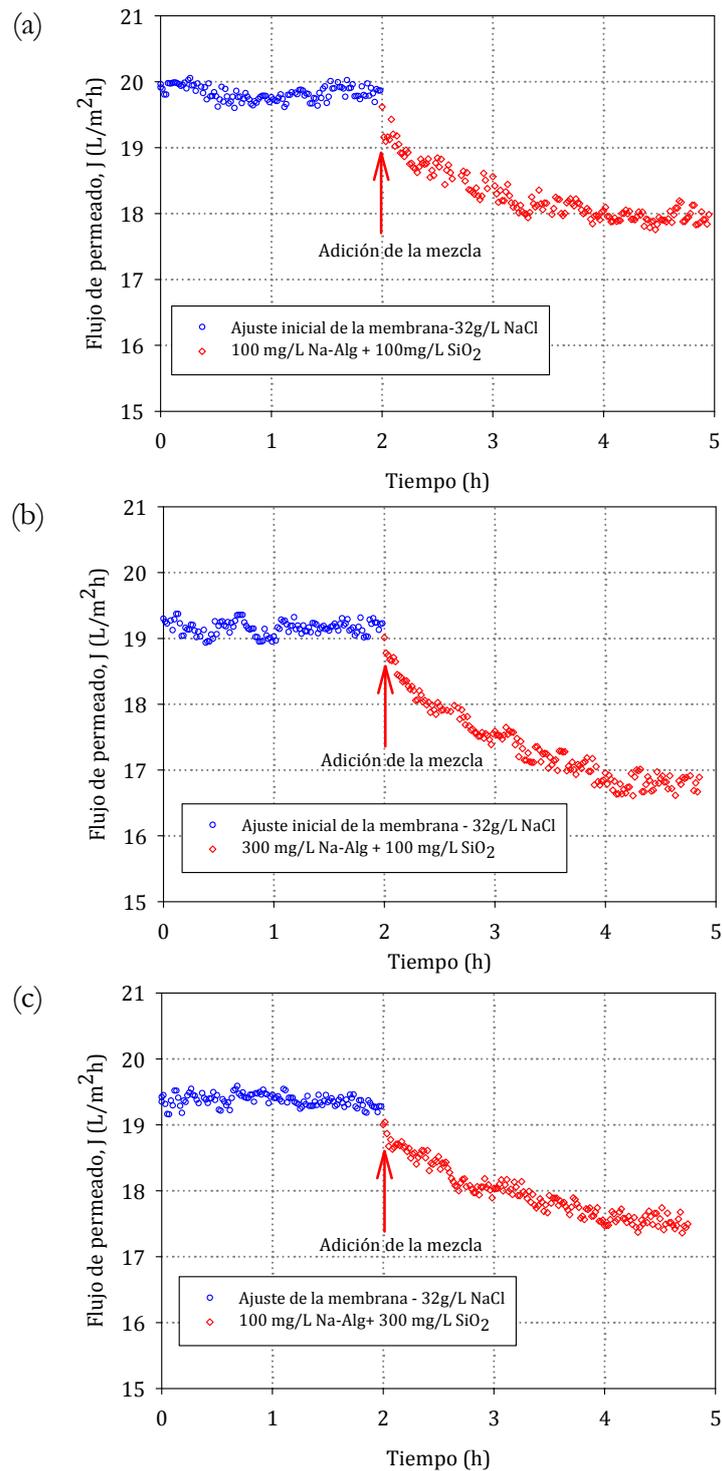


Figura 63. Evolución temporal del flujo de permeado antes y después de la adición de la mezcla Na-Alg – SiO_2 : (a) 50%-50%, (b) 75%-25% y (c) 25%-75%. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~ 32000 mg/L, presión de operación: 48 bar y pH 8.

6.2. Resultados y discusión

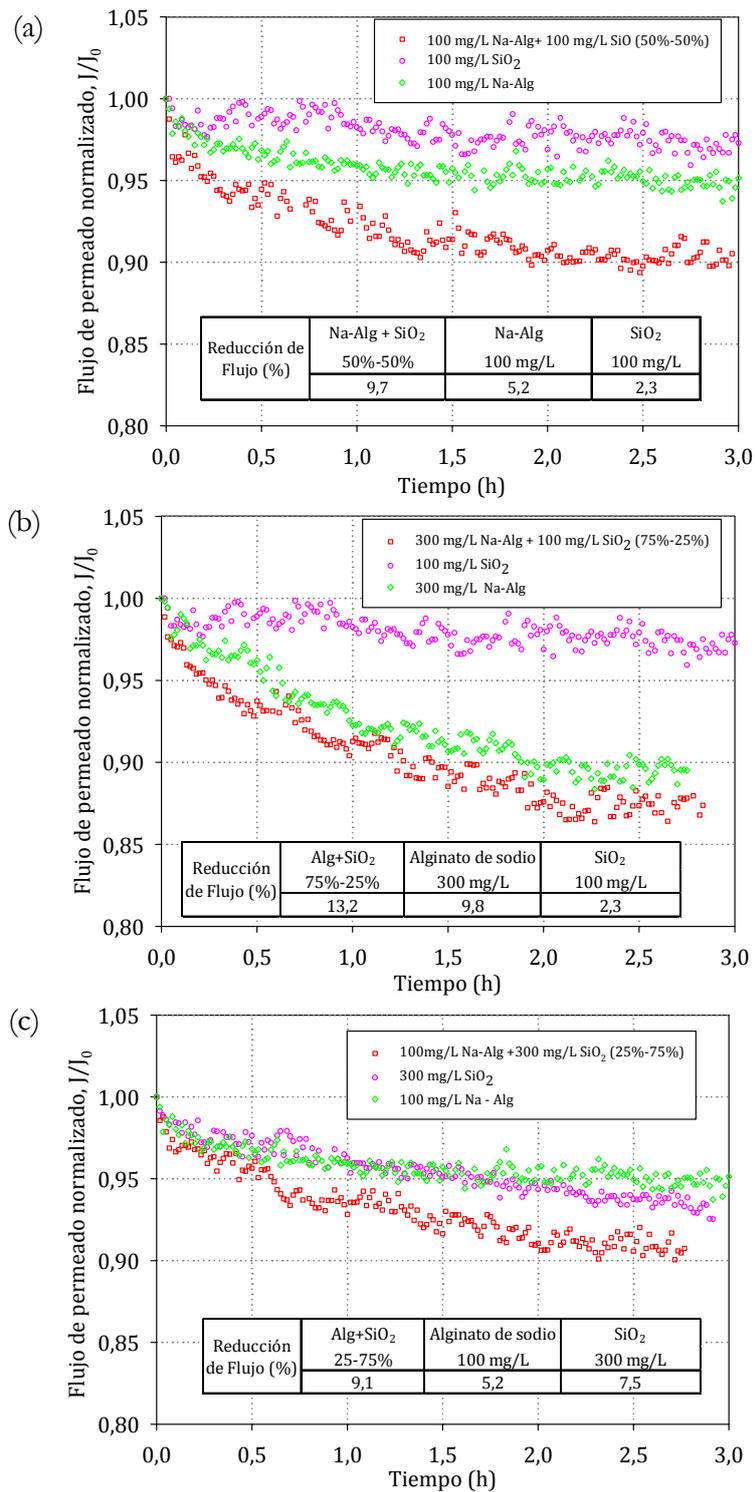


Figura 64. Comparativa del flujo de permeado normalizado durante el ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico de forma aislada y mezcla Na-Alg-SiO₂. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~32000mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.

De los resultados representados en la Figura 65, combinación 1 y 3, se observa que la adición de una proporción mayor de sílice (100 vs 300 mg/L) bajo una concentración constante de alginato de sodio de 100 mg/L, no contribuye significativamente a una reducción de flujo de permeado mayor, sino todo lo contrario, conduce a un ensuciamiento menor con tasas de reducción del flujo de permeado de 9,7% vs 9,1% respectivamente. Sin embargo, la reducción del flujo de permeado es mayor que con cada agente ensuciante de forma aislada.

Este fenómeno está en consonancia con estudios anteriores en los que se comprobó que la combinación del ensuciamiento alginato de sodio – sílice en una concentración del 17-83% Na-Alg – SiO₂ (40 mg/L Na-Alg y 200 mg/L SiO₂), el alginato de sodio es capaz de inhibir el efecto del ensuciamiento causado por la sílice, dando lugar a un ensuciamiento menor que el causado por la propia sílice de forma individual [217]. Los resultados de este estudio también sugieren que la adición de alginato de sodio en la corriente de alimentación tras el ensuciamiento causado por la sílice es capaz de restaurar el flujo de permeado [217].

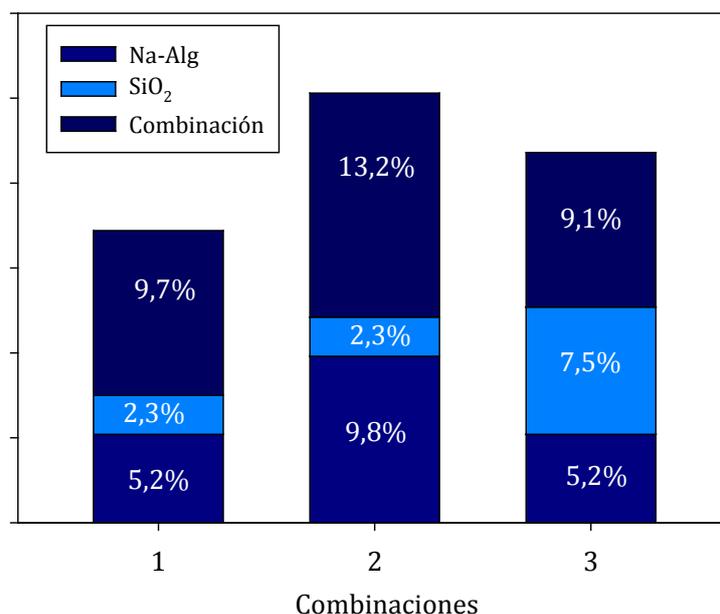


Figura 65. Análisis de la reducción de flujo de permeado en la combinación de agentes ensuciantes. Combinación 1: 50-50% Na-Alg – SiO₂, combinación 2: 75-25% Na-Alg – SiO₂, combinación 3: 25-75% Na-Alg – SiO₂.

6.2. Resultados y discusión

Tres son los posibles mecanismos o fenómenos hipotéticos que han sido identificados y se sugieren en esta tesis como contribuyentes a la reducción del flujo de permeado, según lo observado en estudios previos de combinación de agentes ensuciantes [51, 52, 54, 119]:

- 1) El incremento de la resistencia de ensuciamiento, R_p , por formación de una capa de suciedad mixta orgánica-inorgánica.
- 2) El aumento de la obstaculización de la retro-difusión de los solutos retenidos en la superficie de la membrana sucia a la solución de solutos en el seno del canal de alimentación–rechazo.
- 3) Las interacciones coloide–coloide y coloide–membrana debidas principalmente a:
 - (a) la adsorción de las macromoléculas orgánicas de alginato de sodio sobre la superficie de la sílice coloidal y;
 - (b) la retención de las partículas de sílice coloidal en la torta de alginato de sodio o bien el alginato de sodio encapsula las partículas de sílice.

Es evidente que el proceso de ensuciamiento será una mezcla de estos tres mecanismos o fenómenos y se verán afectados por la morfología de la membrana y las condiciones de operación; de tal forma que no puede concluirse cuál es el mecanismo dominante que subyace de la combinación de estos agentes ensuciantes. No obstante se puede vislumbrar los mecanismos que están presentes en mayor o menor medida y se describen a continuación.

La carga superficial de la membrana y de las partículas coloidales presentes en la corriente de alimentación determina la interacciones de la doble capa entre los coloides y la superficie de la membrana (interacciones coloide–membrana) y entre coloides (interacciones coloide–coloide). Dichas interacciones estarán fuertemente influenciadas por la carga iónica total y el pH de la disolución.

En cuanto a las interacciones coloide – membrana, éstas juegan un papel importante en el rol del ensuciamiento coloidal, sin embargo, en este caso, no serán el mecanismo dominante aquí, ya que las interacciones coloide – membrana ocurren en un corto periodo de tiempo [220]. Además, dada la elevada concentración de coloides y la presión de operación empleada en los ensayos, se forma una torta mixta orgánica–inorgánica y el ensuciamiento estará mayoritariamente controlado por las interacciones coloide-coloide.

