

UNIVERSIDAD DE GRANADA

INSTITUTO DE BIOTECNOLOGÍA



**EFFECTO DE LA LIMPIEZA QUÍMICA EN LA PERMEABILIDAD
DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE ULTRAFILTRACIÓN**

TESIS DOCTORAL

JOSÉ EDGAR ZAPATA MONTOYA

2006



INSTITUTO
de
BIOTECNOLOGÍA



UNIVERSIDAD
de
GRANADA

EFFECTO DE LA LIMPIEZA QUÍMICA EN LA PERMEABILIDAD DE MEMBRANAS CERÁMICAS DE ULTRAFILTRACIÓN

Memoria que presenta el Ingeniero Químico José Edgar Zapata Montoya para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de Granada.

Granada, 18 de septiembre de 2006


Fdo: José Edgar Zapata Montoya


ANTONIO OSUNA CARRILLO DE ALBORNOZ, Catedrático de Parasitología y Director del Instituto de Biotecnología.

CERTIFICA: Que la Tesis Doctoral titulada "Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración" ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química por el Ingeniero Químico José Edgar Zapata Montoya bajo la dirección de la Dra. Emilia María Guadix Escobar y del Dr. Antonio María Guadix Escobar para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Granada.


Fdo: Antonio Osuna Carrillo de Albornoz

Los Directores de la Tesis


Fdo: Emilia María Guadix Escobar
Profesora Titular de Ingeniería Química


Fdo: Antonio M. Guadix Escobar
Profesor Ayudante Doctor de Ingeniería Química

Dirección: Instituto de Biotecnología
Polígono Universitario de Fuentenueva. Universidad de Granada
E - 18071 GRANADA (ESPAÑA)
Tlf.: 958 24 28 61
Fax: 958 24 85 92 E-mail: insbiot1@ugr.es

Address: Instituto de Biotecnología
Polígono Universitario de Fuentenueva. Universidad de Granada
E - 18071 GRANADA (SPAIN)
Phone: + 34 958 24 28 61
Fax: + 34 958 24 85 92

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	5
2.1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.	8
2.1.1. MATERIALES DE FABRICACIÓN DE MEMBRANAS.	9
2.1.1.1. Membranas orgánicas.	9
2.1.1.2. Membranas inorgánicas.	11
2.1.1.3. Membranas líquidas.	13
2.1.2. CONFIGURACIONES.	13
2.1.2.1. Módulos planos.	13
2.1.2.2. Módulos de lámina en espiral.	14
2.1.2.3. Módulos tubulares.	15
2.1.2.4. Módulos de fibra hueca.	16
2.1.3. MODOS DE OPERACIÓN.	17
2.1.3.1. Operación en un solo paso.	18
2.1.3.2. Filtración batch.	18
2.1.3.3. Diafiltración.	19
2.1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS.	19
2.1.4.1. Métodos de penetración de líquidos.	20
2.1.4.2. Microscopía electrónica.	24
2.1.4.3. Microscopía de fuerza atómica.	25
2.1.4.4. Métodos de adsorción-desorción.	25
2.1.4.5. Permoporometría.	26
2.1.4.6. Termoporometría.	26
2.1.4.7. Test de retención de solutos.	27
2.1.4.8. Métodos espectroscópicos.	27
2.1.5. APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.	28
2.1.5.1. Clasificación de los procesos con membranas según el tamaño de partícula.	28
2.1.5.2. Clasificación de las operaciones con membranas según el objetivo.	31
2.1.5.3. Aplicaciones de la tecnología de membranas en la industria láctea.	32
2.2. COLMATACIÓN DE MEMBRANAS.	38
2.2.1. AGENTES DE COLMATACIÓN.	39
2.2.2. MECANISMOS DE COLMATACIÓN DE MEMBRANAS	41
2.2.3. MODELOS DE FLUJO Y COLMATACIÓN.	44
2.2.3.1. Modelos de presión osmótica.	45
2.2.3.2. Modelos de bloqueo.	46
2.2.3.3. Modelo de resistencias en serie.	48
2.3. LIMPIEZA QUÍMICA DE MEMBRANAS.	50

2.3.1. AGENTES DE LIMPIEZA.	51
2.3.1.1. Cáusticos.	52
2.3.1.2. Oxidantes/desinfectantes.	53
2.3.1.3. Ácidos.	55
2.3.1.4. Agentes quelantes.	55
2.3.1.5. Surfactantes.	55
2.3.1.6. Enzimas.	56
2.3.2. MECANISMOS DE LIMPIEZA QUÍMICA.	57
2.3.2.1. Eficiencia de la limpieza.	58
2.3.2.2. Cinética de eliminación de la capa de colmatación.	59
2.3.2.3. Estrechamiento de poro.	60
2.3.3. EFECTOS DE LA LIMPIEZA A LARGO PLAZO.	61
2.4. REDES NEURONALES ARTIFICIALES	63
2.4.1. GENERALIDADES	63
2.4.2. ESTRUCTURA DE LA RED NEURONAL	64
2.4.3. FUNCIONES DE TRANSFERENCIA	66
2.4.4. EL PROCESO DE ENTRENAMIENTO	67
2.4.4.1. Aprendizaje con retropropagación.	68
2.4.4.2. Algoritmo de gradiente descendiente con momento.	70
2.4.4.3. Algoritmo de retropropagación con resiliencia.	71
2.4.4.4. Algoritmo de Levenberg-Marquardt.	72
2.4.5. APLICACIONES DE ANN A PROCESOS DE FILTRACIÓN CON MEMBRANAS.	75
2.5. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	79
2.5.1. JUSTIFICACIÓN	79
2.5.2. OBJETIVOS	80
3. MATERIALES Y MÉTODOS	83
<hr/>	
3.1. MATERIALES.	85
3.1.1. ALIMENTACIÓN.	85
3.1.2. MÓDULO DE MEMBRANA	85
3.1.3. AGENTES DE LIMPIEZA	86
3.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.	86
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	88

3.3.1. HIDRATACIÓN DE LA MEMBRANA VIRGEN.	88
3.3.2. CARACTERIZACIÓN HIDRÁULICA DE LA MEMBRANA.	88
3.3.3. OPERACIÓN DE ULTRAFILTRACIÓN.	89
3.3.4. ENJUAGUES DE LA MEMBRANA.	89
3.3.5. LIMPIEZA CON HIDRÓXIDO DE SODIO.	90
3.3.6. LIMPIEZA CON ÁCIDO NÍTRICO.	90
3.3.7. LIMPIEZA CON HIPOCLORITO DE SODIO.	90
3.3.8. PROTOCOLOS DE LIMPIEZA.	91
3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS.	92
3.4.1. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS HIDRODINÁMICOS.	92
3.4.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN PROTEÍNA TOTAL.	93
3.4.3. CORTE DE LAS MEMBRANAS PARA ANÁLISIS POSTERIORES.	94
3.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.	96
3.4.5. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE POROS.	96
3.4.5.1. Equipos utilizados para el análisis LLDP.	96
3.4.5.2. Procedimiento.	98
3.5. REDES NEURONALES ARTIFICIALES.	99
3.5.1. ARQUITECTURA DE LAS ANN.	99
3.5.2. ENTRADAS Y SALIDAS EN CADA TIPO DE RED.	100
3.5.3. ALGORITMOS DE ENTRENAMIENTO.	101
3.5.4. DATOS PARA EL ENTRENAMIENTO Y LA VALIDACIÓN.	102
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
4.1. COMPORTAMIENTO HIDRODINÁMICO	105
4.1.1. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA	105
4.1.1.1. Evolución del flujo de permeado con el número de ciclos de filtración-limpieza.	106
4.1.1.2. Evolución de las resistencias hidráulicas con el número de ciclos de filtración-limpieza.	110
4.1.1.3. Evolución de la trasmisión de proteína con el número de ciclos filtración-limpieza.	115
4.1.2. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA-ÁCIDA.	117
4.1.2.1. Evolución del flujo de permeado con el número de ciclos filtración-limpieza.	118
4.1.2.2. Evolución de las resistencias hidráulicas con el número de ciclos de filtración-limpieza.	121

4.1.2.3. Evolución de la transmisión de proteína con el número de ciclos filtración-limpieza.	126
4.1.3. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA-ÁCIDA-OXIDANTE.	128
4.1.3.1. Evolución del flujo de permeado con el número de ciclos de filtración limpieza.	129
4.1.3.2. Evolución de las resistencias hidráulicas con el número de ciclos de filtración-limpieza.	132
4.1.3.3. Evolución de la trasmisión de proteína con el número de ciclos filtración-limpieza.	140
4.1.4. COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LAS LIMPIEZAS QUÍMICAS ENSAYADAS.	142
4.1.4.1. Flujos de permeado.	142
4.1.4.2. Resistencias hidráulicas.	145
4.1.4.3. Transmisión de proteína.	156
4.2. VISUALIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS POR MEDIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA FESEM.	161
4.2.1. MEMBRANA VIRGEN.	161
4.2.1.1. Imágenes frontales.	161
4.2.1.2. Imágenes transversales.	161
4.2.2. MEMBRANA A. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA.	163
4.2.2.1. Imágenes frontales.	164
4.2.2.2. Imágenes transversales.	164
4.2.3. MEMBRANA B. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA-ÁCIDA.	170
4.2.3.1. Imágenes frontales.	170
4.2.3.2. Imágenes transversales.	172
4.2.4. MEMBRANA C. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA-ÁCIDA-OXIDANTE.	175
4.2.4.1. Imágenes frontales.	175
4.2.4.2. Imágenes transversales.	175
4.2.5. COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LAS LIMPIEZAS QUÍMICAS ENSAYADAS.	180
4.3. ANÁLISIS DE POROSIMETRÍA POR DESPLAZAMIENTO LÍQUIDO-LÍQUIDO.	181
4.3.1. MEMBRANA VIRGEN.	182
4.3.2. MEMBRANA A. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA.	186
4.3.3. MEMBRANA B. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA-ÁCIDA.	190
4.3.4. MEMBRANA C. LIMPIEZA QUÍMICA ALCALINA-ÁCIDA-OXIDANTE.	194
4.3.5. COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LAS LIMPIEZAS QUÍMICAS ENSAYADAS.	197
4.4. DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA.	199
4.4.1. MEMBRANA A. LIMPIEZA ALCALINA.	199

4.4.2. MEMBRANA B. LIMPIEZA ALCALINA-ÁCIDA.	202
4.4.3. MEMBRANA C. LIMPIEZA ALCALINA-ÁCIDA-DESINFECTANTE.	205
4.5. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA CON REDES NEURONALES ARTIFICIALES.	211
4.5.1. REDES PROPUESTAS	211
4.5.2. ALGORITMO DE ENTRENAMIENTO Y NEURONAS DE LA CAPA OCULTA.	212
4.5.2.1. Red de resistencias hidráulicas.	212
4.5.2.2. Red de flujo de permeado.	218
4.5.2.3. Red de transmisión de proteína.	224
4.5.2.4. Red normalizada de resistencias hidráulicas.	229
4.5.2.5. Red normalizada de flujo de permeado.	235
4.5.2.6. Red normalizada de transmisión de proteína.	241
4.5.3. EFECTO DE LA ETAPA DE NORMALIZACIÓN.	246
4.5.4. COMPARACIÓN DE LOS TRES ALGORITMOS EN CADA TIPO DE RED.	248
4.5.5. SELECCIÓN DE LAS REDES Y EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA.	254
5. CONCLUSIONES	265
6. BIBLIOGRAFÍA	269
7. APÉNDICES	283
7.1. APÉNDICE A.	285
7.2. APÉNDICE B.	296
7.3. APÉNDICE C.	307

1. RESUMEN

Desde su aparición en los años 60, los procesos de separación con membranas han experimentado un importante desarrollo, encontrando cada vez mayor aplicabilidad como alternativa a las técnicas de concentración, separación y clarificación convencionales. La ventaja principal de la tecnología de membranas reside en la no existencia de cambio de fase, así como en las condiciones moderadas de temperatura que se utilizan, por lo que se obtienen bajos consumos de energía. El rango de procesos que se han implementado a escala industrial se extiende al espectro completo, desde la microfiltración a la ósmosis inversa, e incluye fundamentalmente aplicaciones en las operaciones de separación en la industria alimentaria, biomédica y biotecnológica; el tratamiento de aguas y depuración de efluentes de la industria química. Entre las aplicaciones de membranas en la industria de alimentos, la industria láctea quizás sea la más representativa. La filtración con membranas se ha usado para separar proteínas, grasa y bacterias, de componentes como sales, lactosa y otros de menor tamaño molecular. La preconcentración de la leche para fabricar quesos es la segunda aplicación en este tipo de industrias después de la filtración de suero

El principal problema en la aplicación de la filtración con membranas en general, es el descenso progresivo del flujo y la pérdida de selectividad, debidos fundamentalmente a fenómenos de colmatación de la membrana. Esto disminuye la productividad e incrementa los costos y la complejidad de los sistemas de filtración, ya que se hace necesario implementar mecanismos y aplicar protocolos de limpieza que restauren las condiciones de la membrana para mantener la viabilidad de los procesos

Así, el objetivo general de esta Tesis Doctoral ha sido el análisis y evaluación de los cambios que tienen lugar, tanto a corto como a largo plazo, en las membranas utilizadas en la ultrafiltración de leche para la concentración de proteínas, como consecuencia de las etapas de filtración y limpieza química.

Para ello se ha seguido la evolución a través de 50 ciclos de filtración/limpieza de las características fluidodinámicas del proceso de concentración de proteínas de leche desnatada con membranas cerámicas de 50 kDa. En el estudio se han ensayado tres protocolos de limpieza de distinto grado de agresividad. Para la determinación de las características morfológicas de las membranas se ha utilizado técnicas de microscopía

electrónica y porosimetría de desplazamiento líquido-líquido. La modelización y simulación del sistema se ha realizado con redes neuronales artificiales.

