Autopsia y limpieza de membranas de ultrafiltración y microfiltración (UF/MF)

Como pre-tratamiento de sistemas de ósmosis inversa para la reutilización del agua residual

El objetivo del estudio es realizar un diagnóstico previo del tipo de ensuciamiento de las membranas de microfiltración y ultrafiltración (MF/UF) de una planta, diseñar y realizar el proceso de limpieza óptimo de las mismas, y, posteriormente, poder evaluar la eficacia de los productos limpieza de la gama ADIC UF para la eliminación del ensuciamiento.

PALABRAS CLAVE:
Microfiltración y ultrafiltración (MF/UF), Pre-tratamiento osmosis inversa, Autopsia de membranas, Limpieza de membranas, Limpiadores ambientalmente respetuosos y biodegradables.

The aim of the study is to conduct a preliminary diagnosis of the type of membrane fouling of microfiltration and ultrafiltration (MF / UF) of a plant, design and implement the optimal cleaning process them, and then to evaluate the effectiveness of the cleaning products ADIC UF range for removing fouling.

KEYWORDS
Microfiltration and ultrafiltration (MF / UF), Reverse osmosis pretreatment Autopsy of membranes, membrane cleaning, Environmentally friendly and biodegradable cleaners.

E. Cortada Cluet, N. Adroer Martori, I. Marian Barriento, G. Fresquet Tebar y J. Aumatell Colom
Adiquímica, S.A.

Los limpiadores de la gama ADIC UF son productos mucho más formulados y efectivos que los productos genéricos utilizados habitualmente en las limpiezas de membranas de MF/UF. Les presentamos a continuación el estudio de una membrana de UF, previa a una osmosis inversa, procedente de una estación regeneradora de agua residual urbana depurada. El resultado de la autopsia indicó que el depósito de superficie externa de la membrana estaba compuesto por materia orgánica, incrustaciones de fosfato de calcio y carbonato de calcio, depósitos de hierro y alumino-silicatos. Los resultados de las pruebas de limpieza realizadas indicaron que los limpiadores de la gama ADIC UF eliminan por completo el ensuciamiento de las membranas de UF.

INTRODUCCIÓN

El ensuciamiento de las membranas es aún el mayor problema a superar en las plantas de ósmosis inversa, porque es la causa más importante de la pérdida de eficacia de este tipo de instalaciones. La pérdida de rendimiento de las plantas de ósmosis inversa es causada mayoritariamente por cuatro tipos de ensuciamiento: contaminación microbiológica debida al crecimiento de microorganismos en la superficie de la membrana, taponamiento de la superficie de la membrana debido a la deposición de material particulado y coloides, adsorción de materia orgánica e incrustaciones, y ensuciamiento por metales causados por la precipitación de las sales inorgánicas de baja solubilidad y de hidróxidos y óxidos metálicos [1]. El ensuciamiento rápido requiere procesos de limpieza con más frecuencia, reduce la vida útil de las membranas y aumenta los costos de operación.

El ensuciamiento por materia orgánica de las membranas de osmosis inversa tiene lugar por la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie de la membrana. La interacción de la materia orgánica con la materia de origen coloidal agrava el proceso de ensuciamiento, ya que estos agregados se depositan en la superficie de la membrana formando parte de la capa constituida por partículas, o provocan que la materia orgánica sea más fácilmente disponible como nutriente para los microorganismos, promocionando así el crecimiento microbiológico. El ensuciamiento orgánico y la contaminación microbiológica están interrelacionados.

El ensuciamiento de origen coloidal es un importante tipo de contaminación en los procesos de osmosis inversa. La falta de métodos fiables para medir con precisión el contenido de coloides del agua de alimentación antes de la osmosis inversa puede conducir a un ensuciamiento grave de las membranas por material coloidal. El origen del material coloidal es variado, y puede estar compuesto por bacterias, arcilla, sílice coloidal y productos de la corrosión.