Como se comentó en el capítulo 5, el alginato de sodio tiene una carga superficial negativa. La carga superficial de estas bio-macromoléculas surge de la ionización de los grupos carboxílicos de su superficie. Por otra parte, debido a la disociación de los grupos silanol (Si-OH) terminales de los que se compone la superficie de la sílice, la sílice coloidal en suspensión también adquiere una carga superficial negativa, debido a la desprotonación de los grupos silanol según la Ecuación 43. De tal forma que es poco probable que los iones sílice ($-\text{SiO}^-$) interactúen directamente con las moléculas de alginato de sodio, que principalmente contienen grupos funcionales carboxílicos ($-\text{COO}^-$) cargados negativamente. Así mismo, la membrana de poliamida adquiere una carga superficial negativa, debido a la ionización de los grupos funcionales carboxilo ($-\text{COO}^-$). Esto debe conducir, en teoría, a un menor ensuciamiento. Sin embargo, la presencia de la elevada carga iónica de la corriente de alimentación puede hacer que la longitud de Debye sea menor y por tanto, podría permitir el acercamiento de los agentes ensuciantes sin ser repelidos.

En la Figura 66 se ilustra los posibles mecanismos o fenómenos que gobiernan el ensuciamiento coloidal de tipo orgánico-inorgánico causado por la combinación de agentes ensuciantes.

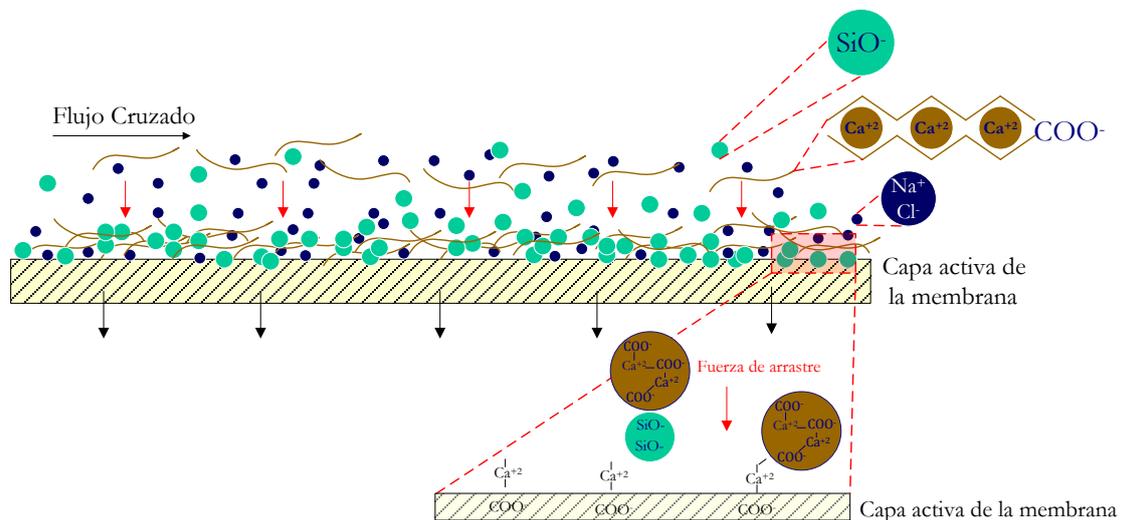


Figura 66. Formación de una torta mixta de Na-Alg-SiO₂ sobre la superficie de la capa activa del elemento de membrana de OI [Elaboración propia].

6.2. Resultados y discusión

Una de las posibles interacciones coloide – coloide es la posible adsorción de las biomacromoléculas disueltas del alginato de sodio sobre la superficie de las partículas coloidales de sílice dando lugar a una perturbación de las interacciones eléctricas de la doble capa y una alteración de las fuerzas de Van der Waals entre coloide – colide y entre coloide – membrana. También es posible la retención de las partículas de sílice coloidal en la torta de alginato de sodio o bien el alginato de sodio encapsula las partículas de sílice. De tal forma que las características del ensuciamiento está dominado por las propiedades físico-químicas del alginato de sodio y no de los coloides de sílice.

Cuando la concentración de sílice excede la concentración del alginato de sodio parece que las interacciones coloidales de la doble capa causan efectos de impedimento esférico y el asentamiento del alginato de sodio (para formar una capa de gel sobre la superficie de la membrana con una elevada resistencia hidráulica) es el mecanismo de ensuciamiento dominante.

Tal y como se discute en la sección 6.2.2.2., la disminución del flujo de permeado tampoco puede atribuirse totalmente a la potenciación de la presión osmótica debido a una mayor concentración de iones dentro de la torta mixta formada sobre la superficie de la membrana, ya que no está apoyada por una disminución del rechazo de sales significativa. En la Tabla 32 se muestran los valores medios de la conductividad en la corriente de alimentación y permeado, así como el rechazo de sales para las distintas combinaciones de agentes ensuciantes estudiadas. El rechazo de sales durante los ensayos de ensuciamiento combinado permanece relativamente constante en los ensayos de ensuciamiento combinado y es similar a los observados con cada agente ensuciante de forma individual. Estos resultados, sugieren, por otro lado, que el ensuciamiento debido a la combinación de agentes ensuciantes, no provoca una pérdida en la capacidad de retención de sales, ya que el rechazo de sales en los diferentes ensayos se mantienen en unos valores similares a los registrados en la caracterización de la membrana libre de agente ensuciante.

Curiosamente el rechazo de sales es mayor en el ensuciamiento combinado que en el caso del ensuciamiento individual y se puede atribuir a que la capa de ensuciamiento actúe como una barrera selectiva adicional contra el transporte de iones a través de la membrana, siendo mayor el rechazo de sales y por tanto, mejorando la calidad del permeado.

Tabla 32. Medidas de conductividad media y rechazo salino en los ensayos de ensuciamiento combinado (después de la adición de la mezcla Na-Alg – SiO₂)

Combinación	Na-Alg (mg/L)	SiO₂ (mg/L)	Ω_A¹ (ms/cm)	Ω_p² (μs/cm)	Rechazo (%)
Membrana limpia	0	0	49,0	715,6	98,99
1	100	100	49,4	569,2	99,01
2	300	100	49,6	563,8	99,02
3	100	300	49,7	509,6	99,21

¹Ω_A: conductividad de la alimentación; ²Ω_p: conductividad del permeado

6.2.2. Evaluación del ensuciamiento

Con el fin de caracterizar y cuantificar el efecto de la presencia de agentes ensuciantes simultáneos en el ensuciamiento del elemento de membrana de OI, se emplearon los mismos parámetros de evaluación del potencial de ensuciamiento que las empleadas en el capítulo 5, según el procedimiento planteado en la metodología.

Las técnicas de caracterización y evaluación han sido las mismas que las utilizadas y descritas en el capítulo 5, determinándose el *MFI*, k_j y k_j^* .

6.2.2.1. Determinación del *MFI*_{0,45}

En la Figura 67 se representa los resultados de las medidas del *MFI* correspondiente a los ensayos de ensuciamiento coloidal orgánico e inorgánico de forma aislada junto con la medida del *MFI* que resulta del ensuciamiento provocado por la combinación de ambos agentes ensuciantes.

Con la medida del *MFI* lo que se pretende es dar cierta información de la tendencia del ensuciamiento que posteriormente tendrá lugar en el elemento de membrana de OI.

Los datos extraídos de la Figura 67 sugieren que las soluciones que presentan la combinación de ambos agentes ensuciantes, presentan en todos los casos, un ensuciamiento mayor por medida del *MFI* según la curva de pendiente creciente en comparación con la medida del *MFI* con cada agente ensuciante de forma individual. Esto

6.2. Resultados y discusión

indica cualitativamente que la interacción entre agentes ensuciantes puede contribuir a un ensuciamiento del elemento de la membrana más severo.

Como se puede observar, en todos los casos, la relación lineal entre la inversa del flujo con respecto al volumen de permeado acumulado se desvía notablemente en los ensayos con alginato de sodio de forma aislada y bajo la combinación Na-Alg – SiO₂.

Como se muestra claramente en la Figura 67 a-c, el modelo de filtración por torta, describe satisfactoriamente los datos experimentales, para casi todo el periodo de filtración, que puede ser atribuido a la constricción de poros por las pequeñas partículas de sílice coloidal que no son capturadas en la capa de gel durante el periodo de filtración transitorio. Esta desviación resulta ser más acusada cuando la proporción de alginato de sodio aumenta.

En consonancia con los resultados observados en la sección 6.2.1, también puede observarse a través de las Figuras 67 a y b un sinergismo exacerbado por medida del MFI cuando la concentración de alginato de sodio es igual o superior a la concentración de la sílice coloidal. La misma tendencia se observa en la Figura 67 c en la que la proporción de sílice coloidal es mayor. Este resultado discrepa con lo observado mediante la reducción del flujo de permeado, en la que se sugiere que aportes adicionales de sílice coloidal bajo la influencia del alginato de sodio no contribuye significativamente a una reducción del flujo de permeado mayor.

Aunque el MFI es un parámetro de medida del ensuciamiento inadecuado para predecir el grado de ensuciamiento y la pérdida de flujo de permeado que ocurre en las membranas de OI (al realizarse la medida con una membrana de microfiltración y en final ciego), las medidas realizadas de MFI con las soluciones de ensayo muestran también un efecto sinérgico o potenciador del ensuciamiento cuando se mezclan los agentes ensuciantes respecto a los agentes ensuciantes de forma individual, corroborando en parte este fenómeno sinérgico.

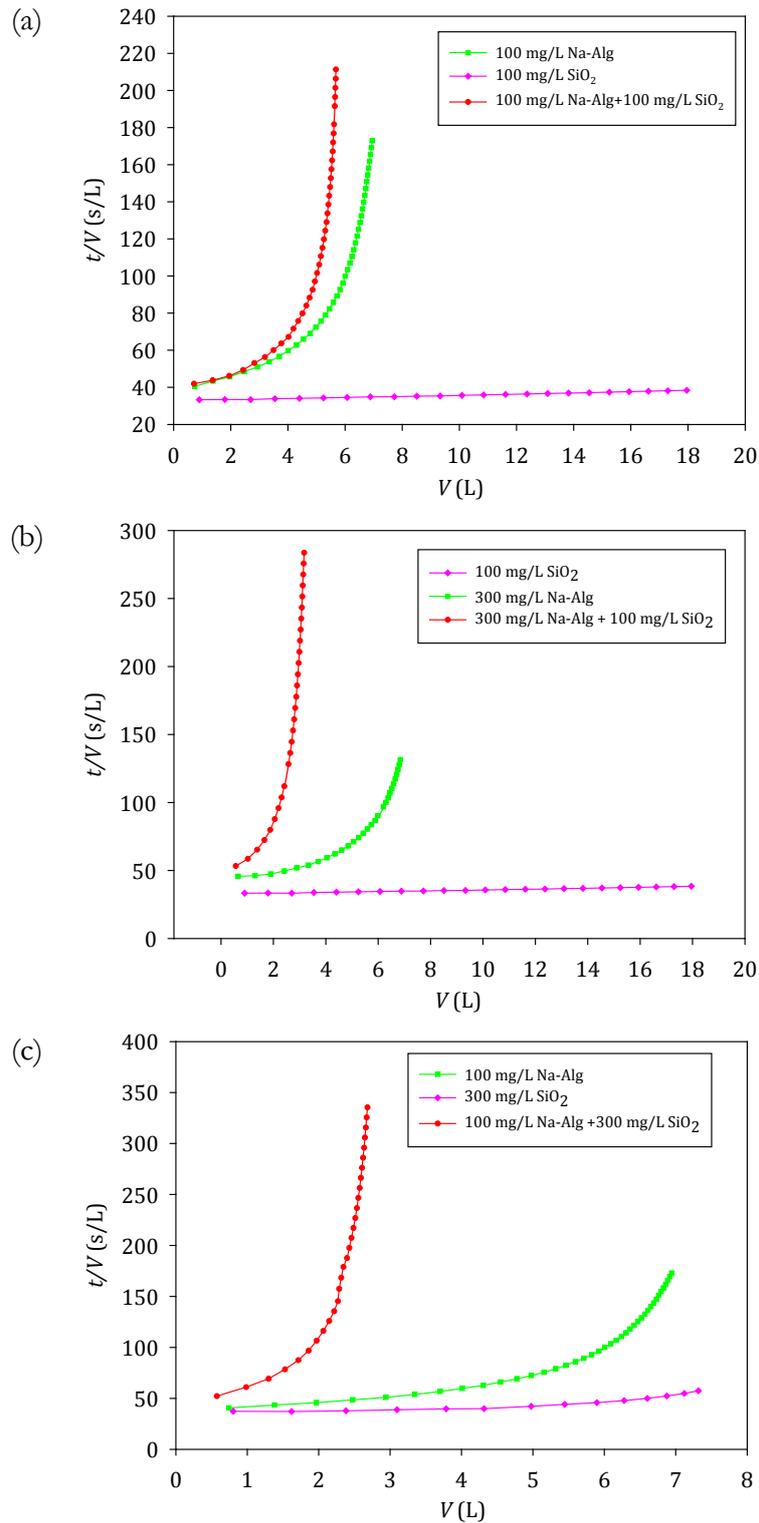


Figura 67. Curva de filtración t/v frente a V . Presión aplicada: 2,1 bar. Agua de alimentación: (a) 50-50% Na-Alg – SiO_2 (b) 75-25% Na-Alg – SiO_2 y (c) 25- 75% Na-Alg – SiO_2 .