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto la importancia de la elección del protocolo de limpieza a emplear en las características fluidodinámicas de la etapa de filtración y en la vida útil de la membrana.

2. INTRODUCCIÓN

A pesar de la gran aplicación que tienen las membranas actualmente, tanto en el ámbito industrial como en el investigativo, no existe una única definición de lo que representa una membrana. Esto deriva de la gran variedad morfológica, estructural y composicional de los elementos agrupados bajo este término tan genérico. Una definición tan general como el concepto mismo de membrana, podría ser: “Cualquier región que actúa como una barrera entre dos fluidos, restringiendo o favoreciendo el movimiento de uno o más componentes, de uno o ambos fluidos a través de ella” (Palacios, 1999). En esta definición se enmarcan todos los tipos de membranas, incluyendo las membranas biológicas.

Desde el punto de vista de las membranas con interés industrial, se puede decir que “una membrana es una barrera selectiva (orgánica o inorgánica), que al ingresarle una corriente de alimentación, permite el paso de unos componentes y evita el paso de otros, conformando así dos corrientes de salida” (Cheryan, 1986). Los componentes que pasan a través de la membrana, constituyen la corriente de permeado y los que no pasan la membrana, constituyen la corriente de retenido. La separación puede hacerse por tamaño o por carga superficial. Así mismo existen varios tipos de procesos de filtración con membranas, cuando el flujo de alimentación se orienta en dirección tangencial a la posición de la membrana, se habla de filtración tangencial o filtración a flujo cruzado y si el flujo se orienta en forma perpendicular a la posición de la membrana se habla de filtración convencional (Zeman y Zydney, 1996).

Muchos de los procesos comerciales con membranas involucran la filtración de soluciones que contienen proteínas, péptidos, ácidos orgánicos, azúcares, vitaminas, entre otros (Darnon et al. 2002). Por ejemplo se han usado procesos de membranas en la concentración de proteínas del suero lácteo (Daufinn et al. 1993), filtración de vinos y zumos (Barros et al. 2003; Bruijin et al. 2002), filtración de leche (Gésan et al. 1999a; Samuelsson et al. 1997), tratamiento de aguas (Hilal et al, 2005) y separación de productos biotecnológicos de diversas características (Peppin et al. 2001).

En las aplicaciones alimentarias y biotecnológicas, la colmatación de las membranas ha llevado a la utilización de costosos procesos de limpieza y desinfección, que mantengan el buen desempeño de las membranas y aseguren los niveles de higiene requeridos. En

este tipo de procesos se utilizan regularmente sistemas de limpieza in situ (CIP), los cuales para el caso de la industria alimentaria, deben ser aplicados como mínimo una vez al día, lo que hace que el proceso de limpieza sea una parte integral del proceso de separación con membranas, siendo la limpieza química la más comúnmente usada (Blanpain-Avet, et al, 2004).

Por las razones expuestas, se requiere el desarrollo de una estrategia apropiada de limpieza, a su vez ésta requiere el conocimiento de las características físicas y químicas de los contaminantes claves, de las soluciones de limpieza disponibles, del material de elaboración de la membrana y del módulo. En particular el proceso de limpieza debe eliminar y/o disolver los contaminantes sin exceder los límites de tolerancia de los materiales de fabricación del dispositivo (Drioli y Giorno, 1999).

2.1. TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.

La principal función de una membrana es actuar como barrera selectiva. Es decir, dejar pasar algunos componentes de la mezcla (permeado) y evitar el paso de otros (retenido). De esta forma la membrana puede ser definida como una región discontinua interpuesta entre dos corrientes. Por esta definición, una membrana puede ser gaseosa, líquida o sólida, o combinación de estas (Cheryan, 1998).

Según su morfología, las membranas se agrupan en tres categorías:

- Membranas homogéneas: Tienen espesores comprendidos entre 10 y 200 μm . En este tipo de membranas, la resistencia a la transferencia de masa es proporcional al espesor de la membrana. La baja permeabilidad que presentan hace que no se utilicen de forma amplia.
- Membranas asimétricas: Son denominadas también membranas anisotrópicas. Están constituidas por una película fina y densa (capa activa), con entre 0,1 y 0,15 μm de espesor, soportada por una sub-capa porosa (soporte), con espesor entre 50 y 150 μm , que permite un elevado flujo de solvente. Por lo cual, se combina la selectividad de una membrana densa con el alto índice de

permeabilidad de una membrana porosa, siendo la resistencia a la transferencia de materia determinada principalmente por la primera capa.

- Membranas compuestas: Constituyen un tipo especial de membranas que se desarrollaron con el fin de aumentar la permeabilidad de las membranas asimétricas, mediante una disminución del espesor de la capa activa. Se elaboran depositando una delgada película semipermeable de 10 a 100 nm sobre un soporte polimérico poroso. Entre el soporte y la capa activa se coloca una capa mesoporosa que actúa de unión entre capas y aporta estabilidad al conjunto. El soporte macroporoso y la capa activa están formados de materiales diferentes, por lo que se da el nombre de “membranas compuestas” (Martínez, 2003).

2.1.1. Materiales de fabricación de membranas.

En la fabricación de membranas se han usado materiales de naturaleza diversa, los cuales han evolucionado a través del tiempo, buscando en cada caso suplir las necesidades de separación y superar los problemas tecnológicos en los diferentes procesos en que se utilizan. Se han usado desde diferentes tipos de polímeros, hasta materiales de composición mineral, pasando por membranas de aluminio anodizado o del tipo de “capa S” en las cuales un soporte se cubre con una película cristalina de glicoproteínas obtenidas de bacterias (Zeman y Zydney, 1996). No todos los materiales probados en la elaboración de membranas han tenido acogida a nivel comercial. Los más representativos se clasifican en lo que se ha denominado diferentes generaciones de membranas, las cuales se diferencian no sólo por el material de fabricación usado, sino también por el orden cronológico de su utilización a nivel industrial.

2.1.1.1. Membranas orgánicas.

Son fabricadas con polímeros o mezclas de ellos, y tienen buen desempeño en cuanto a propiedades de separación y costos. Si se fabrican de materiales altamente polares, con alta afinidad por el agua, como ésteres celulósicos, poliamidas alifáticas, etc., se

denominan hidrofílicas. Si en cambio, están hechas de materiales apolares, con baja afinidad por el agua, como el polietileno, polipropileno, etc. serán hidrofóbicas.

Los polímeros comúnmente usados para fabricación de membranas comerciales se pueden resumir en: Di y tri acetato de celulosa (CA, CTA), nitrato de celulosa (CN), mezclas de CA/CN, celulosa, poliacrilonitrilo, poliamida (aromática y alifática), polisulfona, sulfona polieter, policarbonato, tereftalato de polietileno, poliimida, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno y cloruro de polivinilo (Zeman y Zydney, 1996).

Las membranas de acetato de celulosa, en las que se reemplaza un grupo hidroxilo por grupos acetilos, fueron las primeras que se usaron y han sido denominadas de primera generación. Poseen baja adsorción de proteínas, por lo tanto menor tendencia al colmatado que otros polímeros. Son de fácil fabricación y bajo costo. Trabajan en un rango limitado de pH (3-8), temperaturas ($< 50^{\circ}\text{C}$) y concentraciones de cloro (10 – 50 mg/L). Tienen un tiempo de vida media de 6 meses, por lo que han llegado a estar en desuso en los últimos años (Daufinn et al., 1991).

Posteriores a las membranas de acetato de celulosa, se desarrollaron las membranas de poliamidas, las cuales tienen mayor resistencia a la temperatura, al ataque químico, a pHs y al daño mecánico. Pero presentan sensibilidad al cloro, baja permeabilidad y problemas de adsorción, en particular a proteínas, porque son menos hidrófilas que las membranas de acetato de celulosa.

Otro tipo de membranas que tienen amplia aceptación son las de polisulfonas. Forman parte de las denominadas de segunda generación. En ellas la carga en la superficie de la membrana depende del pH de la solución en contacto con ella. Poseen buena estabilidad térmica, resistencia a los pHs extremos (1-13) y a concentraciones de cloro relativamente elevadas (5-200 mg/L según el tiempo de exposición), lo que ofrece garantía en cuanto a su desempeño durante la limpieza. Tienen cierta sensibilidad al compactado, dado que no soportan presiones superiores a 25 bar (Martínez, 2003).

Membranas orgánicas han sido fabricadas también de polímeros acrílicos y fluorados. Entre los acrílicos más representativos están el ácido acrílico y el poliacrilonitrilo, ya

sea bien solos o asociados (ácido acrílico sobre poliamidas o polialcoholes) o formando copolímeros. Se pueden almacenar en seco y tienen buena estabilidad térmica y química. Presentan resistencia mecánica limitada y no se encuentran fácilmente tamaños de poro pequeños. Los fluorados se emplean exclusivamente en microfiltración, siendo los más comunes el polifluoruro de vinilideno (PVDF) y el politetrafluoroetileno (PTFE), ya sea de forma aislada, formando uniones con otros polímeros o en forma de copolímeros unidos. Su resistencia térmica y estabilidad química son excelentes, aunque la permeabilidad es reducida, debido al carácter hidrófobo de la membrana, siendo también difícil obtener pequeños diámetros de poro (Martínez, 2003).

2.1.1.2. Membranas inorgánicas.

Constituyen la tercera generación de membranas, también se denominan cerámicas o minerales. Debido a sus propiedades abren una nueva área de aplicaciones que formalmente no pueden ser desarrolladas por las poliméricas.

Están elaboradas principalmente por óxidos de circonio y aluminio. Fueron introducidas a principio de los años 80's y son las más avanzadas del mercado (Dauffin et al., 1991). Las membranas inorgánicas sinterizadas, se hacen por deposición dinámica de partículas o coloides inorgánicos, con una distribución de tamaños cuidadosamente controlados, sobre un sustrato adecuado. En muchos casos se depositan capas de diferente tamaño de partícula de forma secuencial (Zeman y Zydney, 1996).

Las membranas inorgánicas compuestas de alúmina han surgido de la investigación realizada en la industria nuclear. En el mercado se encuentran fundamentalmente en forma tubular y de monolito o multicanal, es decir se trata de un bloque cerámico atravesado en toda su longitud por varios canales (Figura 2.1). El soporte suele estar realizado en alúmina α (99,6 %) con un diámetro de poro de 2-6 μm . Las capas activas con un espesor de 20 μm , pueden tener diferente naturaleza (alúmina α , alúmina γ , óxido de circonio), según el diámetro de poro deseado. Éstas se elaboran por sinterizado in situ, que consiste en una unión interparticular inducida por calor a temperaturas por debajo del punto de fusión del mineral (Zeman y Zydney, 1996).



Figura 2.1. Membrana cerámica tubular multicanal.

Las de soporte de carbón están constituidas por tubos de carbón grafito poroso de 6 mm de diámetro interior, 2 mm de espesor y 1200 mm de longitud. El interior del tubo está recubierto de una capa fina de óxido de zirconio (ZrO_2) de 10 a 20 μm de espesor (la capa activa). Estas membranas son capaces de separar moléculas con un peso molecular de 20000 o más hasta partículas de 0.1 μm .

También se han fabricado membranas cerámicas con geometrías planas, encontrándose que se pueden conseguir ahorros de energía, porque esta geometría disminuye el diámetro hidráulico, manteniendo sin variación los principales parámetros de desempeño (Grageon y Lescoche, 2000).

Con las membranas minerales se puede trabajar a pHs comprendidos entre 0 y 14, altas temperaturas (hasta 350 °C) y presiones de hasta 10 bar. Son resistentes a casi todos los solventes y oxidantes, excepto al ácido fluorhídrico y al sulfúrico, y en el caso de membranas en base de alúmina, al ácido fosfórico. Se caracterizan por su precio elevado y un volumen muerto considerable (1.5 L/m²) para el caso de la configuración tubular. Son esterilizables con vapor in situ. Poseen capacidad de “backflushing”, técnica en la que se aplica presión desde la corriente de filtrado hacia el retenido, con el fin de disminuir el fenómeno del fouling. Pueden hidratarse con facilidad a temperaturas comunes en filtración, de esta forma la capa superficial de la membrana es más hidrofílica y se disminuye el fouling. Tienen resistencia a microorganismos y pueden almacenarse en seco. Este conjunto de ventajas hace a las membranas inorgánicas muy

deseables para aplicaciones en la industria alimentaria, biotecnológica y química (Zeman y Zydney, 1996).

2.1.1.3. Membranas líquidas.

Se utilizan tanto adsorbidas sobre capilares como emulsionadas. Aunque se han estudiado ampliamente, se les ha encontrado pocas aplicaciones a nivel industrial. Una de ellas es la recuperación de uranio del agua de mar y de las salmueras (Franklin et al., 1989).

2.1.2. Configuraciones.

La membrana en sí es sólo uno de los componentes del sistema de filtración. El conjunto completo incluye las bombas, los recipientes, los tubos y tuberías, las conexiones asociadas, las unidades de monitoreo y control de las variables de operación (temperatura, presión, flujo, etc.) y la parte más importante, el módulo de membrana. El módulo debe satisfacer una serie de requerimientos mecánicos, hidrodinámicos y económicos. Las configuraciones de módulos más utilizadas se presentan a continuación (Zeman y Zydney, 1996).