Para eliminar el ensuciamiento y reducir los problemas operacionales asociados es fundamental que el agua sea sometida a pre-tratamientos efectivos antes de la osmosis inversa, con el objetivo de eliminar las partículas arrastradas y en suspensión, así como la materia de origen orgánico, biológico, coloidal y precipitados inorgánicos. El pre-tratamiento de los sistemas de osmosis inversa puede realizarse utilizando medios filtrantes, coagulación-floculación, microfiltración y ultrafiltración [2]. Los sistemas de microfiltración y ultrafiltración (MF/UF) se utilizan como pre-tratamiento, porque ofrecen ventajas frente los pre-tratamientos convencionales. La MF/UF produce un agua de alimentación a la osmosis inversa estable y de elevada calidad en términos de turbidez y de índice de ensuciamiento coloidal (SDI).

Los sistemas de MF/UF no dependen de la coagulación para mejorar la calidad del permeado en términos de turbidez y SDI. Sin embargo, se dosifica coagulante para reducir el grado del ensuciamiento que no es eliminado por contralavado [3]. La dosis de coagulante depende de la calidad del agua. El coagulante reduce el bloqueo del poro y mejora el mecanismo de filtración por torta.

Las limpiezas de las membranas de MF/UF que requieren productos químicos son las de mantenimiento y las de recuperación. La frecuencia de las limpiezas depende de la calidad del agua de alimentación y de las recomendaciones de los fabricantes de las membranas. Las limpiezas de recuperación sólo se realizan para recuperar las condiciones de operación cuando las limpiezas de mantenimiento no consiguen obtener la calidad o el caudal de filtrado deseado. En las limpiezas de mantenimiento se utilizan productos genéricos para que sean económicamente viables, debido a su necesaria elevada frecuencia de uso. Habitualmente en la limpieza de mantenimiento se realiza un contralavado y un remojo con hipoclorito sódico a pH elevado para eliminar la materia orgánica y coloidal, seguida de una limpieza ácida para eliminar las incrustaciones y precipitados metálicos. En cambio, las limpiezas de recuperación utilizan productos formulados con principios activos específicos. En este contexto, Adiquímica diseñó y desarrolló la gama de productos de limpieza ADIC UF, que son productos de limpieza formulados y mucho más efectivos que los productos genéricos utilizados habitualmente. Con las limpiezas de recuperación realizadas con los productos genéricos no siempre se obtienen los valores de diseño de las membranas de MF/UF, y, por lo tanto, no siempre suponen un ahorro de costes. Es por esta razón que la gama ADIC UF es la solución para las limpiezas de recuperación con una relación coste/efectividad muy competitiva.

El impacto ambiental asociado al pre-tratamiento químico (por ejemplo, los coagulantes) y a las limpiezas químicas de las membranas de MF/UF (productos de limpieza), juntamente con la eliminación de estos productos químicos, incrementan la complejidad del proceso. El vertido de estos

Figura 1. Muestra de membrana de ultrafiltración

productos en el ambiente puede tener efectos adversos en la calidad del agua y de los sedimentos, y efectos peligrosos sobre la vida y los ecosistemas acuáticos. En este marco, Adiquímica desarrolla productos de limpieza para membranas de MF/UF formulados con principios activos biodegradables, ambientalmente respetuosos y de baja toxicidad para los sistemas acuáticos. Estos productos son denominados AdicGreen.

El objetivo del presente estudio es evaluar la eficacia de los productos de limpieza de la gama ADIC UF para la eliminación del ensuciamiento que afectan las membranas de MF/UF.

EVALUACIÓN DE LA EFICACIA DE LOS LIMPIADORES DE LA GAMA ADIC UF PARA LA ELIMINACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS DE MF/UF