6.2. Resultados y discusión

6.2.2.2. Determinación del potencial de ensuciamiento, k_f y k_f^*

En la Figura 68 se representan los resultados de la evaluación del ensuciamiento combinado Na-Alg – SiO₂ para las tres combinaciones estudiadas. En la Figura 68 (a) el potencial de ensuciamiento ha sido evaluado a través del parámetro k_f (m⁻²) y la Figura 68 (b) mediante la determinación del parámetro k_f^* (m⁻²) que incluye el modelo de filtración por torta y la incorporación de los efectos de la potenciación de la presión osmótica.

En la Tabla 33 se resume el detalle de los valores de los parámetros principales, incluyendo los valores de k_f y k_f^* que resultan de la representación gráfica del incremento de la resistencia w volumen de permeado acumulado de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.3.6 del capítulo 3.

A través de la misma y en concordancia con la Figura 69 el potencial de ensuciamiento disminuye en el siguiente orden: 75%-25% Na-Alg-SiO₂ > 25-75% Na-Alg-SiO₂ > 50-50% Na-Alg-SiO₂. Este resultado coincide con los valores de la incremento de la presión osmótica, $\Delta\Pi$, en la que se han encontrados un incremento del 18,71%, 20,64% y 20,16% para las combinaciones 1, 2 y 3 respectivamente.

Así mismo, se comprueba que la medida del parámetro k_f resulta estar sobrestimado en comparación con la medida del k_f^* .

Mediante la Figura 70 se comprueba que la medida del potencial de ensuciamiento es mayor que el potencial de ensuciamiento de cada agente ensuciante de forma individual, excepto para la combinación 3 en la que se ha comprobado que el potencial de ensuciamiento combinado es incluso ligeramente inferior al ensuciamiento causado por la sílice de forma aislada.

En todos los casos el incremento de la resistencia de ensuciamiento es mayor que la resistencia de ensuciamiento de cada agente ensuciante de forma individual. El incremento de la presión osmótica es algo mayor en los ensayos de ensuciamiento combinado pero la diferencia es poca como para vislumbrar que sea el mecanismo de ensuciamiento dominante.

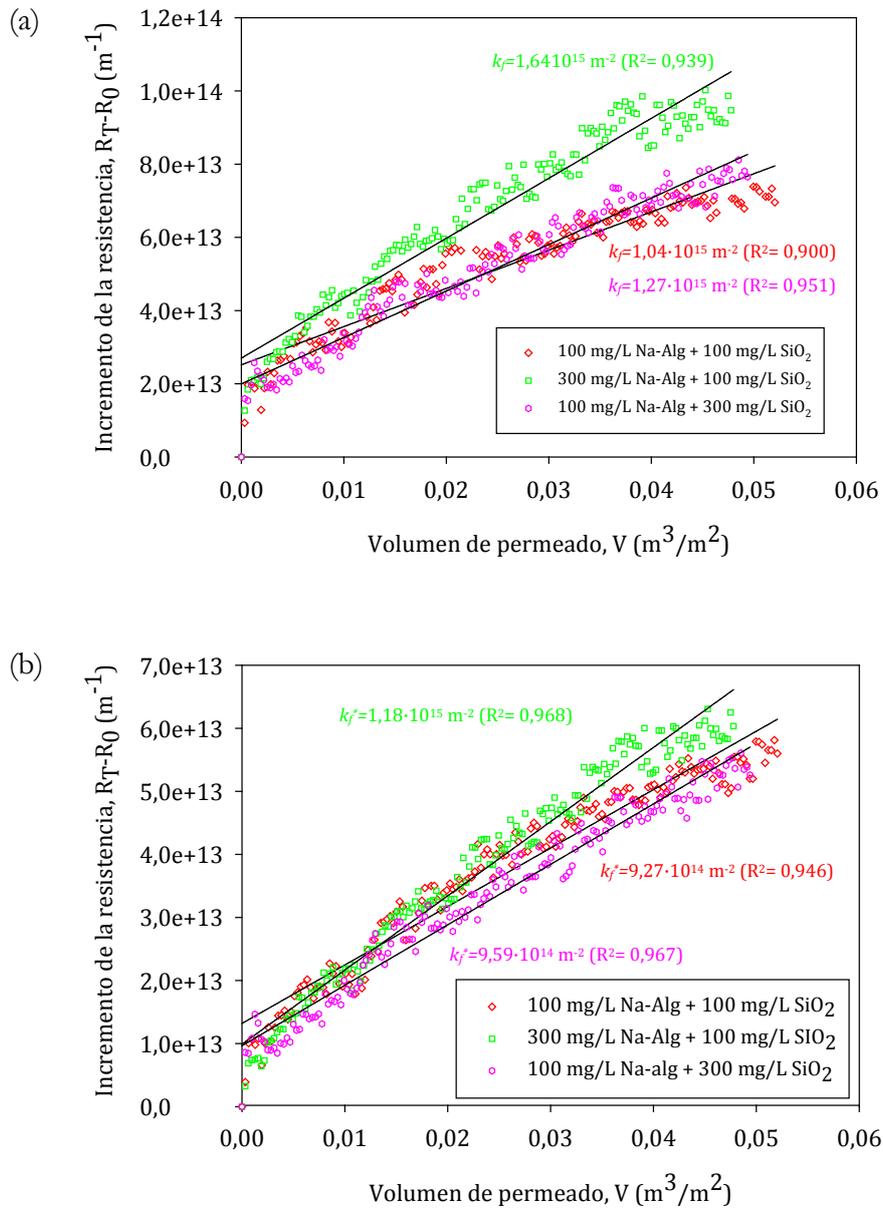


Figura 68. Datos experimentales del incremento de la resistencia en función del volumen de permeado: (a) sin incluir los efectos de la CEOP y (b) incluyendo los efectos de la CEOP. Condiciones de operación: STD del agua de alimentación ~ 32000 mg/L, presión aplicada: 48 bar y pH 8.

6.2. Resultados y discusión

Tabla 33. Potencial de ensuciamiento debido al ensuciamiento de la membrana por combinación de agentes ensuciantes

Comb.	Na-Alg (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	J_0 (L/m ² h)	$\Delta\pi$ (kPa) ¹	$\Delta\pi^*$ (kPa) ²	$\Delta\Pi$ (%) ³	k_f^* (m ⁻²)	k_f (m ⁻²)
1	100	100	19,87	2844,56	3499,13	18,71	9,27x10 ¹⁴	1,04x10 ¹⁵
2	300	100	19,23	2815,94	3548,38	20,64	1,18x10 ¹⁵	1,64x10 ¹⁵
3	100	300	19,28	2867,0	3591,14	20,16	9,59x10 ¹⁴	1,27x10 ¹⁵

¹ $\Delta\pi$ (kPa) es la presión osmótica corregida por la polarización por concentración (procedimiento ASTM 4516); ² $\Delta\pi^*$ (kPa) es la presión osmótica potenciada corregida por la CEOP (ver sección 3.3.6.) ³ $\Delta\Pi$ es la diferencia de presión entre $\Delta\pi$ y $\Delta\pi^*$ expresado en %.

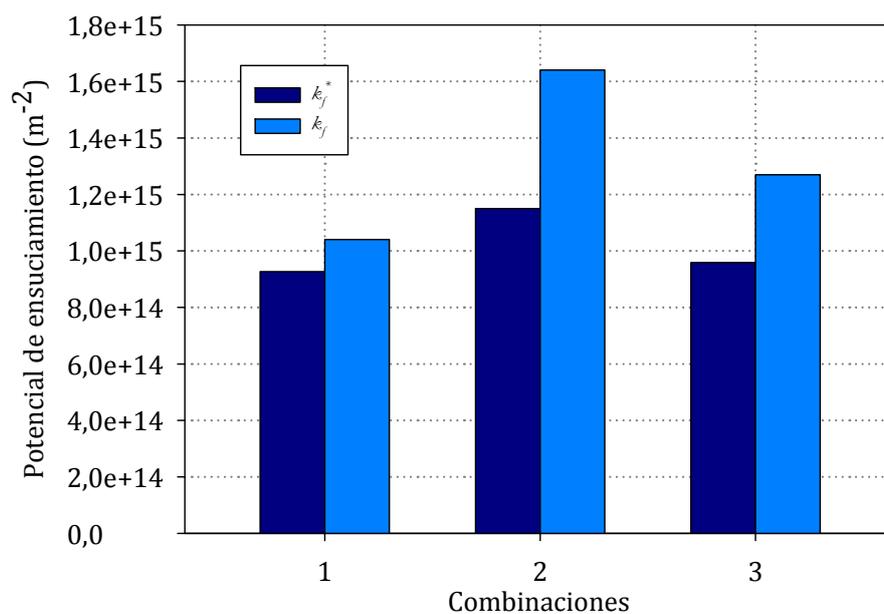


Figura 69. Comparativa del potencial de ensuciamiento, k_f y k_f^* en función de la concentración de la mezcla de agentes ensuciantes. Combinación 1: 50-50% Na-Alg – SiO₂, combinación 2: 75-25% Na-Alg – SiO₂, combinación 3: 25-75% Na-Alg – SiO₂.

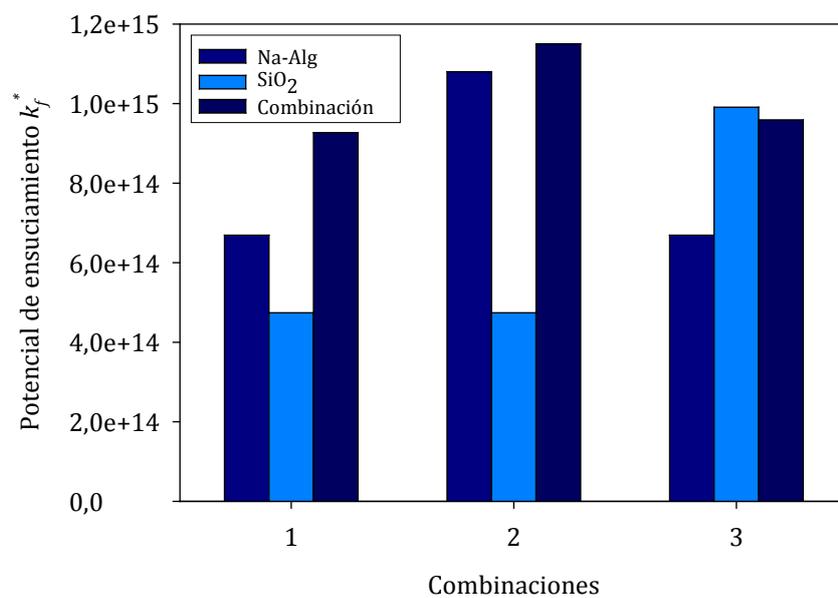


Figura 70. Comparativa del potencial de ensuciamiento k_f^* en función de la concentración de la mezcla de agentes ensuciantes. Combinación 1: 50-50% Na-Alg – SiO₂, combinación 2: 75-25% Na-Alg – SiO₂, combinación 3: 25-75% Na-Alg – SiO₂.