2.1.2.1. Módulos planos.

Este tipo de módulo usa una serie de membranas planas (Figura 2.2) conformando un arreglo tipo sándwich. Esta configuración consiste en un plato soporte, la membrana y un canal espaciador o separador. Las membranas pueden ser adheridas al plato por medio de tornillos o por medio de un adhesivo, para formar un elemento integral de la membrana. Varios de estos elementos son empacados y atornillados para conformar un módulo completo. El canal puede ser completamente abierto o emplear una pantalla apropiada para generar turbulencia y mejorar la transferencia de materia. El permeado de cada módulo fluye separadamente del flujo de alimentación y se reúne con los de los otros módulos, ya sea dentro del dispositivo o en la parte externa de éste (Zeman y Zydney, 1996).



Figura 2.2. Membranas de configuración plana.

2.1.2.2. Módulos de lámina en espiral.

Se construyen usando unas láminas de membrana plana, que conforman una especie de bolsillo, el cual se forma de la unión de dos láminas de membrana separadas por un plato soporte altamente poroso (una malla). Esta malla define la región para el flujo de permeado. Las membranas son selladas con adhesivo en tres lados para formar un bolsillo. El lado abierto del bolsillo se une a un tubo perforado central que se usa para recoger el flujo de permeado. Varios de estos bolsillos se enrollan espiralmente alrededor de un único tubo colector, usando la malla del lado de la alimentación como separador de los bolsillos entre sí, para establecer el espesor del canal de alimentación deseado (Figura 2.3). El uso de múltiples bolsillos reduce el recorrido del permeado, de esa forma reduce la caída de presión en el permeado y de esa forma reduce los costos globales de manufactura. La espiral entera es recubierta con fibra de vidrio para conferirle resistencia mecánica y para prevenir el desenrollamiento de la espiral bajo presión. La espiral entera es ajustada en el interior de un recipiente tubular de plástico o acero, el cual tiene en ambos extremos un dispositivo anti-telescopio, para prevenir la distorsión de la espiral durante la operación. La alimentación a presión, entra por un extremo del recipiente, de forma que fluya a lo largo de la pantalla plástica y de la superficie de la membrana. El retenido se recoge en el otro extremo del dispositivo. El permeado fluye en el bolsillo de membrana cerrado y en forma espiral y radial hacia el interior, donde es recogido a través del tubo central. El espaciador en el lado del

permeado está diseñado para suministrar la resistencia física que requiere la lámina de membrana cuando está operando a presión, al mismo tiempo permite un paso suficientemente amplio para minimizar la resistencia hidráulica al flujo de permeado.

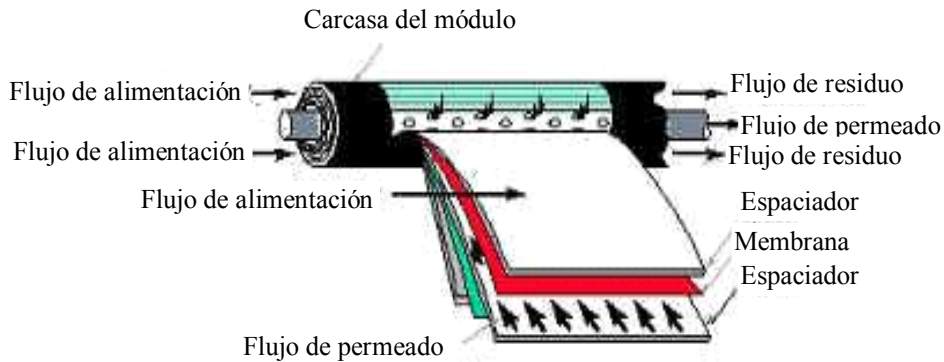


Figura 2.3. Módulo de lámina en espiral.

2.1.2.3. Módulos tubulares.

En este diseño la membrana de forma cilíndrica y el sistema soporte se colocan en el interior de un tubo. La alimentación se bombea hasta el centro del tubo bajo presión, el permeado pasa a través de la membrana en forma radial y se recoge por medio de la carcasa, para luego recolectarse fuera del tubo (Figura 2.4). El retenido pasa tangencialmente en la parte interna de la membrana y sale por el lado opuesto a la entrada de la alimentación (Casp y Abril, 2003).

Debido a su relativamente sencillo diseño, los sistemas de membranas tubulares son bastante fáciles de limpiar y de cambiar, y pueden manejar líquidos con partículas. Se puede aumentar la separación incrementando el caudal de alimentación y las presiones aplicadas. Sin embargo, este diseño proporciona una superficie de membrana comparativamente baja, por lo que los sistemas de membranas tubulares deben diseñarse de forma que minimicen esta deficiencia. (Casp y Abril, 2003).

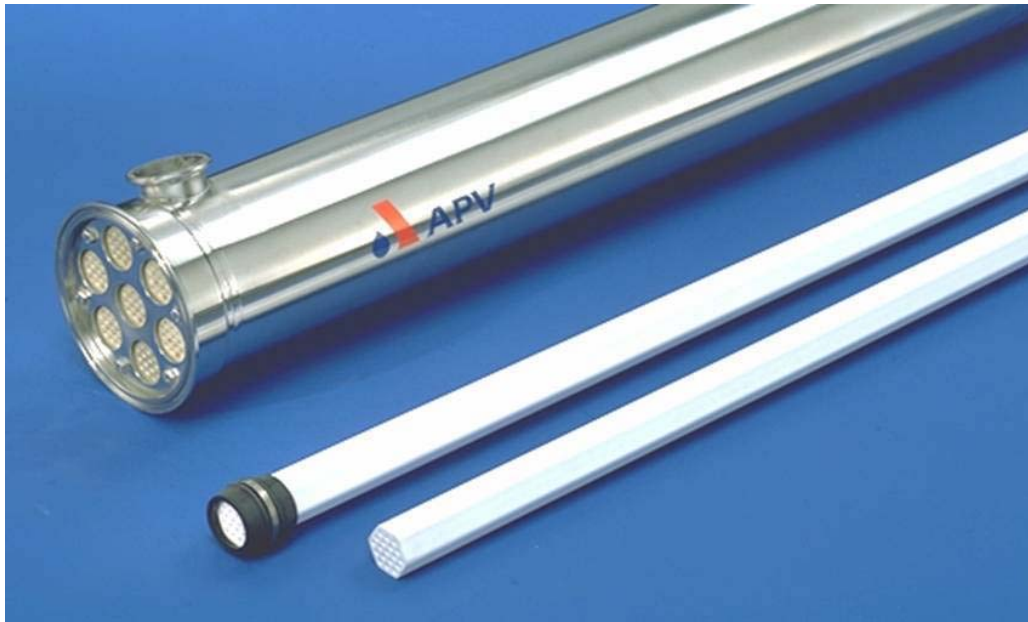


Figura 2.4. Estructura de un módulo tubular.

2.1.2.4. Módulos de fibra hueca.

Los módulos de fibra hueca son cartuchos que contienen haces de 45 a 3000 fibras, las cuales son constituidas por material polimérico y son completamente huecas. Las fibras se orientan en paralelo, están encerradas en un tubo colector del permeado y los extremos están empotrados en una resina (Figura 2.5). Cada fibra tiene un diámetro interior que oscila entre 0.5 y 2.7 mm y la superficie activa de membrana está en el lado interior de la fibra hueca. La cara exterior de la fibra tiene una estructura rugosa y actúa como soporte. La corriente de alimentación fluye través de la cara interior de estas fibras, y el permeado se recoge en el exterior y se elimina en la parte superior del tubo.

Una característica especial del diseño de fibra hueca es la capacidad de enjuague con flujo de agua a través de la membrana, en sentido contrario al paso normal de permeado. Esto es especialmente interesante durante la limpieza, pero también se utiliza con permeado recirculado desde la salida, para eliminar depósitos de producto que se encuentran sobre la superficie de la membrana (Casp y Abril, 2003).

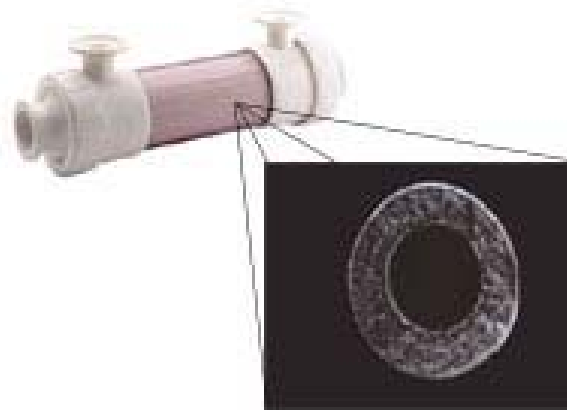


Figura 2.5. Módulo de fibra hueca.

2.1.3. Modos de operación.

Los procesos de separación con membranas se diferencian de la filtración convencional, donde el flujo de alimentación es perpendicular al medio de filtración y se puede utilizar como fuerza impulsora el vacío, la presión, la fuerza centrífuga o incluso, la fuerza de gravedad (Figura 2.6 a). En los procesos con membranas se trabaja siempre a presión positiva como fuerza impulsora, la dirección del flujo de alimentación es tangencial a la superficie de la membrana, en lo que se denomina filtración a flujo cruzado (Figura 2.6 b). El flujo de permeado es perpendicular a la superficie de filtración y se debe trabajar siempre en un sistema cerrado (Casp y Abril, 2003).

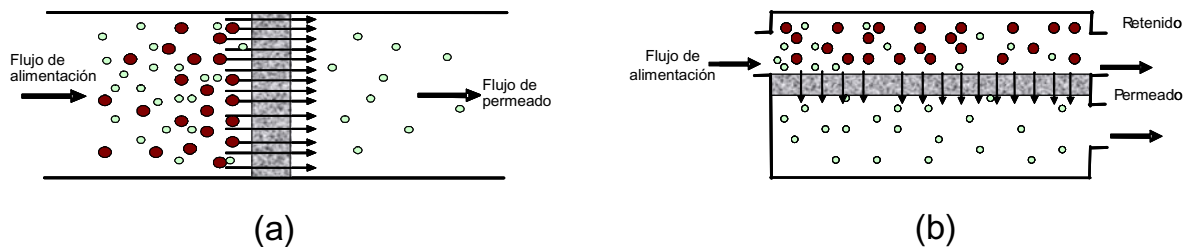


Figura 2.6. Tipos de proceso de filtración: a) Convencional, b) Flujo cruzado.

2.1.3.1. Operación en un solo paso.

La alimentación es bombeada a través del módulo de membranas y el retenido es recogido o alimentado a una etapa siguiente. Este es el proceso de configuración más simple y puede ser usado en forma discontinua o continua. Se utiliza extensamente en osmosis inversa, donde el permeado es el producto de interés (agua pura) y el retenido generalmente se deshecha. Este tipo de sistema no es muy común en ultrafiltración o en microfiltración, donde el retenido es normalmente el producto de interés y donde se requieren mayores flujos de permeado. Estos sistemas de un solo paso se han utilizado en un gran número de aplicaciones para la industria farmacéutica y electrónica en purificación de agua, eliminando partículas y microorganismos. En estas aplicaciones, la filtración puede desarrollarse en la forma de filtración convencional, en la cual el retenido está encerrado en una cámara y se obliga por medio de presión o de vacío a pasar a través de la membrana. En este caso, lo usual es llevar el proceso hasta que el flujo de permeado sea lo suficientemente bajo como para justificar el cambio de la membrana (Zeman y Zydney, 1996). Durante la operación de filtración, la velocidad de flujo media va disminuyendo, en la medida en que la concentración de soluto se incrementa y la membrana se va colmatando. Estos dos fenómenos generan una reducción del caudal de filtrado.

2.1.3.2. Filtración batch.

En el proceso de filtración batch clásico, la corriente de retenido se recircula completamente hasta un tanque de alimentación de gran tamaño. El flujo de permeado se recoge a la salida del sistema, siendo este flujo, de un tamaño muy pequeño comparado con el de retenido que se recircula. La concentración de retenido en el tanque de alimentación, se incrementa con el tiempo en la medida que se obtiene el permeado, ocasionando que el flujo de permeado descienda debido al incremento en la concentración de soluto en la solución y a la colmatación de la membrana (Zeman y Zydney, 1996).

2.1.3.3. Diafiltración.

En la diafiltración, se adiciona agua (o una solución tampón adecuada) al retenido durante la filtración, para mantener la concentración de solutos baja y minimizar el ensuciamiento de la membrana. De esta forma, los solutos que se encuentren en el retenido, pueden seguir pasando a través de la membrana por un mayor periodo de tiempo. La diafiltración puede desarrollarse de dos formas diferentes. En continuo, el agua de dilución se adiciona de manera continua durante la filtración, generalmente procurando que el volumen total de la alimentación permanezca constante. En discontinuo, se deja transcurrir un cierto tiempo de filtración sin adicionar agua de dilución. Después de que se ha reducido el volumen inicial por un valor previamente definido, se repone con agua o solución tampón el volumen gastado y se deja que continúe la filtración. Este proceso se puede repetir varias veces hasta alcanzar el objetivo de separación deseado (Zeman y Zydney, 1996).

2.1.4. Técnicas de caracterización de membranas.

La caracterización de una membrana consiste en la determinación de su estructura, constitución y comportamiento funcional. Se realiza con el objetivo de ayudar a predecir el comportamiento de la membrana durante un proceso de separación determinado. Cuanto más amplia sea la caracterización y mayor número de parámetros sean determinados, más precisa podrá ser la predicción que se realice. Los parámetros de caracterización se dividen en dos grandes grupos: Parámetros estructurales y parámetros funcionales (Palacios, 1998).

En la caracterización estructural se determinan fundamentalmente los siguientes parámetros:

- Distribución estadística de tamaños de poro. Hay que tener en cuenta que rara vez se observan en una membrana poros de un tamaño único.