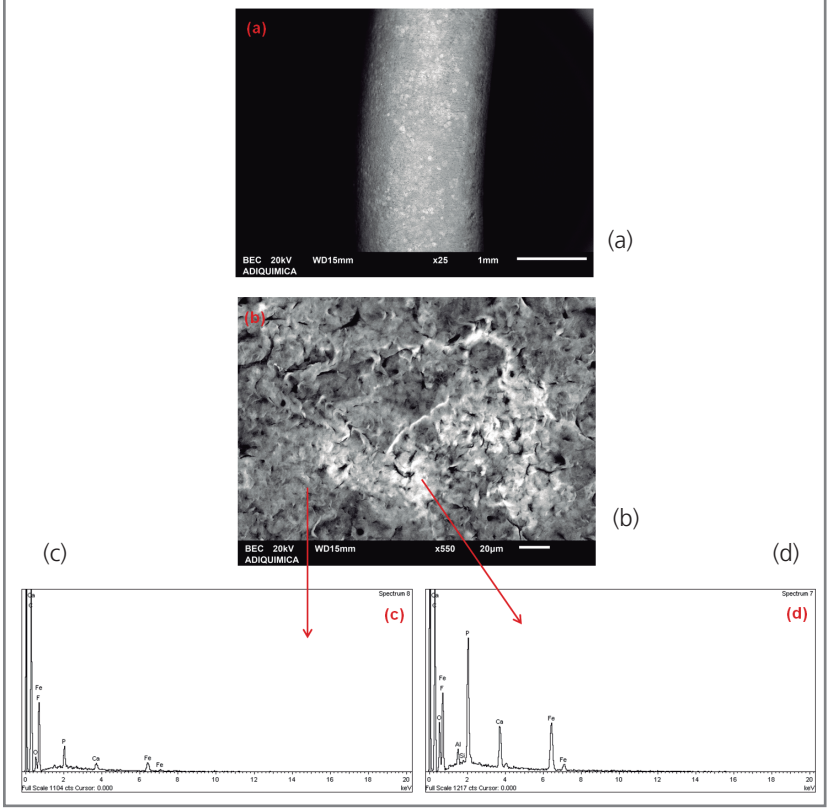
Para evaluar la eficacia de los limpiadores de la gama ADIC UF para la eliminación del ensuciamiento se realizaron ensayos de limpieza a nivel de laboratorio, utilizando muestras de membranas de ultrafiltración procedentes de una estación regeneradora de agua (ERA). La ERA trataba el agua procedente de una estación depuradora de agua residual urbana (EDAR), y consistía en una coagulación con cloruro férrico, seguida de una ultrafiltración (UF) y, finalmente, el agua era tratada mediante osmosis inversa.

CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA UTILIZADA EN LOS ENSAYOS DE LIMPIEZA

Se realizó una autopsia de muestras de membrana de UF procedentes de la ERA (Figura 1). El tipo de membrana era tubular de difluoruro de polivinilo (PVDF). Los módulos que contenían las muestras de membranas tenían una configuración "fuera-dentro", es decir, el flujo de agua circulaba del exterior hacia el interior. Durante la inspección visual se apreció la presencia de depósito adherido en la superficie externa. Para identificar el origen del ensuciamiento y estudiar la composición atómica de los depósitos, se realizó un estudio exhaustivo de la superficie externa de la fibra tubular mediante un ensayo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y análisis elemental por Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX). El SEM permite obtener imágenes de gran resolución de los rasgos topográficos y morfológicos superficiales del depósito y partículas inorgánicas adheridos en la superficie de la membrana. El análisis por EDX permite conocer los elementos químicos presentes en las diferentes partes de una muestra, y permite también ver la distribución de estos elementos en la muestra. Para el estudio SEM-EDX, las muestras se recubrieron con grafito para hacerlas conductoras. Por esta razón, el carbono de los espectros no se tuvo en cuenta cuando se realizó el estudio de la composición.

La Figura 2 muestra una microfotografía obtenida por SEM (magnificación 25x) de la superficie de la membrana, y una ampliación de magnificación 550x con los espectros EDX de los diferentes tipos de depósitos. El flúor detectado en los espectros EDX proviene del material de fabricación de la membrana de PVDF. La intensidad del pico de flúor de los espectros EDX indicará el grosor del depósito adherido sobre la membrana. El haz de electrones que incide en la muestra alcanzará más o menos fácilmente la composición de

Figura 2. (a) Microfotografía obtenida por SEM (magnificación 25x) de la superficie de la membrana de ultrafiltración. (b) Ampliación del depósito (magnificación 550x) y espectros EDX del depósito más oscuro (c) y del depósito más claro (d)



la membrana en función del grosor del ensuciamiento. Los espectros EDX de los diferentes depósitos detectados indican que la superficie de la membrana estaba contaminada por una capa de materia orgánica con presencia de fosfato de calcio, carbonato de calcio y hierro. La comparación de los espectros de los dos tipos de depósito (Figuras 2c y 2d) indican que en las zonas más claras la concentración de las incrustaciones inorgánicas es más elevada, ya que la intensidad de los picos era mayor. El hierro provenía del cloruro férrico utilizado en la coagulación previa a la UF. En menor proporción, se detectó presencia de aluminio y sílice (Figura 2d), correspondiente a material de origen coloidal (alumino-silicatos).