6.3. Conclusiones parciales

En este capítulo de la tesis doctoral se ha examinado los posibles mecanismos y fenómenos de ensuciamiento que subyacen de la combinación de agentes ensuciantes de tipo coloidal orgánico – inorgánico en membranas de OI.

Los principales resultados obtenidos a partir de la caracterización y evaluación del potencial de ensuciamiento en la combinación de agentes ensuciantes son coherentes y complementarios entre sí, lo que lleva a las siguientes conclusiones:

1. En todos los ensayos de ensuciamiento combinado, Na-Alg – SiO₂, se observó un efecto sinérgico como se demuestra por la elevada reducción del flujo de permeado en comparación con el efecto de la reducción del flujo de permeado con cada agente ensuciante de forma individual, lo que sugiere que las interacciones colide-colide puede contribuir a un ensuciamiento más severo.
2. La severidad del ensuciamiento disminuye en el siguiente orden: 75%-25% Na-Alg –SiO₂ > 50-50% Na-Alg –SiO₂ > 25-75% Na-Alg –SiO₂.
3. El ensuciamiento se intensifica cuando la concentración de alginato de sodio es igual (50-50% Na-Alg – SiO₂) o superior (75-25% Na-Alg – SiO₂) a la concentración de sílice coloidal, encontrándose un sinergismo exacerbado donde la reducción de flujo resulto ser mayor que la suma algebraica de la reducción de flujo causada por los agentes ensuciantes de forma individual.
4. En el caso de que la concentración de sílice es mayor que la concentración de alginato (25-75% Na-Alg – SiO₂) ocurre que la reducción de flujo de permeado es más severa cuando se combinan ambos agentes ensuciantes que cualquiera de los mecanismos de ensuciamiento individual. Esto se debe a que ambos mecanismos de ensuciamiento tienen lugar simultáneamente. Sin embargo, la reducción de flujo debido a esta combinación de ensuciamiento fue menor que la suma algebraica de las contribuciones individuales por lo que no se detectó un sinergismo exacerbado.
5. Las limpiezas químicas de la membrana pudieron restaurar el flujo de permeado a niveles próximos a los de la membrana limpia, independientemente del grado de ensuciamiento. Esto es indicativo de que los coloides no se unen irreversiblemente a la superficie de la membrana.

6. El comportamiento sinérgico observado en los ensayos de ensuciamiento combinado se atribuye a tres mecanismos o fenómenos que intervienen en el ensuciamiento de la membrana: (1) aumento de la resistencia de ensuciamiento debido a la formación de una capa de ensuciamiento mixta orgánica–inorgánica; (2) la obstaculización de la retrodifusión de sales causada por la interacción entre los coloides, lo que se traduce en una rápida y más sustancial deposición sobre la superficie de la membrana; (3) las interacciones coloide-coloide debido a la posible adsorción del alginato de sodio sobre la sílice coloidal, la posible retención de las partículas de sílice en la torta de alginato de sodio o bien el alginato encapsula las partículas de sílice y las interacciones coloide-membrana aunque en menor medida debido al corto periodo de tiempo de los ensayos. Sin embargo, no pudo determinarse un mecanismo de ensuciamiento dominante.

7. Las medidas realizadas de MFI con las soluciones de ensayo muestran un efecto sinérgico o potenciador del ensuciamiento cuando se mezclan los agentes ensuciantes respecto a los agentes ensuciantes de forma individual, corroborando en parte el fenómeno sinérgico que subyace de la combinación de agentes ensuciantes.

8. Mediante el parámetro k_f se ha llegado a evaluar el potencial de ensuciamiento de las diferentes soluciones ensuciantes, permitiendo comparar el grado de ensuciamiento producido por cada una de las soluciones de ensayo en el elemento de membrana de OI. También se ha evaluado el ensuciamiento incluyendo en este parámetro el efecto de la CEOP, determinando de esta manera la medida de ensuciamiento mediante el parámetro modificado k_f^* . Este parámetro k_f^* se considera que evalúa el grado de ensuciamiento de una forma más fidedigna que el parámetro k_f al tener en cuenta los fenómenos de modificación de la presión osmótica que se producen en la superficie de la membrana cuando se inicia ensuciamiento en la superficie de la misma.

Capítulo 7. Conclusiones y líneas futuras

Capítulo 7: Conclusiones y líneas futuras

Índice

7.1. Conclusiones	223
7.2. Líneas futuras	230

7.1. Conclusiones

Al término del trabajo de investigación, se exponen las principales conclusiones sobre la caracterización y evaluación del ensuciamiento estructuradas en tres grupos: generales, metodológicas y de resultados. Estas conclusiones están extraídas de los capítulos anteriores y no son más que el compendio de conclusiones relevantes de los capítulos anteriores.

7.1.1. Conclusiones generales

El ensuciamiento de las membranas en general, y en particular, las membranas de OI, es uno de los caballos de batalla de las tecnologías de membrana y un fenómeno costoso para la industria del tratamiento del agua.

En la presente tesis doctoral se ha profundizado en el avance del conocimiento de aspectos relevantes del funcionamiento de plantas desalinizadoras como en la caracterización y cuantificación del ensuciamiento en membranas de OI. Esto permite aportar nuevas estrategias que permitan minimizar el problema así como optimizar los protocolos de limpieza de las membranas mejorando la eficiencia de este tipo de instalaciones.

Las principales contribuciones generales de esta tesis doctoral podrían resumirse en los siguientes puntos:

1. Presenta una extensa revisión bibliográfica sobre la teoría de ensuciamiento en membranas de OI, tanto en la vertiente teórica como empírica.
2. Aporta datos de autopsia de elementos de membranas expuestas a un ensuciamiento de larga duración a escala industrial.

3. Compara y analiza potencialidades de distintas técnicas de caracterización química y estructural empleadas comúnmente en las autopsias de elementos de membrana.
4. Aporta datos que no han sido documentados en la bibliografía sobre la interpretación de los mecanismos de ensuciamiento en la combinación de agentes ensuciantes en elementos de membranas comerciales de OI empleadas en la desalinización de agua de mar.
5. Aplica parámetros para evaluar el potencial de ensuciamiento aplicado directamente en membranas de OI arrollamiento en espiral y para el caso específico de agua de mar, con condiciones de operación similares a las encontradas en procesos reales.
6. Aporta una información diferente y complementaria a los métodos actuales de predicción del ensuciamiento coloidal al incluir el modelo de la potenciación de la presión osmótica (CEOP).

7.1.2. Conclusiones metodológicas

1. Se ha generado una secuencia metodológica de doble fase de caracterización y cuantificación del ensuciamiento. La primera de ellas consiste en la caracterización estructural y química del ensuciamiento de elementos de membranas mediante su autopsia y la segunda consiste en la caracterización y evaluación del ensuciamiento a través de ensayos forzados en una planta piloto de OI.
2. El uso apropiado de los métodos analíticos que se presentan en esta tesis doctoral para la caracterización química y estructural del ensuciamiento en elementos de membranas de OI, puede mejorar la interpretación del ensuciamiento y de esta forma conducir a una mejora del rendimiento de las membranas y reducir los costes de operación de las plantas de OI. De todas las técnicas empleadas se han analizado sus puntos fuertes así como sus deficiencias, de manera que en cada momento y para cada tipo de agente ensuciante se pueda anticipar con suficiente exactitud qué técnica es previsiblemente la más apropiada para el estudio de un elemento de membrana dado.

7.1. Conclusiones

3. No es posible centrarse en una sola técnica para evaluar y caracterizar el ensuciamiento sino que es necesario un estudio comparativo interrelacionado de varias técnicas complementarias para dar una visión general del patrón del ensuciamiento. Esto dependerá en gran medida de la complejidad del ensuciamiento.
4. El conocimiento adquirido mediante la aplicación complementaria de técnicas analíticas aplicadas en la presente tesis doctoral tanto para el elemento de membrana virgen como para los elementos de membranas afectados por el ensuciamiento, ha permitido la caracterización de agentes ensuciantes presentes en elementos de membranas expuestas a condiciones operativas a gran escala.
5. El protocolo de ensuciamiento seguido en los ensayos forzados de ensuciamiento cumple con la validez y actualidad científica y ha permitido observar el comportamiento del ensuciamiento y el comportamiento de la reducción del flujo de permeado en un elemento de membrana de OI de arrollamiento en espiral bajo condiciones de operación similares a las encontradas en los procesos reales. Este protocolo ha permitido establecer relaciones entre los resultados obtenidos y la información científica disponible.
6. La metodología desarrollada se ha evaluado a escala de laboratorio con productos comerciales ensuciantes comúnmente empleados en este tipo de ensayos. Se emplearon concentraciones relativamente elevadas de ambos agentes ensuciantes con el objeto de acelerar la tasa de ensuciamiento.
7. El comportamiento del elemento de membrana se ha evaluado mediante el análisis tanto de las variables operacionales (presión, flujo de permeado, tasa de conversión, rechazo de sales, etc.) como de la calidad del agua de alimentación y producto de la unidad de OI.
8. Todos los ensayos de ensuciamiento se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de operación para evitar variaciones en cuanto a la permeabilidad del elemento de membrana.
9. De forma previa a cada bloque de ensayos de ensuciamiento se llevaron a cabo una serie de medidas con el objeto de caracterizar el flujo de permeado del elemento de la

membrana libre de agente ensuciante en las mismas condiciones de operación establecidas. Este paso ha sido de especial relevancia en esta tesis doctoral ya que ha permitido establecer el punto de partida de referencia.

10. Se han empleado dos métodos diferentes que permiten evaluar el potencial de ensuciamiento de las distintas combinaciones de agentes ensuciantes empleados, el *MFI* y los parámetros k_f y k_f^* . La información que proporciona los parámetros, k_f y k_f^* , representa la tendencia del ensuciamiento o evolución del ensuciamiento respecto al volumen de permeado que pasa por la membrana y no respecto al tiempo de filtración. Este índice está relacionado linealmente con la concentración de agente ensuciante y es independiente de la resistencia de la membrana, la presión de operación y otros parámetros de operación.

11. El parámetro k_f se ha deducido a partir del parámetro previo definido en la bibliografía como “*fouling potential k*” que incluye el modelo de filtración por torta. También se ha evaluado el ensuciamiento incluyendo en este parámetro el efecto de la CEOP, determinando de esta manera la medida de ensuciamiento mediante el parámetro modificado k_f^* . Este parámetro k_f^* se considera que evalúa el grado de ensuciamiento de una forma más fidedigna que el parámetro k_f al tener en cuenta los fenómenos de modificación de la presión osmótica que se producen en la superficie de la membrana cuando se inicia ensuciamiento en la superficie de la misma.

12. La medida de estos parámetros se realiza en unas condiciones específicas de flujo cruzado aunque tiene una interpretación conceptual en magnitud comparable al parámetro convencional de ensuciamiento *I* según el *MFI*.

7.1.3. Conclusiones de resultados

De la discusión de los resultados expuestos en los capítulos 4, 5 y 6 de la presente tesis doctoral se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

1. Los resultados indican que es prácticamente imposible encontrar un tipo de agente ensuciante puro ya que como se ha observado las autopsias de los elementos de membrana, la naturaleza del ensuciamiento es compleja.