- Morfología y tamaño medio de los poros, expresados generalmente mediante un factor de forma y un valor de radio o diámetro de poro equivalente.
- Densidad superficial de poro, i.e., el número de poros por unidad de área superficial de la membrana.
- Porosidad en volumen o fracción del volumen total de membrana que está ocupada por los poros o huecos.
- Rugosidad, que pone de manifiesto las diferencias de altura que puede haber en la superficie de una membrana.
- Tortuosidad, porque en general los poros no son cilíndricos, de forma que el área ocupado en la superficie no se corresponde con el volumen ocupado en el interior de la membrana.

En cuanto a la caracterización funcional de las membranas se estudia la permeabilidad, los coeficientes de retención y factores de separación, los coeficientes de difusión efectiva, las características de adsorción, así como diversas pruebas de compatibilidad química, mecánica y física (Palacio, 1998).

Para la determinación de todos estos parámetros se dispone de una serie de técnicas experimentales que permiten evaluar las diferentes propiedades de las membranas. A continuación se presentan en forma resumida las más utilizadas, haciendo énfasis en la microscopía FESEM y en la porosimetría de desplazamiento líquido-líquido (LLDP) que son técnicas empleadas en este trabajo.

2.1.4.1. Métodos de penetración de líquidos.

Son métodos basados en la medida de la presión necesaria para hacer fluir a través de una membrana el líquido en que esta se halla empapada (Bechhold *et al.*, 1931). El punto de burbuja y métodos relacionados (tanto las técnicas de desplazamiento de líquido-líquido como líquido-aire) se usan muy a menudo para hacer una estimación del tamaño de poro medio y de la distribución de tamaños de poro de membranas comerciales, así como para la determinación de defectos en los materiales plásticos

(Schneider *et al.*, 1988; Reichelt, 1991; Zeman y Renault, 1992; Zeman, 1992). No obstante, tienen algunos inconvenientes. Normalmente existe un desconocimiento del ángulo de contacto del fluido con el material, además, en muchos casos se deben utilizar líquidos que pueden modificar ligeramente la estructura de la membrana.

2.1.4.1.1. Método de desplazamiento líquido-líquido (LLDP).

a) Principios del método.

El análisis LLDP se basa en el hecho de que la presión P que se debe aplicar a un líquido dado para desplazar a otro líquido de un capilar, está relacionada con la tensión interfacial (γ) entre los dos líquidos inmiscibles, con el ángulo de contacto θ y con el radio de los poros, r_p , siguiendo la ecuación de Cantor (Calvo *et al.*, 2004):

$$P = \frac{2\gamma}{r_p} \cos \theta \quad (2.1)$$

Si el líquido moja completamente el capilar, $\cos \theta = 1$ y la ecuación se reduce a:

$$P = \frac{2\gamma}{r_p} \quad (2.2)$$

Consideraremos por simplicidad una membrana con tres poros de radios respectivamente iguales a: $r_i > r_k > r_n$. Para desplazar el líquido impregnante del poro de radio r_i es necesario aplicar una presión P_i tal que:

$$P_i = \frac{2\gamma}{r_i} \quad (2.3)$$

A esta presión el flujo del líquido permeante que atraviesa el poro de radio r_i será J_i . El poro de radio $r_k < r_i$ será atravesado por el líquido permeante sólo aplicando una presión: $P_k > P_i$.

Aumentando posteriormente la presión, cuando ésta alcanza un valor P_n tal que:

$$P_n = \frac{2\gamma}{r_n} \quad (2.4)$$

el líquido permeante desplazará al impregnante del poro de radio r_n atravesándolo.

El flujo J_n a la presión P_n será dado por todos los poros de radio inferior o igual a r_n . Por encima de P_n , cualquier aumento posterior de la presión determinará un aumento proporcional del flujo atravesando la membrana. Ya que P_n es directamente proporcional a la tensión interfacial (γ) entre los dos líquidos, si el valor de esta última es suficientemente bajo habrá permeación del líquido permeante a través de poros de dimensiones verdaderamente pequeñas sin necesidad de aplicar presiones elevadas, que podrían alterar la estructura porosa de ciertos tipos de membranas poliméricas.

De la curva experimental flujo/presión se puede obtener a través de la ecuación de Cantor la distribución de la permeabilidad ($L=J/P$) debida a cada tamaño de poro.

Para obtener la distribución del número de poros, es necesario utilizar un modelo de transporte. Asumiendo un movimiento laminar atravesando los poros cilíndricos, se puede aplicar la ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$L_i = \frac{N_i \pi r_i^4}{8 \mu_p l} \quad (2.5)$$

donde N_i representa el número de poros, de radio r_i y longitud l , que son atravesados por el líquido permeante de viscosidad dinámica μ_p .

Despejando N_i de la ecuación anterior y teniendo presente que $r_p = 2\gamma/P$ y que $L = J/P$, se obtiene:

$$N_i = \frac{J_i P_i^3 \mu_p l}{2 \pi \gamma^4} \quad (2.6)$$

Para poros cilíndricos la distribución de áreas sería:

$$A_i = \frac{J_i P_i^3 \mu_p l r_i^2}{2 \gamma^4} \quad (2.7)$$

Del mismo modo se obtiene la distribución de volúmenes de los poros, V_i . Por lo tanto, para conocer el número, área y volumen total basta recordar que:

$$N_t = \sum N_i \quad (2.8)$$

$$A_t = \sum A_i \quad (2.9)$$

$$V_t = \sum V_i \quad (2.10)$$

Se debe tener presente que de las cuatro distribuciones (permeabilidad, número, área y volumen) sólo la primera es obtenida directamente de datos experimentales, mientras que las otras se calculan asumiendo un movimiento laminar a través de poros perfectamente cilíndricos, paralelos entre sí y todos de la misma longitud, l .

b) Líquidos utilizados como permeante y humectante.

Los dos líquidos, permeante y humectante, utilizados para el análisis LLDP son seleccionados según la porosidad de la membrana. Para membranas de tamaño de poro pequeño se deben usar líquidos con tensiones interfaciales bajas y por el contrario para membranas con mayor tamaño de poro se deben usar líquidos con mayores tensiones interfaciales. Las principales características de la mezclas más usadas aparecen en la Tabla 2.1 (Calvo *et al.*, 2004).

Tabla 2.1. Características de las mezclas usadas en el método de LLDP.

Humectante (fase alcohólica)	Permeante (fase acuosa)	Tensión superficial (mN/m)	Viscosidad dinámica (mPas)	r·p (µm·bar)
Metanol/isobutanol	Agua	0.35	3.4	0.007
Isobutanol	Agua	1.7	4.3	0.034
1- Pentanol	Agua	4.8	4.8	0.096
1- Octanol	Agua	8.5	11.1	0.170

Lo que se busca, es que en el caso de membranas con poros muy pequeños, no se tengan que usar presiones muy elevadas que puedan deformar la estructura porosa de la membrana; o por el contrario, que cuando se tengan mayores tamaños de poros, estos no se vean invadidos por el líquido permeante a presiones cercanas a la atmosférica.

2.1.4.1.2. Porosímetro de mercurio.

Este método se basa en los mismos principios que el método de desplazamiento líquido-líquido, pero en este caso se usa mercurio para llenar la membrana seca. A parte del problema del ángulo de contacto que se mencionó antes, esta técnica tiene la desventaja de que, para poros pequeños, las presiones de trabajo suelen ser tan grandes que pueden producir deformaciones importantes del material.

2.1.4.2. Microscopía electrónica.

Se debe destacar que las técnicas de microscopía son de gran importancia porque un primer análisis visual de la estructura superficial de la membrana, es siempre de gran utilidad como paso previo a una posterior caracterización del material poroso (Palacio, 1998).

Clásicamente se han utilizado dos modos de operación en la microscopía electrónica de materiales de membranas: microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy). Actualmente hay un nuevo modo, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, field effect scanning electron microscopy).

Estas técnicas permiten tener imágenes tanto de la topografía de la superficie de la membrana, como de secciones transversales de ella. Dichas imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos. Esto produce una gran cantidad de interacciones entre el material y el rayo electrónico, las cuales permiten identificar los materiales presentes en la muestra así como una caracterización física de los poros y orificios de la superficie. A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño de poro medio y la distribución de tamaños de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura del poro, el espesor de la membrana o de sus diversas capas constitutivas, etc. (Palacio, 1998)

En TEM se utiliza un haz de electrones de entre 100 y 200 keV, obteniéndose la imagen de la diferencia de la dispersión, tanto elástica como inelástica, del haz de electrones, al atravesar zonas con distinta configuración física o composición química.

Para las imágenes de SEM se utilizan los electrones secundarios resultantes de las interacciones del haz de luz con la muestra. En este caso la energía oscila entre 5 y 50 keV. Los equipos de SEM son capaces de conseguir aumentos desde 20X hasta 10^5 X, dando imágenes con una gran profundidad de campo, de modo que proporcionan una valiosa información sobre la textura de las partículas. El principal problema de estas técnicas, es la preparación de las muestras de forma que se obtengan imágenes sin ningún tipo de artificios (Palacio, 1998).

La microscopía FESEM se desarrolló y usó a principios de los años 80' para observar las superficies de los poros en las membranas de ultrafiltración (Kim *et al.*, 1990). Hoy en día se han conseguido muy altas resoluciones (0,7 nm) incluso con haces poco energéticos.

El estudio de las imágenes de microscopía muchas veces se puede completar con un tratamiento estadístico, ya que las imágenes se pueden digitalizar y el mapa de datos resultante se puede analizar con un soporte informático adecuado.

2.1.4.3. Microscopía de fuerza atómica.

Esta técnica permite el estudio de materiales tanto conductores como no conductores, llegando a escala del orden de nanómetros. Fue desarrollada por Binning *et al.*, en 1986 y su principal ventaja frente a la microscopía electrónica, es que no necesita una preparación previa de la muestra (Binning *et al.*, 1986). Aunque es una técnica relativamente nueva, su aplicación en el campo de membranas se está extendiendo a gran velocidad (Fritzsche *et al.*, 1992; Dietz *et al.*, 1992). Ésta proporciona además información topográfica, permitiendo estudiar la distribución de tamaños de poro.

2.1.4.4. Métodos de adsorción-desorción.

Esta técnica consiste en determinar la isoterma de adsorción-desorción y está basada en la ecuación de Kelvin, la cual relaciona la presión de vapor reducida de un líquido plano (Dollimore y Heal, 1964). En este caso también se aplica a las isotermas de adsorción, la teoría de adsorción de BET para obtener el área superficial específica. La ventaja de

este método, es que permite determinar tamaños de poro de unos pocos angstroms; sin embargo por debajo de 2 nm ya no es directamente aplicable la ecuación de Kelvin, y el proceso de llenado de los poros ya no es una simple condensación capilar, sino que está fuertemente influenciado por la energía de interacción con el material. Esto tiene el inconveniente adicional de que el fundamento físico del proceso no está muy claramente establecido.

2.1.4.5. Permoporometría.

La base de esta técnica es el bloqueo controlado de los poros por condensación de vapor, que está presente en una mezcla de gases, y la medida simultánea del flujo del gas a través de los poros (Mey-Maron y Katz, 1986). También es posible obtener la distribución de tamaño de poros usando la ecuación de Kelvin. Presenta los mismos inconvenientes que el método de punto de burbuja, aunque en este caso, el gas condensable suele ser O₂, o vapor de agua. El primero de ellos en muchos casos da un ángulo de contacto próximo a cero con la mayoría de los materiales y no suele modificar la estructura de los materiales; el vapor de agua tiene ángulos de contacto mucho mayores, normalmente conocidos. La mayor incertidumbre cuando se utiliza este método de caracterización, está en la determinación del espesor de la capa de adsorción, valor que es necesario conocer en función de la presión.

2.1.4.6. Termoporometría.

Este método sugerido por Brun *et al.*, en 1997 está basado en el hecho de que el punto de solidificación de un vapor condensado en los poros es función de la curvatura de la interfase. Usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, diferencial scanning calorimeter) se puede observar fácilmente la temperatura de transición de fase y calcular la distribución de tamaños de poro. Es una técnica con características muy similares al método de adsorción-desorción, con el cual comparte ventajas e inconvenientes, aunque, debido a que se trata de un cambio de fase sólido-líquido, el rango de aplicación es algo diferente.

2.1.4.7 Test de retención de solutos.

Se mide la retención y el flujo bajo unas condiciones determinadas, para solutos de varios pesos moleculares, i.e. varios tamaños hidrodinámicos, a partir de ahí se calcula el tamaño de los poros de membrana (Nobrega *et al.*, 1989; Sarboloki *et al.*, 1982). Este el procedimiento más usado y considerado como estándar, aunque tiene el inconveniente de que es difícil de relacionar los valores de retención con los tamaños de poro. Además, está fuertemente condicionado por las variables con las que se ha realizado el proceso y por el tipo de soluto empleado.

2.1.4.8. Métodos espectroscópicos.

Hay otras técnicas que también se pueden usar para estudiar los poros y determinar su tamaño como, por ejemplo las medidas de resonancia magnética nuclear (NMR, Nuclear magnetic resonance), difracción de rayos X tanto con ángulos pequeños como amplios, conductancia eléctrica, etc. (Bean *et al.*, 1970). Glaves y Smith en 1989 propusieron la determinación del tamaño de poro en membranas saturadas con agua, usando NMR. Las medidas de NMR primero se deben calibrar usando un material donde se conozca el tamaño de poro, aunque es preciso asumir una geometría del poro. Las técnicas de difracción de rayos X de ángulo amplio permiten determinar el grado de cristalinidad del material, el cual puede estar relacionado con el tamaño de poro (Sakai, 1994), mientras que las de dispersión de rayos X de ángulo pequeño proporcionan una información estructural importante de los poros a partir de las distintas heterogeneidades de la densidad electrónica (Kaneko, 1994). Usando otras técnicas también se pueden obtener importantes parámetros físicos y químicos: así se hace en la espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) o bien analizar su composición química o la variación de ésta por adsorción de ciertas sustancias, como se puede deducir de análisis por espectroscopía de transformada de Fourier en el infrarrojo (FTIR, Fourier transform infrared).