PROTOCOLO DE LIMPIEZA APLICADO

Para eliminar el ensuciamiento por materia orgánica, incrustaciones, depósitos de hierro y material de origen coloidal (alumino-silicatos) que presentaban las membranas de UF, se realizaron pruebas de limpieza aplicando los productos de la gama ADIC UF. Los protocolos aplicados durante las pruebas de limpieza estaban de acuerdo con las recomendaciones del fabricante de membranas en lo que se refiere a condiciones de operación, pH, temperatura y flujo.

La limpieza óptima constaba de las siguientes fases:

a) Limpieza alcalina con la dosificación del limpiador alcalino ADIC UF-301 y el desinfectante y potenciador ADIC UF-H302^{AdicGreen}. La combinación de estos dos productos es altamente efectiva para la eliminación de compuestos orgánicos, material coloidal, material particulado y contaminación microbiológica, incorporando en su formulación materias activas con un mayor poder secuestrante respecto el resto de productos de limpieza utilizados habitualmente.

b) Limpieza ácida con ADIC UF-303, que es un producto de ácido altamente efectivo para eliminar incrustaciones y depósitos metálicos.

Para evaluar la eficacia de la limpieza se realizó un análisis SEM-EDX con mapas de distribución de elementos químicos y un estudio por Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) en la superficie externa de la membrana, antes y después de aplicar el protocolo de limpieza. Se compararon los resultados entre antes y después de la limpieza para determinar la eficacia de los productos de la gama ADIC UF para eliminar el depósito.

a) Análisis SEM-EDX con mapas de distribución de elementos químicos

El análisis EDX se puede utilizar para detectar elementos en una localización particular en la muestra (análisis puntual) o realizar un mapa de la distribución de los elementos en un área determinada. Se efectuaron mapeados de los diferentes elementos químicos con el propósito de distinguir de forma cualitativa los distintos depósitos a partir de las composiciones. Este tipo de estudio permite analizar simultáneamente todos los depósitos y partículas presentes en una zona, identificar los elementos presentes, así como también evaluar las cantidades relativas, dado que la densidad e intensidad de los puntos es proporcional a la cantidad presente de cada elemento.

La superficie externa de la membrana antes de realizar el protocolo de limpieza estaba contaminada por una capa de depósito. El espectro EDX y el mapa de distribución de los elementos químicos de la imagen obtenida por SEM (magnificación 150x) de la superficie externa antes de la limpieza (Figuras 3a y 4), indicaban que la membrana estaba contaminada por una capa de materia orgánica con presencia de fosfato de calcio, carbonato de calcio, hierro y, en menor proporción, alumino-silicatos.

El espectro EDX y el mapa de distribución de los elementos químicos de la imagen obtenida por SEM (magnificación 150x) después de la limpieza (Figuras 3b y 5) mostraban la eliminación por completo del ensuciamiento de la superficie externa de la membrana. Los mapas de distribución química indican que el elemento mayoritario era el flúor, que se encontraba presente en toda la zona analizada. El flúor detectado provenía de la estructura de la membrana. La elevada densidad e intensidad de puntos para el flúor indican que el protocolo de limpieza eliminó el depósito de la superficie de la membrana, ya que el haz de electrones que incide en la muestra en el análisis EDX alcanza fácilmente la estructura de la membrana.

Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados semi-cuantitativos de la composición elemental del área de la membrana antes y después de la realizar la limpieza, mostradas en las Figuras 3a

Figura 3. Microfotografías (magnificación 150x) obtenidas por SEM y espectros EDX de la superficie externa de la membrana (a) antes y (b) después de la limpieza

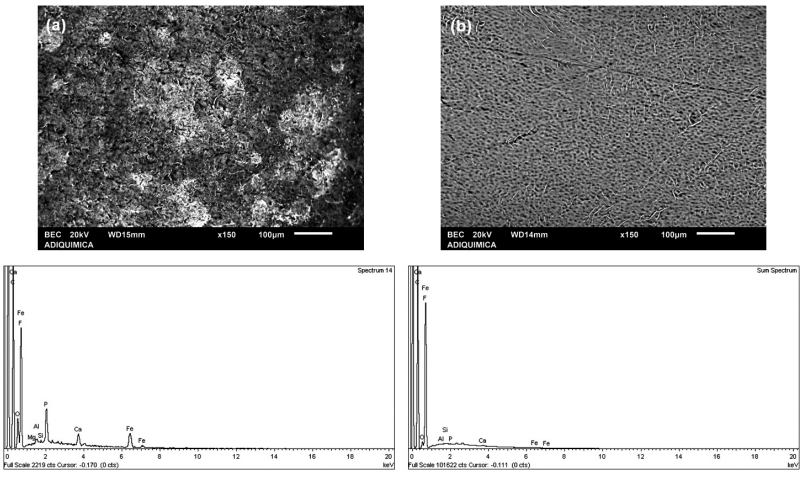


Figura 4. Mapa de distribución química de la superficie externa de la membrana correspondiente a la Figura 3a antes de de aplicar el protocolo de limpieza

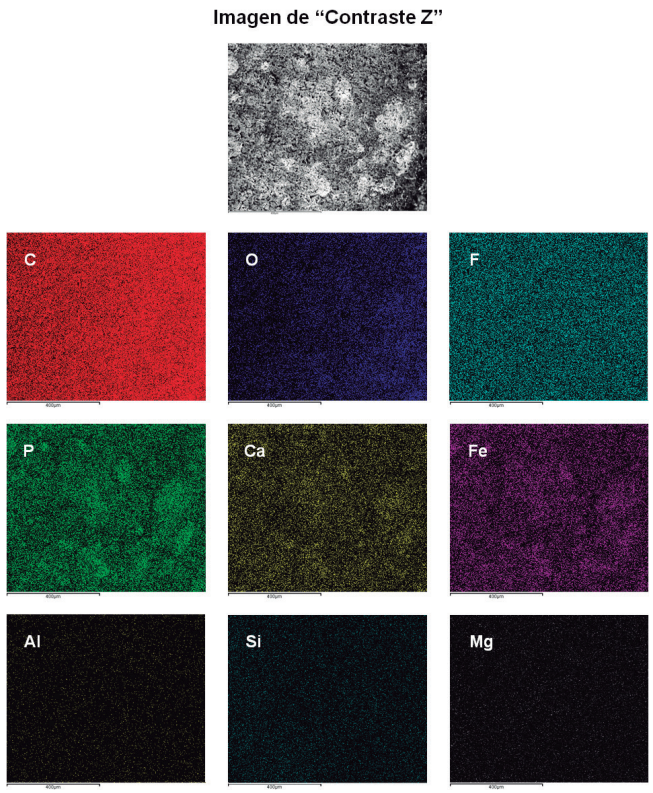


Tabla 1. Porcentajes en peso y en peso atómico de los elementos químicos presentes en la superficie del área de membrana de la Figura 3a antes de la limpieza

Porcentaje	Elementos								
	C	O	F	P	Ca	Fe	Al	Si	Mg
% Peso	48,76	9,39	24,23	5,22	2,88	8,17	0,64	0,57	0,14
% Atómico	62,66	8,89	21,22	2,75	1,24	2,40	0,38	0,32	0,14

Tabla 2. Porcentajes en peso y en peso atómico de los elementos químicos presentes en la superficie del área de membrana de la Figura 3b después de la limpieza

Porcentaje	Elementos								
	C	O	F	P	Ca	Fe	Al	Si	Mg
% Peso	52,62	2,63	44,61	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00
% Atómico	63,52	2,39	34,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3. Porcentaje de variación del porcentaje en peso de los elementos que constituían el depósito entre antes y después de aplicar el protocolo de limpieza.