7.1. Conclusiones

2. En general, ninguna técnica analítica puede utilizarse por sí sola para evaluar el ensuciamiento de una membrana bajo la combinación de agentes ensuciantes simultáneos de tipo orgánico e inorgánico, más bien, se requiere una combinación de métodos de análisis. La combinación de ATR-FTIR para la determinación de ensuciantes orgánicos, XRD, IC para ensuciantes inorgánicos, ICP-OES/AAS para los principales elementos y trazas y SEM para la representación visual, puede proporcionar una evaluación global y caracterización fiable de los diferentes tipos de agentes ensuciantes y una mejor toma de decisiones para el control del ensuciamiento.
3. De los resultados encontrados en la autopsia de los elementos de membrana se ha demostrado que la capa de ensuciamiento consistía en partículas incrustadas en un matriz aparentemente amorfa que se distribuía de manera desigual en la superficie de la membrana con una mayor acumulación en las zonas valles.
4. Los agentes ensuciantes de naturaleza inorgánica identificadas por XRD consistió principalmente en hidrógeno aluminosilicatos, lo que sugiere una cantidad significativa de ensuciamiento coloidal en la membrana.
5. Mediante el ATR-FTIR se identificaron proteínas y polisacáridos como ensuciantes dominantes y son probablemente el resultado de un ensuciamiento biológico.
6. El análisis químico por ICP-OES, XRF, IC y SEM-EDX demostró que Si, Al, Cl, Ca, Na, Mg y K son con diferencia los componentes predominantes de los depósitos. Otros elementos traza de menor importancia son Ti, Zn, Fe, Cu, Cr, Mn y Ni.
7. La información obtenida a partir de la investigación de la sección transversal proporciona información detallada sobre la evolución de la deposición de los agentes ensuciantes, tal y como se refleja en las diferencias de composición analizada por SEM-EDX.
8. En los ensayos de ensuciamiento forzado con cada agente ensuciante de forma asilada se observó el comportamiento esperado, un incremento de la concentración de coloides en la corriente de alimentación suponía un aumento del ensuciamiento

sobre la membrana, en diferente grado, en función del tipo de agente ensuciante. En todos los casos la capacidad de ensuciamiento del alginato de sodio ha sido superior a la de la sílice coloidal bajo las mismas condiciones de operación.

9. El mecanismo de ensuciamiento por sílice coloidal se debe a la deposición del coloide y formación de una torta sobre la superficie de la membrana. El mecanismo ensuciamiento de la membrana por alginato de sodio se debe a la gelificación del alginato de sodio y formación de una capa de gel sobre la superficie de la membrana siguiendo el modelo de caja de huevo o “*egg-box*” como consecuencia de la presencia de iones calcio en la corriente de alimentación. En ambos casos se produce una pérdida de permeabilidad que se traduce en una reducción del rendimiento de la unidad.

10. La deposición de la sílice coloidal y el ensuciamiento sobre la superficie de la membrana está controlada principalmente por los siguientes mecanismos o fenómenos: (1) las interacciones coloide-coloide y coloide-membrana; (2) el incremento de la resistencia de ensuciamiento, R_f causada por formación de la torta sobre la superficie de la membrana; (3) la obstaculización de la retrodifusión de sales.

11. La deposición del alginato de sodio y el ensuciamiento sobre la superficie de la membrana está controlada principalmente por los siguientes mecanismos o fenómenos: (1) las interacciones coloide-iones divalentes (Ca^{+2}), coloide-coloide y coloide-membrana; (2) el incremento de la resistencia de ensuciamiento, R_f causada por formación de la capa de gel sobre la superficie de la membrana; (3) la obstaculización de la retrodifusión de sales.

12. En todos los ensayos de ensuciamiento combinado, Na-Alg – SiO_2 , se observó un efecto sinérgico como se demuestra por la elevada reducción del flujo de permeado en comparación con el efecto de la reducción del flujo de permeado con cada agente ensuciante de forma individual.

13. El ensuciamiento se intensifica cuando la concentración de alginato de sodio es igual o superior a la concentración de sílice coloidal, encontrándose un sinergismo exacerbado donde la reducción de flujo resulto ser mayor que la suma algebraica de la reducción de flujo causadas por los agentes ensuciantes de forma individual.

7.1. Conclusiones

14. Cuando la concentración de sílice es mayor que la concentración de alginato de sodio ocurre que la reducción de flujo de permeado es más severa cuando se combinan ambos agentes ensuciantes que cualquiera de los mecanismos de ensuciamiento individual. Esto se debe a que ambos mecanismos de ensuciamiento tienen lugar simultáneamente. Sin embargo, la reducción de flujo debido a esta combinación de ensuciamiento fue menor que la suma algebraica de las contribuciones individuales por lo que no se detectó un sinergismo exacerbado.

15. El comportamiento sinérgico observado en los ensayos de ensuciamiento combinado se atribuye a tres mecanismos o fenómenos que intervienen en el ensuciamiento de la membrana: (1) aumento de la resistencia de ensuciamiento debido a la formación de una capa de ensuciamiento mixta orgánica-inorgánica; (2) la obstaculización de la retrodifusión de sales causada por la interacción entre los coloides lo que se traduce en una rápida y más sustancial deposición sobre la superficie de la membrana; (3) las interacciones coloide-coloide debido a la posible adsorción del alginato de sodio sobre la sílice coloidal, la posible retención de las partículas de sílice en la torta de alginato de sodio o bien el alginato encapsula las partículas de sílice y las interacciones coloide-membrana aunque en menor medida debido al corto periodo de tiempo de los ensayos.

16. En las condiciones de operación impuestas y limpiezas químicas efectuadas el ensuciamiento coloidal por la sílice coloidal, el alginato de sodio y la combinación de ambos resulta ser reversible.

17. La medida del *MFI* da cierta información de la tendencia del ensuciamiento aunque no es representativa y válida para evaluar y caracterizar el ensuciamiento de membranas de OI. Sin embargo, la medida del potencial de ensuciamiento por medida del *MFI* resulta estar en consonancia con los efectos encontrados lo que permite comparar cualitativamente potencialidades de ensuciamiento.

18. Los resultados obtenidos con las soluciones ensayadas de SiO_2 y Na-Alg de forma aislada muestran que se obtienen valores significativos de k_f y k_f^* . Los valores obtenidos de los parámetros no muestran una relación lineal directa con la concentración pero si son sensibles al incremento de dicha concentración en diferente grado en función de la solución.

19. La discrepancia entre los potenciales de ensuciamiento medidos mediante k_f y k_f^* y la disminución de flujo real se identificó con respecto a la concentración del agente ensuciante y a la CEOP, dando lugar a una investigación más esencial de los mecanismos de ensuciamiento en los procesos de desalinización de agua de mar. Se ha observado que la medida del potencial de ensuciamiento mediante el parámetro modificado k_f^* da una información diferente y complementaria a la simple medida del decaimiento del flujo de permeado con respecto al tiempo.

20. La tendencia del ensuciamiento coloidal basado únicamente en el modelo de filtración por torta sobrestima el potencial de ensuciamiento, ya que no toda la disminución del flujo de permeado está asociado a la formación de la torta.

7.2. Líneas Futuras

En base a la experiencia adquirida y las conclusiones extraídas del presente estudio, se sugieren algunas recomendaciones que pueden llevarse a cabo para continuar desarrollando la investigación en el ámbito del ensuciamiento de las membranas de OI, así como la posibilidad de extender los resultados a investigaciones futuras como un intento por ampliar este trabajo.

1. La predicción del ensuciamiento en membranas de OI se podría efectuar con una variedad más amplia de agentes ensuciantes y con agua de mar real desde diferentes fuentes.
2. Extender los resultados a condiciones de operación de flujo contante.
3. Extensión de los estudios a otros tipos de membranas.
4. Realizar los ensayos en celdas de membrana plana para tener una multiplicidad de datos.

Las publicaciones y conferencias contribuidas directamente con esta tesis doctoral son:

Publicaciones

1. N. Melián-Martel, J.J. Sadhwani, S. Malamis, M. Ochsenkün-Petropolou. Structural and chemical characterization of long-term reverse osmosis membrane fouling in a full scale desalination plant. *Desalination* 305 (2012) 44 - 53.
2. N. Melián-Martel, J. Jaime Sadhwani, J.M. Veza. Evaluación del ensuciamiento coloidal inorgánico en membranas de ósmosis inversa. *Vector Plus* (2015). Asociado a un Proyecto de Investigación Innova Canarias 2020. (Pendiente de publicación)

Congresos

1. N. Melián-Martel, J. Jaime Sadhwani, J.M. Veza, S. Malamis, M. Ochsenkühn-Petropoulou. Chemical and structural characterization of reverse osmosis membrane fouling in a desalination plant". IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications. Chania, Creta (Grecia), 18-22 de septiembre de 2011. Tipo de presentación: Póster. Tipo de congreso: Internacional.
2. N. Melián-Martel; J. Jaime Sadhwani Alonso; J.M. Veza. Pilot-scale assessment of colloidal fouling in spiral wound reverse osmosis membranes for seawater desalination. Conference and exhibition on desalination for the environment clean water and energy. Chipre, 11-15 de mayo de 2014. Tipo de presentación: Póster. Tipo de congreso: Internacional.

Otras relacionadas

1. J. Jaime Sadhwani Alonso, Luis Álvarez Álvarez, Noemi Melián-Martel, Jaime Sadhwani Díaz. The Canary Islands and its passion for water desalination. *Desalination and Water Treatment* (2014). DOI: 10.1080/19443994.2014.939862.

2. N. Melián-Martel, J.J. Sadhwani, S. Ovidio Pérez Báez. Reuse and Management of Brine in Sustainable SWRO Desalination Plants. *Desalination and Water Treatment* 51 (2013) 560–566.
3. N. Melián-Martel, J.J. Sadhwani, S. Ovidio Pérez Báez. Saline waste disposal reuse for desalination plants for the chlor-alkali industry. *Desalination* 281 (2011) 35–41.
4. J. Jaime Sadhwani Alonso, Luis Álvarez Álvarez, N. Melián-Martel, Jaime Sadhwani Díaz. The Canary Islands and its passion for water desalination. Chipre, 11-15 de mayo de 2014. Tipo de presentación: Póster. Tipo de congreso: Internacional.
5. N. Melián-Martel, J.J. Sadhwani, S.O. Pérez Báez. Reuse and Management of Brine in sustainable SWRO desalination plants. Conference and exhibition on desalination for the environment clean water and energy. Barcelona, 23-26 de abril de 2012. Tipo de presentación: Oral. Tipo de congreso: Internacional.

Referencias

1. L. Song, K.L. Chen, S.L. Ong, W.J. Ng. A new normalization method for determination of colloidal fouling potential in membrane process. *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 426-433.
2. R.F. Service. Desalination freshens up. *Science* 313 (2006) 1088-1090.
3. L.F. Greenlee, D.F. Lawler, B.D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research* 43 (2009) 2137-2348.
4. J.J. Sadhwani Alonso, L. Álvarez Álvarez, N. Melián-Martel, J. Sadhwani Díaz. The Canary Islands and its passion for water desalination. *Desalination and Water Treatment* (2014) 1-11. DOI:10.1080/19443994.2014.939862.
5. K. Peng Lee, T.C. Arnot, D. Mattia. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science* 370 (2011) 1-22.
6. C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216 (2007) 1-76.
7. V. Jacquement, G. Gaval, S. Rosenberger, B. Lesjean, J.C. Schrotter. Towards a better characterization and understanding of membrane fouling in water treatment. *Desalination* 178 (2004) 13-20.
8. S.S. Sablani, M.F.A. Goosen, R. Al-Belushi, M. Wilf. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination* 141 (2011) 269-289.
9. E. Gwon, M. Yu, H. Oh, Y. Ylee. Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater. *Water Research* 37 (2003) 2989–2997.
10. A. Koltuniewicz, A. Noworyta. Dynamic Properties of Ultrafiltration Systems in Light of the Surface Renewal Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1771-1779.
11. F. Maskan, D.E. Wiley, D.J. Clements, L.P.M. Johnston. Optimal design of reverse osmosis module networks. *AIChE Journal* 46 (2000) 946-954.
12. J.J. Sadhwani, J.J. Veza. Cleaning test for seawater reverse osmosis membranes. *Desalination* 139 (2001) 177-182.