2.1.5. Aplicaciones de la tecnología de membranas.

2.1.5.1. Clasificación de los procesos con membranas según el tamaño de partícula.

Las membranas poseen habilidad para separar especies que se encuentran en mezclas, modificando así la concentración de dichas mezclas y provocando que una de las corrientes de salida, se enriquezca o se empobrezca en alguna de las especies implicadas. Para lograrlo se basan en una o ambas de las siguientes funciones:

- ❖ Prevención del paso de ciertas especies.
- ❖ Regulación del paso de ciertas especies.

En la prevención o regulación del paso de una especie a través de los poros de una membrana, intervienen tanto el tamaño de poro y la carga superficial de la membrana, como el tamaño de partícula y la carga superficial de la especie química en cuestión. El transporte de una especie en una membrana se logra generando una fuerza motriz a través de ella. El flujo es cinéticamente conducido por la aplicación de trabajo mecánico, químico o eléctrico. De esta manera, se puede clasificar la separación por membranas basándose en el tamaño del material transportado (Scott y Hughes, 1996).

2.1.5.1.1. Microfiltración.

Se utiliza para separar partículas en el rango de 0.05 a 10 μm utilizando membranas porosas, y suele trabajarse con presiones en un rango entre 0.5 y 3 bar. La mayoría de las membranas de microfiltración suelen estar fabricadas con materiales poliméricos, aunque los materiales inorgánicos son también muy utilizados, tales como alúmina, zirconio, titanio, carbono y varios metales (acero, estaño, níquel, etc). Se utilizan principalmente para retener sólidos suspendidos y pueden usarse en procesos de clarificación (como paso previo de limpieza), esterilización y concentración. Algunas

aplicaciones importantes son: esterilización en frío de bebidas y productos farmacéuticos, clarificación de zumos de frutas, vino y cerveza, recuperación de metales como óxidos o hidróxidos coloidales, tratamiento de aguas residuales y de superficie y separación de emulsiones aceite-agua (Scott y Hughes, 1996).

2.1.5.1.2. Ultrafiltración.

Se utiliza para retener moléculas como proteínas, polímeros o partículas coloidales y emulsiones (0.1 – 0.001 μm), aplicando presiones comprendidas entre 1 y 10 bar. Las moléculas pequeñas tales como sales y disolventes o solutos de bajo peso molecular pueden pasar libremente a través de la membrana. Al igual que en microfiltración, las membranas de ultrafiltración pueden estar fabricadas tanto de polímeros como de materiales inorgánicos. La ultrafiltración tiene muchas aplicaciones como etapa de concentración y purificación en la industria láctea (leche, lactosuero, queso, etc) y alimentaria (almidón, proteínas, etc), así como en metalurgia, industria textil (recuperación de tintes) y del automóvil (recuperación de pinturas) y tratamiento de aguas residuales (Scott y Hughes, 1996).

2.1.5.1.3. Nanofiltración.

La nanofiltración es un proceso de membrana intermedio entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa, empleado para retener moléculas orgánicas de bajo peso molecular (200-1000 Da) e iones multivalentes, como por ejemplo Ca^{2+} . La separación de iones se realiza en base a sus características de difusión y carga, con lo que dicha separación se encuentra gobernada por fenómenos de transferencia de materia, consistentes en difusión y flujo a través de poros. Las presiones aplicadas se mueven en el rango comprendido entre 5-30 bar, relativamente bajo en comparación con la ósmosis inversa. Las membranas de nanofiltración son principalmente membranas compuestas, más parecidas a las de ósmosis inversa que a las de ultrafiltración. Las principales aplicaciones de este proceso son la separación de pequeñas moléculas, tales como péptidos, enzimas, antibióticos, tintes, herbicidas, pesticidas e insecticidas, eliminación de la dureza del agua y tratamiento de aguas residuales (Scott y Hughes, 1996).

2.1.5.1.4. Ósmosis inversa.

La ósmosis inversa permite retener moléculas de bajo peso molecular ($< 0.0005 \mu\text{m}$), tales como las sales. La retención de disolventes orgánicos generalmente no es alta debido a que se disuelven en la membrana. La resistencia de ésta es mayor que en la nanofiltración, lo que implica que el flujo, para una presión determinada, es siempre menor. Las presiones a aplicar son del orden de 10 a 50 bar. Se utilizan membranas tanto asimétricas como compuestas, siendo los materiales más comunes triacetato de celulosa, poliamidas aromáticas y polibenzimidazoles (Scott y Hughes, 1996).

Su mayor campo de aplicación está en la desalinización de agua de mar, producción de agua ultrapura, concentración de zumos, azúcares y leche en la industria alimentaria y tratamiento de aguas residuales (Scott y Hughes, 1996).

En el esquema de la Figura 2.7 se presentan las aplicaciones de los diferentes procesos con membranas según el tamaño de las partículas que se quiera separar (Scott y Hughes, 1996).

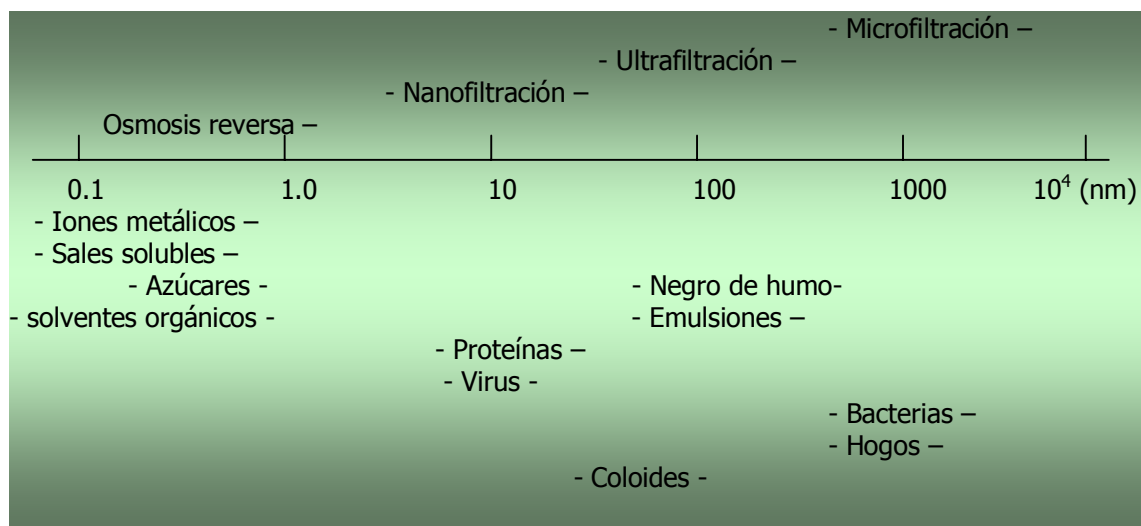


Figura 2.7. Aplicación de algunos procesos de membranas en función del tamaño de partícula.

2.1.5.2. Clasificación de las operaciones con membranas según el objetivo.

La tecnología de membranas se utiliza en un amplio rango de aplicaciones industriales tales como producción de alimentos y fármacos, aplicaciones biomédicas y biotecnológicas, industria papelera y química y tratamiento de aguas residuales (Zeman y Zydney, 1996). Aunque el diseño detallado y la operación están estrechamente ligados a la aplicación específica, estos procesos se pueden agrupar convenientemente con base en el objetivo buscado y el tipo de alimentación que se utilice en cada uno. En la Tabla 2.2. se presenta un resumen de algunos de los procesos más comunes en los que se aplica tecnología de membranas, clasificados por objetivos (Zeman y Zydney, 1996).

Tabla 2.2. Clasificación de las principales aplicaciones de la tecnología de membranas

Concentración

- Proteínas (Enzimas, proteínas lácteas, clara de huevo).
- Espumantes de Polímeros (estireno butadieno, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo).
- Almidón y pectina.
- Producción de levaduras, cultivo de células de mamífero.

Recuperación

- Pinturas de electrodeposición provenientes de baños de lavado y enjuague.
- Agentes de tamizado de textiles (polivinil alcohol y carboximetil celulosa).
- Lignina proveniente de licor kraft negro en procesos de pulpa y papel.
- Colorante índigo, tintas de impresión.

Clarificación/Estabilización

- Jugos de Frutas y vino (remoción de componentes de turbiedad).
- Cerveza (para remover residuos celulares y bacterias).
- Refinamiento de azúcar (remoción de polisacáridos, proteínas, impurezas coloidales).
- Filtración para esterilizar (remoción de bacterias y virus).

Tratamiento de efluentes

- Aguas residuales oleosas (Provenientes de lavado, particularmente de partes metálicas).
- Efluentes de blanqueo en la industria de pulpa y papel.
- Efluentes de curtiembres.

Purificación

- Fraccionamiento de sangre (Plasmaferesis, hemofiltración).
 - Separación de anticuerpos o vacunas provenientes de caldos de fermentación.
 - Intercambio de buffer en purificación de productos farmacéuticos (diafiltración de solventes).
-

Las operaciones de concentración se usan para separar agua (y solutos de bajo peso molecular) de un producto deseado, normalmente formando parte de un proceso de purificación más extenso. Los procesos de recuperación también concentran un componente deseable, pero en este caso se trata de recuperar un componente valioso desde una corriente de deshecho o un subproducto. Los dos procesos, la recuperación y la concentración, recogen el componente valioso en el retenido. Las corrientes de permeado en estos sistemas son generalmente soluciones diluidas. Por el contrario, las operaciones de clarificación o estabilización eliminan grandes cantidades de impurezas de una alimentación dada, para producir una corriente de permeado más deseable.

El tratamiento de efluentes también entrega una corriente de permeado, pero en este caso el permeado es una corriente de agua residual purificada que puede ser más fácilmente descargada o reutilizada (Zeman y Zydney, 1996).

2.1.5.3. Aplicaciones de la tecnología de membranas en la industria láctea.

Entre las aplicaciones de membranas en la industria de alimentos, la industria láctea quizás sea la que mayor aplicación le ha encontrado a esta tecnología. La filtración con membranas se ha usado en leche para separar proteínas, grasa y bacterias, de componentes como sales, lactosa y otros de menor tamaño molecular (Pafylas et al, 1996). En la Figura 2.8 se presenta un esquema de las aplicaciones de la tecnología de membranas en la industria láctea (Cheryan, 1998).

La osmosis inversa (OR) del suero de quesería fue la primera aplicación comercial exitosa de membranas en la industria láctea. Actualmente es la ultrafiltración la que está más establecida y la que es más ampliamente usada. La principal aplicación de la ultrafiltración en este tipo de industria es el fraccionamiento del suero de quesería, seguida por la concentración de la leche para fabricar quesos (Cheryan, 1986; Zeman y Zydney, 1996). La industria láctea moderna normalmente utiliza una de estas configuraciones: cartuchos de lámina en espiral con membranas de polisulfona (PSF) o polietersulfona (PES) o combinación de ambas, y membranas cerámicas tubulares basadas en óxidos de circonio o aluminio (D'Souza y Mawson, 2005).

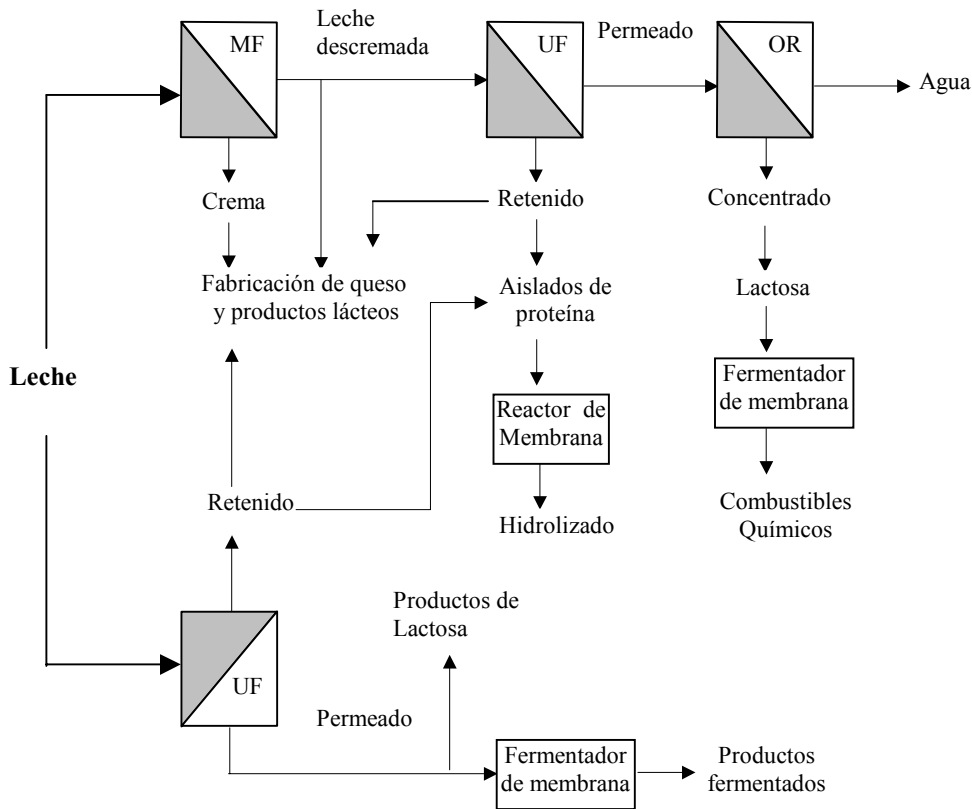


Figura 2.8. Secuencias de procesamiento con membranas en la industria láctea.