Porcentaje	Elementos						
	F	P	Ca	Fe	Al	Si	Mg
% Peso	+84,11	-99,81	-99,31	-99,76	-100,00	-98,25	-100,00

y 3b, respectivamente. La composición elemental semi-cuantitativa se calculó a partir de los espectros EDX, y los resultados se expresaron en porcentaje en peso y en porcentaje en peso atómico. En las dos membranas, los elementos que formaban parte del depósito eran: fósforo, calcio, hierro, aluminio, sílice y magnesio. El flúor correspondía a la estructura de la membrana, y el carbono provenía del grafito utilizado para recubrir la muestra para el análisis SEM-EDX. Antes de la limpieza, el fosfato de calcio, el carbonato de calcio y el hierro eran los compuestos más abundantes. Después de la limpieza, el porcentaje de los elementos que componían el depósito disminuyó, y el elemento mayoritario era el flúor correspondiente a la estructura de la membrana, indicando que el depósito fue eliminado por completo durante el proceso de limpieza.

La Tabla 3 muestra la variación del porcentaje en peso de cada elemento que constituía el depósito entre antes y después de la limpieza. Después de la limpieza se consiguió una eliminación superior al 99% de los constituyentes del ensuciamiento.

b) Estudio de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

El análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) es una técnica utilizada para identificar la materia orgánica y otros compuestos inorgánicos. Esta técnica mide la absorción de luz por parte del material de interés a través de un rango de longitudes de onda IR. Las bandas de absorción IR identifican componentes y estructuras moleculares específicas, detectan enlaces entre átomos y moléculas, y, por lo tanto, proporcionan información sobre grupos funcionales de la estructura química del depósito y de la superficie de la membrana.

Para determinar la eficacia del protocolo de limpieza para eliminar la materia orgánica de la superficie externa de la membrana se realizó un análisis FTIR-ATR.

Se compararon los espectros FTIR-ATR entre antes y después de la limpie-

za (Figura 6). Después de la limpieza, se observa la disminución y desaparición de las bandas características de las proteínas a 1634 cm^{-1} y 1539 cm^{-1} que corresponden a la vibración de tensión del enlace C=O (Amida I) y a la vibración de flexión del enlace N-H (Amida II), respectivamente. También disminuyó la fuerte absorción a 1000 cm^{-1} , correspondiente, entre otros, a la banda de la vibración de tensión del enlace C-O en 1031 cm^{-1}, asociada a los carbohidratos y polisacáridos. La desaparición de todas estas bandas se asocian a la eliminación de la materia orgánica.

Los resultados obtenidos en las pruebas de limpieza demuestran que los productos de la gama ADIC UF fueron efectivos para la eliminación de material de origen orgánico, incrustaciones, depósitos de hierro y alumino-silicatos adheridos en la superficie de la membrana de UF.

CONCLUSIONES

- Se realizó una autopsia de una membrana de ultrafiltración tubular de difluoruro de polivinilo (PVDF) procedente de una estación regeneradora de agua que trataba agua residual urbana depurada. Los resultados indicaron que el depósito de superficie externa de la membrana estaba compuesto por materia orgánica, incrustaciones de fosfato de calcio y carbonato de calcio, depósitos de hierro y alumino-silicatos.
- La gama ADIC UF, desarrollada por Adiquímica, es la solución para la limpieza de membranas de microfiltración y ultrafiltración con una relación coste/efectividad muy competitiva. Los limpiadores de la gama ADIC UF son productos mucho más formulados y efectivos que los productos genéricos utilizados habitualmente. Además, se desarrollan limpiadores formulados con principios activos biodegradables, ambientalmente respetuosos y de baja toxicidad para los sistemas acuáticos.
- Los estudios para evaluar la eficacia de la gama de productos de limpieza ADIC UF indicaron que la combinación del producto alcalino ADIC UF-301, el desinfectante y potenciador ADIC UF-H302[AdicGreen] y el producto ácido ADIC UF-303, es efectiva para la eliminación completa del ensuciamiento de materia orgánica, incrustaciones de fosfato de calcio y carbonato de calcio, depósitos de hierro y alumino-silicatos de la superficie de las membranas de ultrafiltración.