13. S. Lee, J. Cho, M. Elimelech. Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes. *Desalination* 160 (2004) 1-12.
14. W.S. Ang, S. Lee, M. Elimelech. Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 272 (2006) 198-210.
15. K.L. Chen, L. Song, S.L. Ong, W.J. Ng. The development of membrane fouling in full-scale RO processes. *Journal of Membrane Science* 232 (2004) 63-72.
16. S. Lee, M. Elimelech. Relating Organic Fouling of Reverse Osmosis Membranes to Intermolecular Adhesion Forces. *Environ. Sci. Technol* 40 (3) (2006) 980-987.
17. H. Ma, L.F. Hakim, C.N. Bowman, R.H. Davis. Factors affecting membrane fouling reduction by surface modification and backpulsing. *Journal Membrane Science* 189 (2001) 255-270.
18. C.J. Gabelich, T.I.Y. Bradley, M. Coffey, I.H. "Mel" Suffet. Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance. *Desalination* 150 (2002) 15-30.
19. K.G. Tay, L. Song. A more effective method for fouling characterization in a full-scale reverse osmosis process. *Desalination* 177 (2005) 95-107.
20. K. Kosutic, B. Kunst. RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations. *Desalination* 150 (2002) 113-120.
21. T. Tran, B. Bolto, S. Gray, H. Manh, E. Ostarcevic. An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant. *Water Research* 41 (2007) 3915-3923.
22. M. Barger, R.P. Carnaban. Fouling prediction in reverse osmosis process. *Desalination* 83 (1991) 3-33.
23. E.M.V. Hoek, J. Allred, T. Knoel, B. Jeong. Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes. *Journal of Membrane Science* 314 (2008) 33-49.
24. H.Y. Ng, M. Elimelech. Influence of colloidal fouling on rejection of trace organic contaminants by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* 244 (2004) 216- 226.
25. J.S. Vrouwenvelder, J.W.N.M. Kappelho, S.G.J. Heijman, J.C. Schippers, D. van der Kooij. Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water. *Desalination* 157 (2003) 361-365.
26. J.M. Veza, M. Ortiz, J.J. Sadhwani, J.E. González, J.F. Santana. Measurement of biofouling in seawater: some practical tests. *Desalination* 220 (2008) 326-334.

27. A.G.I. Dalvi, R. Al-Rasheed, M.A. Javeed. Studies on organic foulants in the seawater feed of reverse osmosis plants of SWCC. *Desalination* 132 (2000) 217-232.
28. L. Dudley, F. del Vigo Pisano, M. Fazel. Optimising membrane Performance-practical experiences. *Membrane Technology* 2000 (2000) 5-8.
29. S.S. Madaeni, T. Mohamamdi, M.K. Moghadam. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination* 134 (2001) 77-82.
30. W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996). *Journal of Membrane Science* 120 (1996) 149-159.
31. T. Mohammadi, M. K. Moghadam, S.S. Madaeni. Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during reverse osmosis of seawater. *Desalination* 151 (2002) 239-245.
32. L. Song. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. *Journal of Membrane Science* 139 (1998) 183-200.
33. A. Al-Amoudi, R.W. Lovitt. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science* 303 (2007) 4-28.
34. M. Ponti, S. Rapenne, A.Thekkedath, J. Duchesne, V. Jacquemet, J. Leparc, H. Suty. Tools for membrane autopsies and antifouling strategies in seawater feeds: a review. *Desalination* 181 (2005) 75-90.
35. N. Hilal, O.O. Ogunbiyi, N.J. Mile, R. Nigmaullin. Methods Employed for Control of Fouling in MF and UF Membranes: A Comprehensive Review. *Separation Science and Technology* 40 (2005) 1957-2005.
36. H. Huiting, J.W.N.M. Kappelhof, Th.G.J. Bosklopper. Operation of NF/RO plants: from reactive to proactive. *Desalination* 139 (2001) 183-189.
37. H-C. Flemming. Reverse osmosis membrane fouling. *Experimental Thermal and Fluid Science* 14 (1997) 381-391.
38. H-C. Flemming. Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures. *Appl Microbiol Biotechnol* 59 (2002) 629-640.
39. S.S. Mitra, A.J. Thomas, G. T. Gang. Evaluation and characterization of seawater RO membrane fouling. *Desalination* 2009 (247) 94-107.
40. S. Shirazi, C. Lin, D. Chen. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes-A critical review. *Desalination* 250 (2010) 236-248.

41. S.P. Chesters, N. Pena, S. Gallego, M. Fazel, M.W. Armstrong, F. del Vigo. Results from 99 seawater RO membrane autopsies. IDA World Congress, Perth, Western Australia, September 2011.
42. H. Liu, H.H.P. Fang. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges. *Journal of Biotechnology* 95 (2002) 249 - 256.
43. J.S. Vrouwenvelder, D. van der Kooij. Diagnosis of fouling problems of NF and RO membrane installations by a quick scan. *Desalination* 153 (2002) 121-124.
44. M.G. Khedr. Membrane fouling problems in reverse osmosis desalination applications. *Desalination & Water Reuse* 10 (2000) 8-17.
45. N. Peña, S. Gallego, F. del Vigo, S.P. Chesters. Evaluating impact of fouling on reverse osmosis membranes performance. *Desalination and Water Treatment* 51 (2013) 958–968.
46. A.I. Schäfer, N. Andritsos, A.J. Karabelas, E.M.V. Hoek, R. Schneider, M. Nyström. Fouling in Nanofiltration-Principles and Applications. Elsevier Chapter 20 (2004) 169-239.
47. M.F.A. Goosen, S.S. Sablani, H. Al-Hinai, S. Al-Obeidani, R. Al-Belushi, D. Jackson. Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes: A Critical Review. *Separation Science and Technology* 39 (10) (2004) 2261-2297.
48. M.C. Cheryan (1986). *Ultrafiltration Handbook*. Pennsylvania, EE.UU: Lancaster.
49. M. Bartlett, M.R. Bird, J.A. Howell. An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model. *Journal of Membrane Science* 105 (1995) 147-157.
50. P.S. Cartwright. Causas y Curas para el Ensuciamiento de Membranas. *Agua Latinoamérica* (2004) 10-12.
51. Q. Li, M. Elimelech. Synergistic effects in combined fouling of a loose nanofiltration membrane by colloidal materials and natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 72-82.
52. A.E. Contreras, A. Kim, Q. Li. Combined fouling of nanofiltration membranes: Mechanisms and effect of organic matter. *Journal of Membrane Science* 327 (2009) 87-95.
53. E.M.V. Hoek, M. Elimelech. Cake-Enhanced Concentration Polarization: A New Fouling Mechanism for Salt-Rejecting Membranes. *Environmental Science Technology* 37 (2003) 5581-5588.
54. S. Lee, J. Cho, M. Elimelech. Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science* 262 (2005) 27–41.

55. R. Sheikholeslami. Composite Fouling - Inorganic and Biological: A Review. *Environmental Progress* 18 (1999) 113-122.
56. C. Jarusutthirak, S. Mattaraj, R. Jiratananon. Influence of inorganic scalants and natural organic matter on nanofiltration membrane fouling. *Journal of Membrane Science* 287 (2007) 138–145.
57. D. Vogel, A. Simon, A.A. Alturki, B. Bilitewski, W.E. Price, L.D. Nghiem. Effects of fouling and scaling on the retention of trace organic contaminants by a nanofiltration membrane: The role of cake-enhanced concentration polarization. *Separation and Purification Technology* 73 (2010) 256–263.
58. P. Sahachaiyunta, T. Koo, R. Sheikholeslami. Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membranes. *Desalination* 144 (2002) 373-378.
59. Hydranautics (2011). Technical Service Bulletin TSB107.20. Foulants and Cleaning Procedures for composite polyamide RO Membrane Elements (ESPA, ESNA, CPA, LFC, NANO and SWC). Consultada el 10 junio de 2014, en <http://www.membranes.com/docs/tsb/tsb107.pdf>.
60. Water Treatment Guide (2007). Technical Data Base for Water Treatment Industry. Consultada el 10 junio de 2014, en http://www.watertreatmentguide.com/membrane_foulant_identification.htm.
61. B. Tansel, W.Y. Bao, I.N. Tansel. Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model. *Desalination* 129 (2000) 7-14.
62. R. Bai, H.F. Leow. Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters. *Separation and Purification Technology* 29 (2002) 189–198.
63. R.J. Wakeman, C.J. Williams. Additional techniques to improve microfiltration. *Separation and Purification Technology* 26 (2002) 3-18.
64. J. Nygaard. Mechanisms of Internal, Irreversible Fouling of RO and NF Membranes. UCLA Los Angeles (2006).
65. M. Mulder (1991). Basic principles of membrane technology. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers
66. P.C. Carman. Fundamental principles of industrial filtration - A critical review of present knowledge. *Inst. Chem. Eng. Trans.* 16 (1938) 168-188.
67. W. R. Bowen, F. Jenner. Theoretical Descriptions of Membrane Filtration of Colloids and Fine Particles - An Assessment and Review. *Adv. Colloid Interf. Sci* 56 (1995) 141-200.

68. S. Gutiérrez Ruiz (2011). Desalación de agua de mar mediante ósmosis inversa. Estudios de los mecanismos de ensuciamiento y limpieza de las membranas. Tesis Doctoral. Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Cádiz.
69. S. Coker, P. Sehn. Four years field experience with fouling resistant reverse. *Desalination* 132 (2000) 211-215.
70. A.L. Lim, R. Bai. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *Journal of Membrane Science* 216 (2003) 279-290.
71. M. Al-Ahmad, F.A.A. Aleem, A. Muriti. Biofouling in RO membrane system Part I: Fundamentals and control. *Desalination* 132 (2000) 173-179.
72. J.S. Baker, L.Y. Ducley. Biofouling in membrane systems - A review. *Desalination* 118 (1998) 81-90.
73. H. Ivnitsky, I. Katz, D. Minz, E. Shimoni, Y. Chen, J. Tarchitzky, R. Semiat, C.G. Dosoretz. Characterization of membrane biofouling in nanofiltration processes of wastewater treatment. *Desalination* 185 (2005) 255-268.
74. Z. Lewandowski, H. Beyenal. Biofilms: their structure, activity, and effect on membrane filtration. *Water Science & Technology* 51 (2005) 181-192.
75. J. Lee, J-Y.Jung, S. Kim, I. S. Chang, S.S. Mitra, I.S. Kim. Selection of the most problematic biofoulant in fouled RO membrane and the seawater intake to develop biosensors for membrane biofouling. *Desalination* 247 (2009) 125–136.
76. J.S. Vrouwenvelder, S.A. Manolarakisa, J.P. van der Hoek, J.M.C. van Agtmaal, H.D.M. Prummel, J.C. Kruithof, M.C.M. van Loosdrecht. Quantitative biofouling diagnosis in full scale nanofiltration and reverse osmosis installations. *Water Research* 42 (2008) 4856 – 4868.
77. H. Beyenal, Z. Lewandowski, G. Harkin. Quantifying Biofilm Structure: Facts and Fiction. *The Journal of Bioadhesion and Biofilm* 20 (2004) 1-23.
78. H.S. Vrouwenvelder, J.A.M. van Paassen, H.C. Folmer, J.A.M.H. Hofman, N. M. Nederlof, D. van der Kooij. Biofouling of membranes for drinking water production. *Desalination* 118 (1998) 157-166.
79. M. O. Saeed, A.T. Jamaluddin, I.A. Tisan, D.A. Lawrence, M.M. Al-Amri, K. Chida. Biofouling in a seawater reverse osmosis plant on the Red Sea coast, Saudi Arabia. *Desalination* 128 (2000) 177-190.
80. L.Y. Dudley, E.G. Darton. Pretreatment procedures to control biogrowth and scale formation in membrane systems. *Desalination* 110 (1997) 11-20.