2.1.5.3.1. Fabricación de quesos.

La fabricación de quesos se ha definido como un proceso de fraccionamiento, en el cual la grasa y las caseínas son concentradas en la cuajada y la lactosa, proteínas solubles, minerales y vitaminas son eliminadas en el suero. En la Figura 2.9 se presenta un esquema del proceso de fabricación de quesos (Cheryan, 1998; Zeman y Zydney, 1996).

La leche se pasteuriza por calentamiento a 72 °C durante 16 segundos o por calentamiento rápido a 85 °C (sin necesidad de tiempo de sostenimiento), luego se coagula. En esta etapa se precipitan y agregan las proteínas por acción del ácido láctico producido a partir de la lactosa. La producción de ácido láctico (y la coagulación de la leche) puede ocurrir por acción de los microorganismos presentes de forma natural en la leche, por adición de renina (que actúa como catalizador enzimático) o por la adición de una cantidad apropiada de ácido o calor (Cheryan, 1998; Zeman y Zydney, 1996).

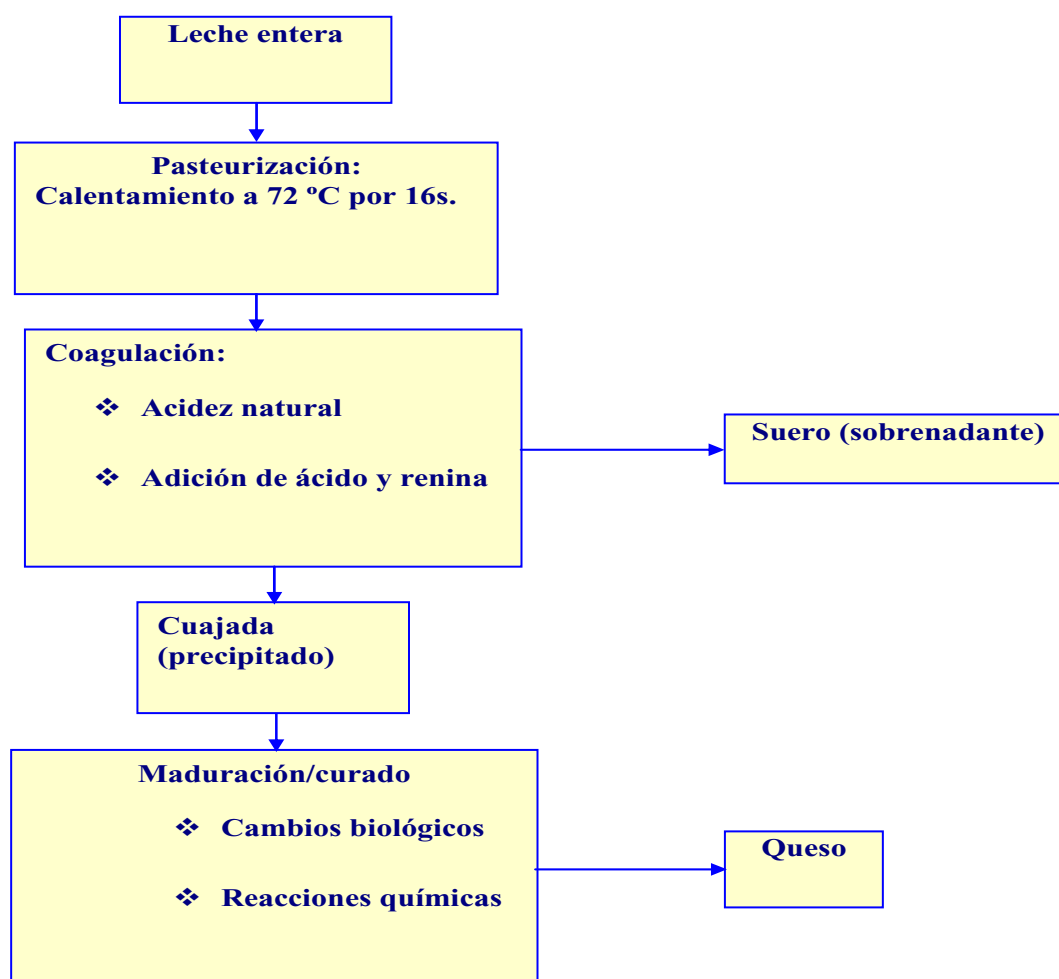


Figura 2.9. Proceso tradicional de fabricación de quesos.

En la leche coagulada están presentes todos los constituyentes y forman una estructura sólida llamada cuajada. Ésta se corta y calienta para liberar la masa de componentes solubles, denominada suero. El suero contiene entre el 80 y 90 % del volumen de leche inicial, y contiene la lactosa y alrededor del 20 % de las proteínas de la leche (Cheryan, 1986; Zeman y Zydney, 1996).

El queso se produce a partir de la cuajada por adición de una mezcla de enzimas, bacterias, hongos y/o levaduras, denominada cultivo starter. La cuajada se moldea y almacena, para permitir que se desarrolle el proceso de curado, el cual constituye una serie de cambios químicos y biológicos complejos, que le dan al queso su textura, color, olor y gusto final (Cheryan, 1998; Zeman y Zydney, 1996).

Una modificación del proceso tradicional de producción de quesos fue introducida en 1959, con el denominado proceso MMV (Maubois, Mocquot y Vassal). La idea del MMV es eliminar el exceso de agua y lactosa de la leche, por medio de una etapa de ultrafiltración antes de la coagulación, eliminando así la necesidad de separar el suero de la cuajada (Figura 2.10). Esta preconcentración puede completarse, usando leche entera o crema de leche (con las proporciones ajustadas para dar la concentración de grasa y proteínas deseadas). Otra posibilidad es separar la grasa por medio de centrifugación, en una etapa posterior a la pasteurización. La leche descremada resultante, es concentrada por ultrafiltración para producir un retenido con la concentración de proteínas apropiada para la clase de queso que se desee. El contenido de grasa se ajusta posteriormente, por adición de parte de la grasa retirada al principio. Las enzimas y los microorganismos apropiados son adicionados a la solución coagulada y el pre-queso resultante es madurado y curado para obtener el queso deseado (Cheryan, 1998; Zeman y Zydney, 1996).

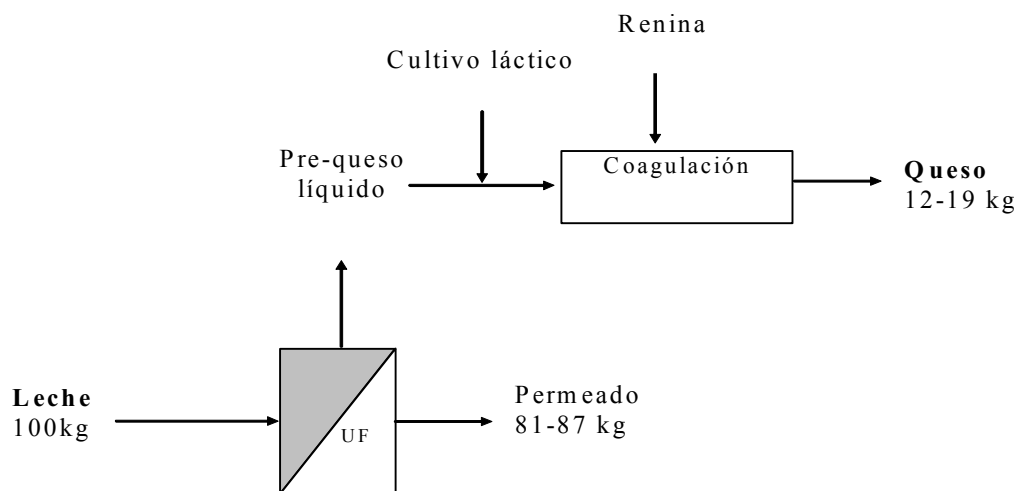


Figura 2.10. Proceso MMV con una etapa de ultrafiltración.

En el proceso MMV la temperatura de la etapa de ultrafiltración debe ser seleccionada cuidadosamente, especialmente en la operación batch. En la Tabla 2.3 se presentan algunos de los efectos de la temperatura sobre las variables más importantes del proceso de ultrafiltración (Cheryan, 1998).

Las ventajas del proceso MMV son diversas. El rendimiento general es entre un 10-30% mayor que el proceso convencional, ya que no se pierden las proteínas del suero, al

ser retenidas en el prequeso durante la ultrafiltración. La cantidad de enzima (renina) usada, se reduce generalmente hasta en un 80%. El problema del tratamiento del suero se disminuye, porque el permeado producido en la etapa de ultrafiltración, se puede tratar o eliminar más fácil que el suero del método tradicional, puesto que tiene menor cantidad de materia orgánica. También se elimina la necesidad de grandes tanques para el calentamiento y cocción de la cuajada, usados para la liberación del suero. Todo esto representa una disminución en los costos de inversión y de operación. Adicionalmente el proceso MMV facilita la operación en continuo, que a su vez mejora la eficiencia del proceso y disminuye los costos (Cheryan, 1998; Zeman y Zydney, 1996).

Tabla 2.3. Efectos de la temperatura sobre la ultrafiltración de leche en el proceso MMV.

Temperatura (°C)	Efecto
2 - 6	✓ Alta viscosidad (alto consumo energético por bombeo) ✓ Bajo flujo ✓ Poco crecimiento microbiano
15 – 45	✓ Poca desnaturalización de proteína ✓ Crecimiento microbiano considerable ✓ Mejor flujo
50 - 60	✓ Buen flujo ✓ Baja viscosidad ✓ Bajo crecimiento microbiano ✓ Alguna de desnaturalización de proteína del suero

2.1.5.3.2. Fraccionamiento del suero de quesería.

El lactosuero es un subproducto de la quesería y de la caseinería. Tiene una composición variable dependiendo del tipo de fabricación de que provenga. En este sentido se distinguen dos tipos de lactosuero, según su acidez sea superior o inferior a 18 °D (Veisseyre, 1980).

- ✓ Lactosuero ácido: producto de la fabricación de quesos de pasta fresca y pasta blanda, así como de la fabricación de caseína láctica.
- ✓ Lactosuero dulce: producto de fabricación de quesos de pastas prensadas y pastas cocidas y por la fabricación de caseínas al cuajo.

El suero dulce es más ampliamente usado en la industria. Contiene por litro, entre 63-67 g de materia seca, de los cuales 45-50 g son lactosa, 7-9 g materia nitrogenada, 6-8 g de sales y 1-2 g de grasa. Los sueros ácidos tienen composición muy variable, contienen menos lactosa y sales minerales que los sueros dulces (Veisseyre, 1980).

El lactosuero es un subproducto de gran interés, no solamente por la presencia de lactosa sino también por su contenido en proteínas solubles ricas en aminoácidos indispensables (lisina y triptofano) y por la presencia de numerosas vitaminas del grupo B (tiamina, ácido pantoténico, riboflavina, piridoxina, ácido nicotínico, cobalamina) y ácido ascórbico. Por otra parte, su contenido relativamente alto de sales, limita su utilización directa como producto alimentario (Veisseyre, 1980).

Debido a su alto contenido en proteínas y lactosa, el suero de quesería presenta una elevada demanda biológica y química de oxígeno (DBO y DQO), lo cual hace que no pueda ser descargado en el sistema de aguas residuales municipales. De las alternativas de procesamiento que se tienen para el suero, la ultrafiltración con membranas es la técnica más atractiva. La Figura 2.11 representa un esquema general de las posibles aplicaciones de la tecnología de membranas en el fraccionamiento del suero de quesería (Cheryan, 1998).

Como se observa en la Figura 2.11, la ultrafiltración, diafiltración, o combinación de ambas, con apropiados tamaños de poro, pueden usarse para eliminar la lactosa y los minerales del suero, obteniéndose una corriente de retenido con mayor concentración de proteína, que puede usarse como aditivo en un gran número de productos lácteos, bebidas, alimentos infantiles y carnes procesadas. El permeado rico en lactosa, debe ser tratado antes de eliminarlo a las aguas residuales. Se ha intentado separar la lactosa para posterior cristalización, o usarla como fuente de carbono en la producción de levaduras, alcohol etílico u otros productos de fermentación (Cheryan, 1998; Zeman y Zydney, 1996).