Figura 5. Mapa de distribución química de la superficie de la membrana correspondiente a la Figura 3b después de aplicar el protocolo de limpieza

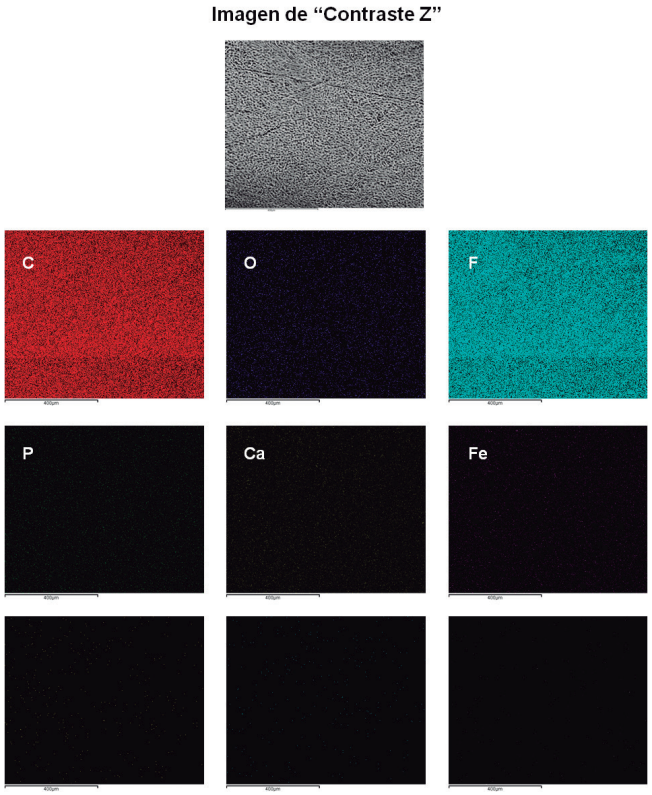
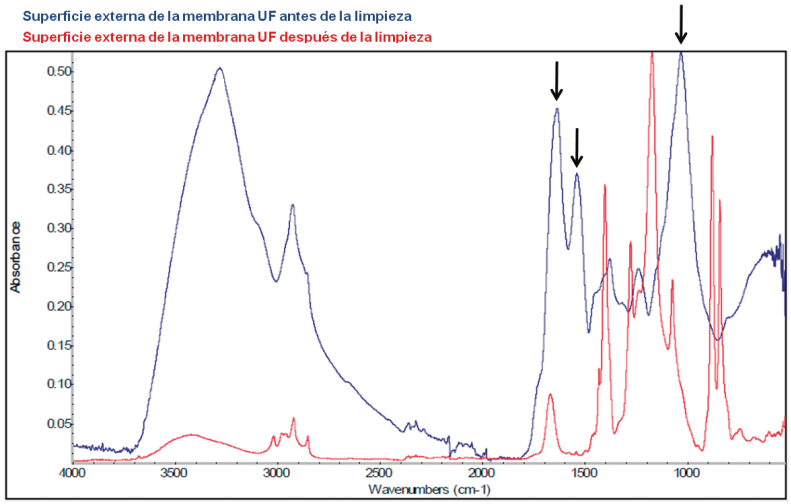


Figura 6. Comparación de los espectros FTIR-ATR de la superficie externa de la membrana UF antes y después de la limpieza



BIBLIOGRAFIA

[1] Weinrich, L., Haas, C. N., LeChevallier, M W., 2013. Recent advances in measuring and modeling reverse osmosis membrane fouling in seawater desalination: a review. Journal of Water Reuse and Desalination 3(2), 85-101.

[2] Filmtec Membranes Tech Manual Excerpts, 2002. Colloidal Fouling Prevention, Form No. 609-00307-702QRP.

[3] Busch, M., Chu, R. & Rosenberg, S., 2010. Novel trends in dual membrane systems for seawater desalination: minimum primary pretreatment and low environmental impact treatment schemes. IDA Journal, Desalination and Water Reuse 2(1), 56-71.