81. N. Fujiwara, H. Matsuyama. Elimination of biological fouling in seawater reverse osmosis desalination plants. *Desalination* 227 (2008) 295-305.
82. S.A. Creber, J.S. Vrouwenvelder, M.C.M. van Loosdrecht, M.L. Johns. Chemical cleaning of biofouling in reverse osmosis membranes evaluated using magnetic resonance imaging. *Journal of Membrane Science* 362 (2010) 202-210.
83. A. Subramani, E.M.V. Hoek. Biofilm formation, cleaning, re-formation on polyamide composite membranes. *Desalination* 257 (2010) 73-79.
84. J.S. Vrouwenvelder, S.A. Manolarakis, H.R. Veenendaal, D. van der Kooij. Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes. *Desalination* 132 (2000) 1-10.
85. F. Reverberi, A. Gorenflo. Three year operational experience of a spiral-wound SWRO system with a high fouling potential feed water. *Desalination* 203 (2007) 100-106.
86. S. Kim, S. Lee, S. Hong, Y. Oh, M. Seoul, J. Kweon, T. Kim. Biofouling of reverse osmosis membranes: Microbial quorum sensing and fouling propensity. *Desalination* 247 (2009) 303-315.
87. R.P. Camahan, L. Bolin, W. Suratt. Biofouling of PVD-1 reverse osmosis elements in the water treatment plant of the City of Dunedin, Florida. *Desalination* 102 (1995) 235-244.
88. F.A. Abd El Aleem, K.A. Al-Sugair, M.I. Alahmad. Biofouling problems in membrane processes for water desalination and reuse in Saudi Arabia. *International Biodeterioration & Biodegradation* 41 (1998) 19-23.
89. H-C. Flemming, G. Schaule, T. Griebe, J. Schmitt, A. Tamachkierowa. Biofouling-the Achilles heel of membrane processes. *Desalination* 113 (1997) 215-225.
90. CBE: The Center for Biofilm Engineering. A friendly guide to biofilm basics & the CBE. University of Montana. Consultada el 15 junio de 2014 en <https://www.biofilm.montana.edu/>.
91. W.G. Charaklis. Fouling Biofilm Development: A Process Analysis. *Biotechnology and Bioengineering* 23 (1981) 1923-1960.
92. L.F. Melo, T.R. Bott. Biofouling in Water Systems. *Experimental Thermal Science* 14 (1997) 375-381.
93. P.H. Dreeszen (2003). The key to understanding and controlling bacterial growth in Automated Drinking Water Systems. Edstrom Industries, Inc. Consultada el 15 junio de 2014 en http://www.edstrom.com/DocLib/4230-DS3100_CompleteBiofilm.pdf.
94. A. Subramani, E.M.V. Hoek. Direct observation of initial microbial deposition onto reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 111-125.

95. H.F. Ridway, A. Kelly, C. Justice, B.H. Olson. Microbial Fouling of Reverse-Osmosis Membranes Used in Advanced Wastewater Treatment Technology: Chemical, Bacteriological, and Ultrastructural Analyses. *Applied and Environmental Microbiology* 45 (1983) 1066-1084.
96. D.E. Potts, R.C. Ahlert, S.S. Wang. A critical review of fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination* 36 (1981) 235-264.
97. R. Sheikholeslami, S. Tan. Effects of water quality on silica fouling of desalination plants. *Desalination* 126 (1999) 267-280.
98. H-J. Oh, Y-K. Choung, S. Lee, J-S. Choi, T-M. Hwang, J.H. Kim. Scale formation in reverse osmosis desalination: model development. *Desalination* 238 (2009) 333-346.
99. J.A. Redondo, I. Lomax. Y2K generation FILMTEC RO membranes combined with new pretreatment techniques to treat raw water with high fouling potential: summary of experience. *Desalination* 136 (2001) 287-306.
100. A. Casado Sola, A. Letona Cabriada. Presente y futuro de los pretratamientos evolución de uno de los retos clave en las grandes desaladoras. *Ingeniería y Territorio* 72 (2005) 82-85.
101. S. Lee, C-H. Lee. Effect of operating conditions on CaSO_4 scale formation mechanism in nanofiltration water softening. *Water Research* 34 (2000) 3854–3866. .
102. G. Greenberg, D. Hasson, R. Semiat. Limits of RO recovery imposed by calcium phosphate precipitation. *Desalination* 183 (2005) 273–288.
103. D. Hasson, A. Drak, R. Semiat. Induction times induced in an RO system by antiscalants delaying CaSO_4 precipitation. *Desalination* 157 (2003) 193-207.
104. K.D. Demadis, E. Neofotistou, E. Mavredaki, M.Tsiknakis, E-M. Sarigiannidou, S.D. Katarachia. Inorganic foulants in membrane systems: chemical control strategies and the contribution of "green chemistry". *Desalination* 179 (2005) 281-295.
105. Ch. Tzotzia, T. Pahiadakib, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, N. Andritsosa. A study of CaCO_3 scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes. *Journal of Membrane Science* 296 (2007) 171–184.
106. D. Lisitsin, Q. Yang, D. Hasson, R.Semiat. Inhibition of CaCO_3 scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions. *Desalination* 186 (2005) 311–318.
107. P.A.C. Bonné, J.A.M.H. Hofman, J.P. van der Hoek. Scaling control of RO membranes and direct treatment of surface water. *Desalination* 132 (2000) 109-119.
108. D.I. Kim, J.H. Kweon, S. Lee, Y.H. Choi. Evaluation of various pretreatment for particle and inorganic fouling control on performance of SWRO. *Desalination* 247 (2009) 137–147.

109. S.F.E. Boerlage, M.D. Kennedy, G.J. Witkamp, J.C. van der Hoek, J.C. Schippers. BaSO₄ solubility prediction in reverse osmosis membrane systems. *Journal of Membrane Science* 159 (1999) 47-59.
110. S. Lee, J. Kim, C-H. Lee. Analysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules. *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 63-74.
111. R. Slovak. ¿Cuánto tiempo deben durar mis membranas de OI? Una pregunta teórica. Parte 1. *Agua Latinoamérica* (2001) 22-26.
112. D. Hasson, R. Semiat. State of the art of scale control in saline and wastewater desalination. IDS-Water. Citado el 5 julio de 2012 en http://www.idswater.com/common/paper/paper_11/state%20of%20the%20art%20of%20scale%20control%20in%20saline%20and%20wastewater%20desalination.htm.
113. A.G. Pervov. Scale formation prognosis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis system operation. *Desalination* 83 (1991) 77-118.
114. J. Gilron, D. Hasson. Calcium sulphate fouling of reverse osmosis membranes: Flux decline mechanism. *Chemical Engineer Science* 42 (1987) 2351-2360.
115. M. Nyström, K. Ruohomäki, L. Kaipia. Humic acid as a fouling agent in filtration. *Desalination* 106 (1996) 79-87.
116. J.A. Redondo, I. Lomax. Experiences with the pretreatment of raw water with high fouling potential for reverse osmosis plant using FILMTEC membranes. *Desalination* 110 (1997) 167-182.
117. A.S. Al-Amoudi, A.M. Farooque. Performance, restoration and autopsy of NF membranes used in seawater pretreatment. *Desalination* 178 (2005) 261-271.
118. A.R. Roudman, F.A. DiGiano. Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling. *Journal of Membrane Science* 175 (2000) 61-73.
119. B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele. Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds. *Sep. Purif. Technol.* 29 (2002) 23-31.
120. M. Elimelech, X. Zhu, A.E. Childress, S. Hong. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 127 (1997) 101-109.
121. A.E. Childress, S.S. Deshmukh, Effect of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes. *Desalination* (1998) 167-174.

122. M. Abdel-Jawad, S. Ebrahim, F. Al-Atram, S. Al-Shammari. Pretreatment of the municipal wastewater feed for reverse osmosis plants. *Desalination* 109 (1997) 211-223.
123. A.E. Childress, M. Elimelech. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 119 (1996) 253-268.
124. M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. *Desalination* 95 (1994) 269-286.
125. C. Bellona, J. E. Drewesa, P. Xua, G. Amy. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research* 38 (2004) 2795-2809.
126. I.I. Roux, H.M. Krieg, C.A. Yeates, J.C. Breytenbach. Use of chitosan as an antifouling agent in a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 248 (2005) 127-136.
127. A.I. Schäfel, M. Mastrup, R.L. Jensen. Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. *Desalination* 147 (2002) 243-250.
128. M. Kabsch-Korbutowicz, K. Majewska-Nowak, T. Winnicki. Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts. *Desalination* 126 (1999) 179-185.
129. J.M. Quiroga Alonso, J.A. López Ramírez, M. Hassani Zerrouk. Ensuciamiento de membranas de ósmosis inversa por coloides. Estudio de la interacción entre la superficie de las membranas las partículas. *Tecnología del agua* 305 (2009) 31-41.
130. S.G. Yiantsios, D. Sioutopoulos, A.J. Karabelas. Colloidal fouling of RO membranes: an overview of key issues and efforts to develop improved prediction techniques. *Desalination* 183 (2005) 257-272.
131. X. Zhu, M. Elimelech. Colloidal Fouling of Reverse Osmosis Membranes: Measurements and Fouling. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3654-3662.
132. R.Y. Ning. Reverse osmosis process chemistry relevant to the Gulf. *Desalination* 123 (1999) 157-164.
133. K-J. Hwang, H-C. Liu, W-M. Lu. Local properties of cake in cross-flow microfiltration of submicron particles. *Journal of Membrane Science* 138 (1998) 181-192.
134. Y. Lee, M.M. Clark. Modeling of flux decline during crossflow ultrafiltration of colloidal suspensions. *Journal of Membrane Science* 149 (1998) 181- 202.
135. V.V. Tarabara, I. Koyuncu, M.R. Wiesner. Effect of hydrodynamics and solution ionic strength on permeate flux in cross-flow filtration: direct experimental observation of filter cake cross-sections. *Journal of Membrane Science* 241 (2004) 65-78.

136. P. Harmant, P. Aimar. Coagulation of colloids in a boundary layer during cross-flow filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138 (1998) 217–230.
137. D.C. Sioutopoulos, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas. Relation between fouling characteristics of RO and UF membranes in experiments with colloidal organic and inorganic species. *Journal of Membrane Science* 350 (2010) 62–82.
138. B.V. Derjaguin, L.O. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic solutions and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochimica URSS* (1941) 14:633–62.
139. E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Amsterdam: Elsevier.
140. C.Y. Tang, T.H. Chong, A.G. Fane. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 164 (2011) 126-143.
141. R.W Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science* 100 (1995) 259-272.
142. T.H. Chong, A.G. Fane. Implications of critical flux and cake enhanced osmotic pressure (CEOP) on colloidal fouling in reverse osmosis: modeling approach. *Desalination and Water Treatment* 8 (2009) 68–90.
143. L.N. Sim, Y. Ye, Vicki Chen, A. G. Fane. Investigations of the coupled effect of cake-enhanced osmotic pressure and colloidal fouling in RO using crossflow sampler-modified fouling index ultrafiltration. *Desalination* 273 (2011) 184–196.
144. M. Karime, S. Bouguecha, B. Hamrouni. RO membrane autopsy of Zarzis brackish water desalination plant. *Desalination* 220 (2008) 258–266.
145. F.H. Butt, F. Rahman. U. Baduruthamal. Characterization of foulants by autopsy of RO desalination membranes. *Desalination* 114 (1997) 51-64.
146. G. Schaule, S. Rapenne, M. Strathmann, S. Grobe, C. Robert, V. Jacquemet. Autopsy of RO desalination membranes Part 1. Microbial characterization of foulants. *Desalination and Water Treatment* 9 (2009) 66-72.
147. F.H. Butt, F. Rahman, U. Baduruthamal. Hollow fine fiber vs. spiral-wound reverse osmosis desalination membranes Part 2: Membrane autopsy. *Desalination* 109 (1997) 83-94.
148. F.H. Butt, F. Rahman, U. Baduruthamal. Identification of scale deposits through membrane autopsy. *Desalination* 101 (1995) 219-230.