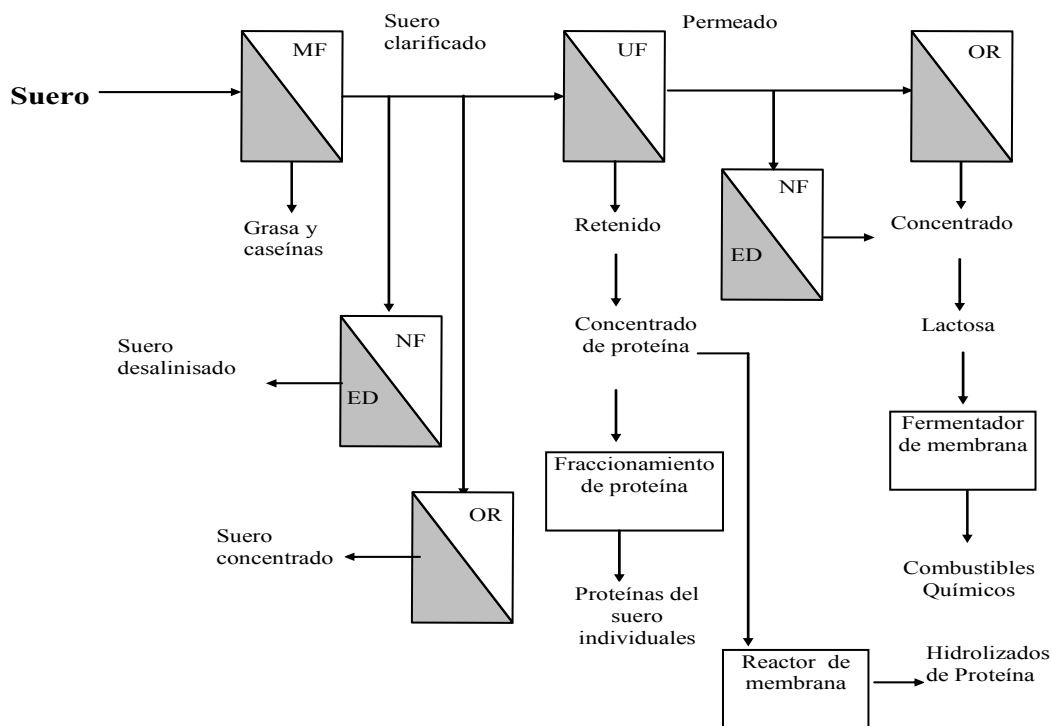


Figura 2.11. Procesamiento con membranas del suero de quesería.

2.2. COLMATACIÓN DE MEMBRANAS.

El principal problema en la aplicación de la filtración con membranas es el descenso progresivo del flujo. Esto disminuye la productividad e incrementa los costos y la complejidad de los sistemas de filtración, ya que se hace necesario implementar mecanismos que restauren las condiciones de la membrana para mantener la viabilidad de los procesos (Song, 1998).

En operaciones controladas por la presión, el descenso del flujo es provocado por una serie de fenómenos que actúan conjuntamente. Por un lado, se presenta un rápido descenso del flujo, el cual se atribuye a un fenómeno denominado “Polarización por Concentración” (CP). Este fenómeno está asociado con el incremento en la concentración de partículas en la región adyacente a la membrana, del lado del retenido. Es el resultado de varios fenómenos que ocurren simultáneamente: a) transporte convectivo de solutos hacia la membrana por efecto del flujo de solvente, b) retención del soluto en la membrana por la limitación en el paso a través de los poros de la

membrana, c) difusión de soluto hacia el grueso de la solución debido al gradiente de concentración que se genera entre este punto cerca de la membrana y el grueso de la solución (D'Souza y Mawson, 2005). La concentración de solutos en la región adyacente a la membrana, puede exceder la requerida para la formación de un gel, originando así la aparición de una capa de gel, la cual altera la resistencia de la membrana y las características del poro (James *et al.*, 2003). Además del descenso debido a CP, el flujo desciende por efecto de la colmatación de la membrana. Este descenso también es inicialmente rápido y luego se estabiliza para llegar a un flujo en estado casi estacionario. Normalmente en el caso de productos lácteos, esto se presenta después de 1-2 horas de filtración (D'Souza y Mawson, 2005; James *et al.*, 2003). Este valor de flujo se usa muy a menudo para caracterizar la respuesta de la membrana ante diferentes condiciones ambientales y de operación (D'Souza y Mawson, 2005).

2.2.1. Agentes de colmatación.

La colmatación comprende el material que queda en la membrana al paso del líquido de alimentación y que forma un depósito sobre la superficie o en el interior de sus poros. Este último caso, es especialmente importante en ultrafiltración y microfiltración, porque las membranas usadas en estos procesos tienen mayores tamaños de poro que las de ósmosis inversa o nanofiltración. La colmatación de las membranas es influenciada por la hidrodinámica del proceso de filtración, las interacciones entre la membrana y los contaminantes en la corriente de alimentación, y entre la capa de colmatación y los contaminantes. Este fenómeno tiene como consecuencias la modificación de las propiedades de transporte de la membrana, causando la reducción de la permeabilidad y la alteración de la selectividad (peso molecular de corte; MWCO) (D'Souza y Mawson, 2005).

En el caso de la industria láctea los fenómenos claves en la colmatación son: a) adsorción de proteínas, b) deposición de partículas o proteínas (incluyendo caseínas o partículas finas de queso, microorganismos y agregados de proteínas), c) deposición de grasas y minerales (especialmente fosfato de calcio) (D'Souza y Mawson, 2005). Los

tamaños moleculares de los principales componentes de la leche se presentan en la Tabla 2.4 (James et al., 2003; Zydney, 1998).

Tabla 2.4. Tamaño molecular de los componentes de la leche.

Componente	Peso molecular	Diámetro (nm)
Agua	18	0.3
Ión Cloruro	35	0.4
Ión Calcio	40	0.4
Lactosa	342	0.8
α -lactoalbumina	14500	3
β -lactoglobulina	36000	4
Inmunoglobulinas	150000-1'000000	9.6
Lactoferrina	78000	
Lactoperoxidasa	89000	
Suero albumina de bovino	69000	5
Micelas de caseína	107-109	25-130
Glicomacropéptidos	7000	
Grasa		2000-10000

Como se ha indicado, las proteínas y minerales juegan un papel primordial en la colmatación de membranas en la industria láctea, mientras que la lactosa y los lípidos son menos importantes, a no ser que se tenga una alta concentración inicial de éstos en la corriente de alimentación (D'Souza y Mawson, 2005).

En este sentido, se destaca a continuación el trabajo realizado por Labbe *et al.* (1990). Estos autores estudiaron la colmatación de membranas inorgánicas de ultrafiltración, utilizando diferentes tipos de sueros de quesería. Los componentes de la capa de colmatación se evaluaron mediante el análisis de infrarrojo (IR) y espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS). Las proteínas se encontraron tanto en el interior de la membrana como en su superficie, siendo mayor la concentración en la superficie. Cualitativamente se observó que el fosfato depositado involucraba como mínimo fosfato de hidrógeno y estructuras de apatita, resultando de diversas interacciones entre fosfato, proteína, calcio y la membrana. Solamente cuando se incrementó el pH, por encima de 6.9, el fosfato alcanzó la estructura típica de una malla de apatita. La colmatación de las membranas se explicó como una interacción entre la proteína y el óxido de circonio (ZrO_2), basada en sus cargas eléctricas relativas, pero también incluía complejos generales ZrO_2 –fosfatos (Na, Ca)- proteínas.

2.2.2. Mecanismos de colmatación de membranas

La colmatación de membranas es un fenómeno extremadamente complejo en el que se involucran a su vez otros fenómenos. La severidad de este fenómeno depende de la naturaleza de las partículas, las condiciones de operación (pH, fuerza iónica, presión y concentración) y la naturaleza de la membrana. Los principales mecanismos de colmatación son el bloqueo de poros y la formación de torta. El bloqueo de poros incrementa la resistencia de la membrana, mientras que la formación de torta crea una capa adicional de resistencia al flujo de permeado. Otros factores tales como adsorción, deposición de partículas en los poros y cambios en la capa de torta, afectan la colmatación a través de uno o ambos de estos dos mecanismos (Song, 1998).

Generalmente, en microfiltración y ultrafiltración, se distinguen dos tipos de fenómenos como son la adsorción y la deposición. La adsorción se refiere a moléculas en contacto directo con la superficie de la membrana. Es debida a interacciones intermoleculares específicas entre las partículas y la superficie de la membrana, y ocurre incluso en ausencia de filtración, es decir en condiciones estáticas (Caric *et al.*, 2000; James *et al.*, 2003). Este tipo de colmatación adhesiva ocurre rápidamente sobre la superficie de la membrana limpia, normalmente es irreversible y opera mediante interacciones hidrofóbicas, enlaces disulfuro, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals e interacciones macromoleculares, entre otras (Hilal *et al.*, 2005). Por el contrario, la deposición (también llamada agregación) se refiere a todos los materiales que se acumulan sobre la membrana, posteriormente a la adsorción. Inducida por filtración, la deposición es a menudo reversible y no adhesiva. Normalmente contribuye a la acumulación de material en la superficie de la membrana, en forma de multicapas durante la formación de la torta y no depende de la química de dicha superficie, a diferencia de la adsorción, que tiene una fuerte dependencia con la química superficial en la membrana (Hilal *et al.*, 2005).

Se debe anotar que el término “irreversible” respecto a la colmatación es relativo. Los cambios ocasionados en la membrana debido a la colmatación, a menudo pueden ser

eliminados por flujo hacia atrás aplicando muy altas velocidades de flujo tangencial o por limpieza química. Normalmente se trabaja por ciclos de operación y limpieza (Zeman y Sydney, 1996).

En cualquier caso, la rápida caída de flujo al inicio de la filtración, normalmente es atribuida al bloqueo de poros de la membrana. El máximo flujo siempre ocurre al principio del proceso, porque en este momento todos los poros están disponibles. El flujo disminuye a medida que los poros se van bloqueando por las partículas retenidas en ellos. Al parecer en su mayoría, los poros son bloqueados solo parcialmente y el grado de bloqueo depende de la forma y el tamaño relativo de las partículas y de los poros. El bloqueo será más completo cuanto más similares sean las partículas y los poros en forma y tamaño. El bloqueo de poros es un proceso muy rápido, comparado con la formación de torta, ya que un solo paso por la membrana puede ser suficiente para alcanzar un alto nivel de bloqueo (Song, 1998).

El descenso del flujo de permeado después del bloqueo de poros es debido a la formación y el crecimiento de la torta sobre la membrana de filtración. A medida que las partículas se depositan sobre la membrana, la capa de torta va creciendo, la resistencia al flujo va aumentando y el flujo de permeado va disminuyendo. Para unas condiciones de operación dadas, hay un espesor de la capa de torta asociado. Es decir, la capa de torta crece hasta alcanzar un espesor de equilibrio, después de lo cual no sigue creciendo. Entonces el flujo de permeado se estabiliza y el sistema alcanza un estado de equilibrio (Song, 1998a).

La acumulación de partículas en la superficie de una membrana es controlada por dos procesos de transferencia de materia opuestos: a) Convección de partículas hacia la membrana, por efecto del flujo de permeado, b) difusión de partículas desde la membrana, por la erosión debida al flujo tangencial del retenido (Wang y Song, 1999)

En varios estudios se ha reportado que existe un valor de “presión crítica”, es decir un valor de presión mínima, que permite que las partículas permanezcan sobre la superficie de la membrana. Si la presión está por debajo de esa presión crítica, las partículas se desprenderán de la superficie de la membrana y regresarán a la solución por efecto del flujo tangencial. Teniendo en cuenta que tanto el bloqueo de poro como la formación

de la torta, necesitan para formarse que las partículas permanezcan sobre la superficie de la membrana, la causa fundamental de la colmatación es la operación de filtración en la que la presión es mayor que la presión crítica. En estas condiciones las partículas en suspensión tienen mayor energía que las que están sobre la superficie de la membrana, por lo que tienden a depositarse en ella para aproximar el sistema a un estado de equilibrio. La colmatación de la membrana es en realidad un proceso para alcanzar un estado de equilibrio, a partir de un estado de no-equilibrio, más que un proceso de deterioro de la operación normal (Song, 1998a).

Además de la presión, existe también un valor de “flujo crítico”. El flujo crítico ha sido considerado como el valor de flujo de permeado a partir del cual se inicia la deposición de partículas sobre la superficie de la membrana. En este punto está presente la CP, pero no se solidifica en forma de torta y es reversible. Operando la filtración a flujos iguales o menores que el flujo crítico, puede reducirse o eliminarse la colmatación irreversible. El valor de flujo crítico es definido por las condiciones hidrodinámicas, el tamaño de poro y la composición de la alimentación (Grandison *et al.*, 2000). El valor de flujo crítico también es influenciado por el valor del esfuerzo cortante τ_w . La relación entre el flujo de permeado J y el esfuerzo cortante τ_w , define el balance entre la velocidad de deposición de partículas (asociada con J) y la erosión de partículas (asociada con τ_w). Diversos estudios han mostrado que en filtración de leche existe una relación crítica $(J/\tau_w)_{crit}$, por debajo de la cual no existe una marcada colmatación de la membrana y se tiene un mejor desempeño, con incremento en los tiempos de filtración y en la cantidad de proteínas recuperadas (Gésan *et al.*, 1995; Gésan *et al.*, 1999). Arriba de este valor crítico, la consolidación de los depósitos debido a su compresión bajo altas presiones, lleva a una estructura de torta irreversible, a un descenso en el flujo de permeado y en la transmisión de proteínas solubles (Le Berre y Daufinn, 1996; Gésan *et al.*, 2000).

A continuación se resumen algunos de los estudios más representativos sobre colmatación de membranas cerámicas por productos lácteos.

Taddei *et al.*, en 1989 estudiaron el efecto de algunos componentes del suero sobre la transferencia de masa en una membrana mineral de ultrafiltración. Se utilizaron

modelos matemáticos para explicar la variación del flujo con el tiempo. Tomando en cuenta la variación en la retención de proteínas y en la resistencia hidráulica de las membranas durante la ultrafiltración, se observó que tanto proteínas como lipoproteínas estaban involucradas en la capa de polarización y en colmatación irreversible por adsorción. A partir de la presencia de partículas en el suero (ej. precipitados inorgánicos), explicaron la construcción de depósito sobre y en la membrana, lo cual contribuyó al descenso en el flujo después de una hora de ultrafiltración. Se cuantificó la importancia relativa de estos fenómenos.