149. M. Pontié, A. Thekkedath, K. Kecili, H. Habarou, H. Suty, J.P. Croué. Membrane autopsy as a sustainable management of fouling phenomena occurring in MF, UF and NF processes. *Desalination* 204 (2007) 155-169.
150. F. del Vigo, S. Gallego, J. Sepúlveda. Soluciones al Ensuciamiento de Membranas en Instalaciones de Ósmosis Inversa. *Agua Latinoamérica* 6 (2006) 6-11.
151. ASTM (1995). Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water D4189-4195. USA: ASTM International.
152. J.C. Schippers, J. Verdouw. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. *Desalination* 32 (1980) 137-148.
153. S.F.E. Boerlage, M. Kennedy, M.P. Aniye, J.C. Schippers. Applications of the MFI-UF to measure and predict particulate fouling in RO systems. *Journal of Membrane Science* 220 (2003) 97-116.
154. S.G Yiantsios, A.J. Karabelas. An assessment of the Silt Density Index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles. *Desalination* 151 (2002) 229-238.
155. A. Casañas González, J. Sanz Campurubí, Taberna, E. Gallego; Guerrero, L. Díaz; Ortega, J.M. Predicción del ensuciamiento coloidal en sistemas de ósmosis y nanofiltración. Aplicación de índice de atascamiento modificado (MFI). *Tecnología del agua* 257 (2005) 54-60.
156. S.F.E. Boerlage. Understanding the SDI and modified fouling indices (MFI_{0,45} and MFI_{UF}). Proceedings of IDA World congress MP07-1436, Maspalomas, Spain, 2007.
157. S.F.E. Boerlage, M.D. Kennedy, M.R. Dickson, D.E.Y. El-Hodali, J.C. Schippers. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterization, filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science* 2002 (197) 1-21.
158. C. Hoon Koo, A. Wahab Mohammad, F. Suja', M. Zainal Meor Talib. Review of the effect of selected physicochemical factors on membrane fouling propensity based on fouling indices. *Desalination* 287 (2012) 167-177.
159. C. Hoon Koo, A. Wahab Mohammad, F. Suja', M.Z. Meor Talib. Use and Development of Fouling Index in Predicting Membrane Fouling Separation & Purification Reviews 42 (2013) 296-339.
160. S.F.E. Boerlage, M. Kennedy, Z. Tarawneh, R. De Faber, J.C. Schippers. Development of the MFI-UF in constant flux filtration. *Desalination* 161 (2004) 103-113.

161. S. Khirani, R. Ben Aim, M.H. Manero. Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI). *Desalination* 191 (2006) 1–7.
162. L.N. Sim, Y. Ye, V. Chen, A.G. Fane. Crossflow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS- MFI_{UF}) - An alternative Fouling Index. *Journal of Membrane Science* 360 (2010) 174-184.
163. S. Chellam, M.R. Wiesner. Evaluation of crossflow filtration models based on shear-induced diffusion and particle adhesion: complications induced by feed suspension polydispersivity. *Journal of Membrane Science* 138 (1998) 83–97.
164. S.S. Adham, A.G. Fane (2008). Crossflow Sampler Fouling Index, National Water Research Institute, California, USA. Citado el 1 de septiembre de 2015 en <http://www.nwri-usa.org/pdfs/2008%20Cross%20Flow%20Sampler%20Fouling%20Index%20Report.pdf>.
165. M.A. Javeed, K. Chinu, H.K. Shon, S. Vigneswaran. Effect of pre-treatment on fouling propensity of feed as depicted by the modified fouling index (MFI) and crossflow sampler-modified fouling index (CFS-MFI). *Desalination* 238 (2009) 98–108.
166. J. Choi, T. Hwang, S. Lee, S. Hong. A systematic approach to determine the fouling index for a RO/NF membrane process. *Desalination* 238 (2009) 117–127.
167. S.F.E. Boerlage, M.D. Kennedy, P.A.C. Bonne, G. Galjaard, J.C. Schippers. Prediction of flux decline in membrane systems due to particulate fouling. *Desalination* 113 (1997) 231–233.
168. L.N. Sim, Y. Ye, V. Chen, A.G. Fane. Comparison of MFI-UF constant pressure, MFI-UF constant flux and Crossflow Sampler-Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFI-_{UF}). *Water Res.* 45 (2011) 1639–1650.
169. H. R. Rabie, C&S Pierre, N. Adams. A method for assessing membrane fouling in pilot and full-scale systems. *Desalination* 141 (2001) 237-243.
170. D.C. Siotopoulos, 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 (2012) 34-36.
171. Y. Zhao; L. Song, S.L. Ong. Fouling behavior and foulant characteristics of reverse osmosis membranes for treated secondary effluent reclamation. *Journal of Membrane Science* 349 (2010) 65–74.
172. L. Song, K.G Tay. Advanced Membrane Fouling Characterization in Full-Scale Reverse Osmosis Processes. *Handbook of Environmental Engineering. Volumen 13: Membrane and Desalination Technologies* (2011).

173. Jinámar Desalination Plant (Gran Canaria, Telde), Chemical analysis of the sea water, comunicación personal.
174. Dow Water & Process Solutions, Consultada el 15 de septiembre de 2015, en <http://www.dowwaterandprocess.com>.
175. Dow Water & Process Solutions. Dow Filmtec Seawater RO Elements for Marine Systems. Form No. 609-00377-0811.
176. Dow Water & Process Solutions. Tech Manual Expert. System Design: Membrane System Design Guidelines for Commercial Elements. Form No. 609-02054-0812.
177. Dow Water & Process Solutions. Rosa System Design Software, consultada el 15 de enero de 2015, www.dowwaterandprocess.com/en/resources/osa_system_design_software.
178. Dow Water & Process Solutions. Water Chemistry and Pretreatment: Biological Fouling Prevention. Chloritration/Dechlorination. Form No. 609-02034-1004 .
179. G. Sing, L. Song. Impact of feed water acidification with weak and strong acids on colloidal silica fouling in ultrafiltration membrane processes. *Water Research* 42 (200) 707-713.
180. J.J. Sadhwani Alonso (1999). Estudio de sistemas de limpieza en membranas de osmosis inversa. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería de Procesos. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- 181., Dow Water & Process Solutions. Tech Manual Expert. Filmtec Membranes. system Operation: Record Keeping. Plant Performance. Form No. 609-02084-0905.
182. E.M.V. Hoek, A.S. Kim, M. Elimelech. Influence of crossflow membrane filter geometry and shear rate on colloidal foulant in reverse osmosis and nanofiltration separations. *Environmental Engineering Science* 19 (2002) 357-372.
183. W.F. de Roever, I.H. Huisman. Microscopy as a tool for analysis of membrane failure and fouling. *Desalination* 207 (2007) 35-44.
184. M. Gimmelshtein, R. Semiat. Investigation of flow next to membrane walls. *Journal of Membrane Science* 64 (2005) 137-150.
185. A.S. Patil, M. Medhi, N.V. Sadavarte, P.P. Wadgaonkar, N.N. Maldar. Synthesis and characterization of novel aromatic-aliphatic polyamides from bis-[(4aminobenzyl)-4-benzamide] ether. *Materials Science and Engineering: B* 168 (2010) 111-116.
186. W. Lee, C.H. Ahn, S. Hong, S. Kim, S. Leed, Y. Baeka, J. Yoon. Evaluation of surface properties of reverse osmosis membranes on the initial biofouling stages under no filtration condition. *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 112-122.

187. C.J. Gabelich, K.P. Ishida, F.W. Gerringer, R. Evangelista, M. Kalyan, I.H.M. Suffet. Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance. *Desalination* 190 (2006) 147–160.
188. S. Belfer, Y. Purinson, O. Kedem. Surface modification of commercial polyamide reverse osmosis membranes by radical grafting: an ATR-FTIR study. *Acta polymerica* 49 (1998) 574–582.
189. A. Pihlajamäki, P. Väisänen, M. Nyström. Characterization of clean and fouled polymeric ultrafiltration membranes by Fourier transform IR spectroscopy-attenuated total reflection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138 (1998) 323–333.
190. C.Y. Tang, Y.N. Known, J.O. Leckie. Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—a comprehensive characterization of physicochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurement. *Journal of Membrane Science* 287 (2007) 146–156.
191. H.L. Yang, C. Huang, J.R. Pan. Characteristics of RO foulants in a brackish water desalination plant. *Desalination* 220 (2008) 353–358.
192. J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino, Y. Yoon. Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes, and foulants characterization. *Desalination* 188 (1998) 101–108.
193. A. Drews, C.H. Lee, M. Kraume. Membrane fouling—a review on the role of EPS. *Desalination* 200 (2006) 186–188.
194. K. Mohamed, D. Bouguecha, B. Hamrouni. RO membrane autopsy of Zarzis brackish water desalination plant. *Desalination* 220 (2008) 258–266.
195. M. Herzberg, M. Elimelech. Biofouling of reverse osmosis membranes: role of biofilm-enhanced osmotic pressure. *Journal of Membrane Science* 295 (2007) 11–20.
196. Dow Water & Process Solutions Tech Manual Expert: Handling and Preservation. The Dow Chemical Company. Form No. 609-00299-0703.
197. K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential. *Journal of Membrane Science* 370 (2011) 1–22.
198. C.Y. Tang, Y.N. Known, J.O. Leckie. Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. *Desalination* 242 (2009) 149–167.

199. F.A. Pacheco, I. Pinnau, M. Reinhard, J.O. Leckie. Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques. *Journal of Membrane Science* 358 (2010) 51–59.
200. J.P. Leger, L.C. Hawker. The composition and structure of reverse osmosis. Foulant deposits formed from rand water. Board water: a preliminary investigation. *Desalination* 61 (1987) 137–158.
201. S.P. Chesters. Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling. *Desalination* 238 (2009) 22–29.
202. M.M. Clark, P. Lucas. Diffusion and partitioning of humic acid in a porous ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 143 (1–2) (1998) 13–25.
203. W. Yuan, A.L. Zydney. Humic acid fouling during ultrafiltration. *Environ. Sci. Technol.* 34 (23) (2000) 5043–5050.
204. G. Fernández-Álvarez, G. Garralón, F. Plaza, A. Garralón, J. Pérez, M.A. Gómez. Autopsy of SWRO membranes from desalination plant in Ceuta after 8 years in operation. *Desalination* 263 (2010) 264–270.
205. D.C. Sioutopoulos, A.J. Karabelas, S.G. Yiantsios. Organic fouling of RO membranes: investigating the correlation of RO and UF fouling resistances for a predictive purposes. *Desalination* 261 (2010) 272-283.
206. A.J. Karabelas, D.C. Sioutopoulos. Toward improvement of methods for predicting fouling of desalination membranes — The effect of permeate flux on specific fouling resistance. *Desalination* 343 (2014) 97–105.
207. L. Song, J.Y. Hu, S.L. Ong, W.J. Ng, M. Elimelech, M. Wilf. Performance limitation of the full-scale reverse osmosis process. *Desalination* 214 (2003) 239-244.
208. S. Paria, K. C. Khilar. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. *Advances in Colloid and Interface Science* 110 (2004) 75– 95.
209. E. Brauns, E.V. Hoof, B. Molenberghs, C. Dotremont, W.Doyen, R. Leysen. A new method of measuring and presenting the membrane fouling potential. *Desalination* 150 (2002) 31-43.
210. D.C. Sioutopoulos, T.B. Goudoulas, E.G. Kastrinakis; S.G. Nychas, A.J. Karabelas. Rheological and permeability characteristics of alginate fouling layers developing on reverse osmosis membranes during desalination. *Journal of Membrane Science* 434 (2013) 74–84.
211. G. Gran, E. Morris, D. Rees, P. Smith, D. Thom. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters* 32 (1973) 195-198.

212. W.S. Ang, A. Tiraferri, K.L. Chen, M. Elimelech. Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent. *Journal of Membrane Science* 376 (2011) 196-206.
213. W.S. Ang, M. Elimelech. Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: implications for wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science* 296 (2007) 83-92.
214. Q. Li, Z. Xu, I. Pinnau. Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: role of membrane surface properties and initial permeate flux. *Journal of Membrane Science* 290 (2007) 173-181.
215. Y.N. Wang, C.Y. Tang. Fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes by protein mixtures: the role of inter-foulant-species interaction. *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 6373-6379.
216. S. Lee, W.S. Ang, M. Elimelech. Fouling of reverse osmosis membranes by hydrophilic organic matter: implications for water reuse. *Desalination* 187 (2006) 313–321.
217. R. Higgin, K.J. Howe, T.M. Mayer. Synergistic behavior between silica and alginate: novel approach for removing silica scale from RO membranes. *Desalination* 250 (2010) 76-81.
218. X. Zhu, M. Elimelech. Fouling of reverse osmosis membranes by aluminum oxide colloids. *Journal of Environmental Engineering* 121 (1995) 884-892.
219. T.O. Mahlangu, J.M. Thwala, B.B. Mamba, A. D'Haese, A.R.D. Verliefde. Factors governing combined fouling by organic and colloidal foulants in cross-flow nanofiltration. *Journal of Membrane Science* (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.021>
220. K. Boussu, A. Belpaire, A. Volodin, C. Van Haesendonck, P. Van der Meeren, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen. Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 289 (2007) 220–230.