Caric *et al.*, en 2000, investigaron la colmatación de membranas inorgánicas por acción de proteínas del suero, bajo condiciones estáticas y dinámicas. Se utilizaron membranas de circonio de ultrafiltración de 50 nm y de alúmina de microfiltración de 200 nm. El estudio de la adsorción estática indicó que el material de membrana y los tamaños de poro de las membranas, tiene una considerable influencia sobre la cantidad de proteína adsorbida y sobre el efecto que dicha adsorción ejerce en el flujo de permeado y la transmisión de proteína. En los ensayos de filtración se encontró que el flujo de permeado es una función de la concentración de proteína y de la presión transmembrana (PTM). El estudio de la resistencia de colmatación acoplado con la adsorción estática, indicó que el bloqueo de poro relacionado con la adsorción, juega un papel significativo en las membranas de alúmina por poseer poros más grandes.

2.2.3. Modelos de flujo y colmatación.

La tendencia a la colmatación depende de las características de la solución que se está filtrando. Por ejemplo, sistemas con bajas concentraciones de solutos/partículas muestran un patrón lineal, mientras que los que poseen una alta concentración muestran un descenso con patrón exponencial (Tansel et al., 2000).

2.2.3.1. Modelos de presión osmótica.

Cuando un solvente puro como el agua, es filtrado a través de una membrana, por debajo de un cierto límite de presión, el flujo de permeado (J_w), es proporcional a la presión transmembrana aplicada (PTM) (Taddei *et al.*, 1989):

$$J_w = \frac{PTM}{\mu_w R_m} \quad (2.11)$$

donde, μ_w es la viscosidad del agua y R_m es la resistencia intrínseca de la membrana.

Durante la filtración de soluciones que contienen macromoléculas y partículas se presentan dos fenómenos que limitan el flujo, como son la polarización por la concentración de macromoléculas y partículas suspendidas y la colmatación. Ésta genera una resistencia adicional resultante de la adsorción, formación de gel o deposición de partículas. La ecuación del flujo másico de permeado (J), durante la filtración, considerando estos fenómenos quedaría:

$$J = \frac{PTM - \Delta\Pi}{\mu_p (R_m + R_f)} = \frac{PTM_E}{\mu_p (R_m + R_f)} \quad (2.12)$$

donde $\Delta\pi$ es la diferencia en presión osmótica transmembrana inducida por la acumulación de macromoléculas y solutos en la región adyacente a la membrana. La resistencia R_f agrupa la resistencia debida a la colmatación y a la capa de polarización y generalmente se incrementa con el tiempo.

Teniendo en cuenta que la polarización por concentración es reversible y la colmatación es irreversible, si después de una operación de filtración, la membrana es enjuagada con agua, la medición del flujo de permeación de agua (J'_w) bajo la misma PTM, permite determinar la resistencia de ensuciamiento irreversible (R'_f), como sigue:

$$J'_w = \frac{PTM}{\mu_w (R_m + R'_f)} \quad (2.13)$$

De donde se obtiene:

$$R'_f = R_m \left(\frac{J_w}{J'_w} - 1 \right) \quad (2.14)$$

Aunque una pequeña parte del ensuciamiento de la membrana, se puede eliminar durante el enjuague, es válido asumir que R'_f es igual a R_f . Con esto, se pueden calcular la presión transmembrana efectiva PTM_E y la diferencia de presión osmótica $\Delta\pi$ como sigue:

$$PTM_E = J_f \mu_p (R_m + R_f) \quad (2.15)$$

$$\Delta\Pi = PTM - PTM_E \quad (2.16)$$

donde J_f es el flujo de permeado al final del proceso de filtración.

2.2.3.2. Modelos de bloqueo.

Esta estrategia plantea que la colmatación de membranas microporosas puede ser atribuida a varios fenómenos más o menos independientes, pero generalmente coexistentes (Jonson *et al.*, 1996).

a) Bloqueo completo.

Si se asume que cada partícula que llega a la membrana bloquea algún poro o poros, sin superposición de partículas, el flujo volumétrico de permeado (J_v) en función del tiempo estará dado por (Prádamos *et al.*, 1996):

$$\ln J_v = -k_b t + \ln J_{v,o} \quad (2.17)$$

$$k_b = \sigma J_{v,o} \quad (2.18)$$

Donde $J_{v,o}$ es el flujo volumétrico de permeado inicial y σ es la superficie bloqueada por unidad de volumen total de permeado que pasa a través de la membrana.

b) Bloqueo intermedio.

En este modelo y los siguientes dos modelos de bloqueo, se basan en la siguiente ecuación del flujo volumétrico de permeado J_v :

$$J_v = \frac{J_{v,o}}{(1 + kt)^n} \quad (2.19)$$

Si se supone que cada partícula se deposita sobre otra que había previamente bloqueado algún poro, o esta puede también bloquear algún área de membrana, estaremos ante el fenómeno denominado, “bloqueo intermedio”.

En este caso, $n=1$ y $k = k_i J_{v,o} = \alpha J_{v,o}$ (2.20)

donde k_i es una constante cinética del modelo de bloqueo intermedio.

c) Bloqueo completo estándar.

Si cada partícula que llega a la membrana, se deposita en la pared interna de un poro, llevando a la disminución de su volumen. Además si se supone que la membrana es un conjunto de poros cilíndricos, el fenómeno se denomina bloqueo estándar.

En este caso $n=2$ y $k = \frac{1}{2} A J_{v,o} k_s$ (2.21)

$$k_s = \frac{2C}{lA} \quad (2.22)$$

Donde C es el volumen de partículas depositadas por unidad de volumen de filtrado, l la longitud del poro y k_s la constante cinética para el modelo de bloqueo estándar.

d) Formación de torta.

Si cada partícula se localiza sobre otra partícula porque ya no hay espacio para llegar a ningún área de la membrana, se denomina el fenómeno como formación de torta de filtración. En este caso $n=1/2$ y $k = 2A J_{v,o} k_c$ (2.23)

k_c es la constante cinética para el modelo de formación de torta.

En algunos modelos más sofisticados se considera la falta de homogeneidad en la torta en las diferentes regiones, comenzando por el bloqueo de poros dependiente del tiempo que ocurre en la superficie de la membrana, hasta la acumulación de capas posteriores

durante la formación de la torta de filtración. Entregando expresiones que combinan el bloqueo de poro con la formación de torta (Palacio *et al.*, 2002; Yuang *et al.*, 2002).

2.2.3.3. Modelo de resistencias en serie.

Según este modelo, el flujo de permeado (J) viene dado en función de la presión transmembrana (ΔP_A) por la expresión siguiente (Gésan-Guiziuou *et al.*, 1999^a; Daufinn *et al.*, 1991):

$$J = \frac{PTM}{\mu_p (R_m + R_F + R_g)} \quad (2.24)$$

donde: R_F es la resistencia de colmatación, es decir del ensuciamiento irreversible y R_g la resistencia de la capa de polarización, es decir del ensuciamiento reversible.

La presión transmembrana está dada por la ecuación (2.25) como (Pafylas *et al.*, 1996):

$$PTM = \frac{P_{ri} + P_{ro}}{2} - P_p \quad (2.25)$$

Donde: P_{ri} , P_{ro} son las presiones en el retenido a la entrada y a la salida respectivamente, P_p es la presión en el permeado.

Sobre la resistencia de la membrana no se puede actuar, representa la resistencia al flujo que ejerce la membrana completamente limpia y sirve como referencia para evaluar la eficiencia de un proceso de limpieza. Ésta se puede determinar mediante filtración de agua desionizada y la construcción de una gráfica de flujo de permeado contra PTM-

La resistencia de colmatación por su parte, es una medida del ensuciamiento irreversible de la membrana a consecuencia de la acumulación de material. Esta resistencia es específica de la solución a filtrar y se afecta relativamente poco por los parámetros de operación. El único factor que es función de las condiciones de operación y de las propiedades físicas de la suspensión es la resistencia de polarización R_g , la cual es función de la permeabilidad de la capa de polarización y de su espesor, por efecto de la presión aplicada (James *et al.*, 2003). Esta resistencia constituye el ensuciamiento

reversible y puede incluso llevarse a valores mínimos por manipulación de las condiciones de operación. Cuando está empezando el proceso de filtración, R_F es prácticamente cero, a medida que procede la filtración, se va incrementando y después de un cierto tiempo de operación, alcanza un cierto valor estable. Es muy difícil diferenciar el efecto de una resistencia o de otra, de hecho en muchas ocasiones se engloban R_F y R_g como R_f .

Si la membrana está completamente limpia, es válido suponer que la resistencia que se tenga será debida principalmente a la membrana y a la capa de polarización del gel (R_g). En esas condiciones la resistencia de colmatación (R_F) deberá ser mínima, ya que la membrana está limpia. Partiendo de esta suposición, se llega a la ecuación:

$$R_g = \frac{PTM}{J\mu_p} - R_m \quad (2.26)$$

Si se hacen mediciones del flujo de permeado (J_f) al final del proceso de filtración, cuando la membrana está completamente colmatada, se podría medir la resistencia de colmatación como sigue (Gan *et al.*, 1999; Daufinn *et al.*, 1991):

$$R_F = \frac{PTM}{J_f\mu_p} - R_m - R_g \quad (2.27)$$

Teniendo en cuenta que R_F es la suma de las resistencias debidas al material acumulado en los poros (R_i) y en la torta (R_c), R_F se puede expresar como (Birt y Bartlett, 2002):

$$R_F = R_c + R_i \quad (2.28)$$

En algunos modelos se tiene en cuenta la variación de la resistencia de colmatación con el tiempo, obteniéndose expresiones que presentan el comportamiento de esta resistencia con cinéticas de primer orden (Tansel *et al.*, 2000).

2.3. LIMPIEZA QUÍMICA DE MEMBRANAS.

La limpieza es definida como un proceso en el cual un material es liberado de sustancias que no forman parte integral de éste. La desinfección por su parte, implica la destrucción de todos los microorganismos patógenos y una marcada reducción de los saprofitos, que pueden afectar la calidad del producto final. El objetivo de la limpieza y la desinfección es obtener una estructura físicamente limpia (que ofrezca un desempeño de flujo y separación adecuados), químicamente limpia (libre de residuos que puedan contaminar el producto a procesar) y biológicamente limpia (donde se haya alcanzado una adecuada reducción de la carga microbiana) (D'Souza y Mawson, 2005).

Para alcanzar los objetivos de la limpieza, los protocolos de limpieza química deben usar a menudo productos químicos agresivos, bajo condiciones que ponen a prueba la tolerancia a pH y temperatura del material de la membrana. Aunque en algunas aplicaciones las membranas requieren procesos de limpieza en periodos de semanas o meses, en el caso de la industria láctea y en la mayoría de las aplicaciones alimentarias, los ciclos de limpieza son diarios (Blanpain-Avet, *et al*, 2004; Drioli y Giorno, 1999). Esto hace necesario optimizar los protocolos de limpieza, tanto desde el punto de vista de la composición química de las soluciones a usar, como de las condiciones de operación durante la limpieza y los tiempos de aplicación de la misma. Así se busca minimizar los efectos adversos de los agentes de limpieza sobre la vida de la membrana, disminuir los costos de agentes químicos, los volúmenes de consumo de agua y de aguas residuales, y las interrupciones de los procesos de manufactura (Daufin *et al.*, 1991).

Una inadecuada solución al problema de la limpieza incrementa los costos del proceso de filtración:

- ✓ Un protocolo de limpieza muy agresivo conlleva un deterioro irreversible de la membrana y un incremento en la frecuencia de cambio. Los costos por cambio de las membranas en la industria láctea se han estimado entre el 24-40 % del costo total de las operaciones de filtración (Cheryan, 1998).

- ✓ Un protocolo con baja efectividad de limpieza incrementa los tiempos y por ende los consumos de energía y de mano de obra, además de disminuir la productividad por afectar el desempeño de la membrana en los procesos siguientes e incrementar el riesgo de contaminación del producto.

2.3.1. Agentes de limpieza.

La limpieza es una reacción heterogénea entre la solución de limpieza y la capa de contaminantes. Para lograr una limpieza efectiva, los agentes de limpieza deben tener las siguientes características (D'Souza y Mawson, 2005):

- Una concentración del compuesto activo óptima, con buenas características de solubilidad y enjuague.
- Desprender y disolver el material de colmatación, y mantenerlo en suspensión para evitar la redeposición de material sobre las superficies ya limpias.
- Un bajo o moderado nivel de espuma.
- Buena compatibilidad con las membranas y los otros componentes del sistema.
- Promover la desinfección de las superficies húmedas.

Aunque muchos agentes de limpieza se pueden usar individualmente (e.j. hidróxido de sodio), lo más común a nivel industrial es la utilización de mezclas de diferentes agentes químicos en forma de formulaciones detergentes. Estas formulaciones de limpieza son diseñadas para cumplir los requerimientos de remoción de contaminantes específicos, manteniendo un buen balance entre la acción sobre los contaminantes, el efecto sobre las membranas, el costo y la conveniencia para ser utilizados en el ambiente de una planta industrial. Las formulaciones de limpieza normalmente consisten en una mezcla de álcalis, fosfatos, secuestrantes y agentes humectantes (surfactantes). En la Tabla 2.5 se presentan los agentes químicos más comúnmente usados en la limpieza de membranas (D'Souza y Mawson, 2005).

Tabla 2.5. Principales categorías de agentes químicos utilizados en la limpieza de membranas.

Categoría	Ejemplo
Cáusticos	Hidróxidos, carbonatos y fosfatos
Oxidantes/desinfectantes	Peróxido de hidrógeno, ácido peroxiacético, hipoclorito de sodio, metabisulfito.
Ácidos	Cítrico, nítrico y fosfórico.
Agentes Quelantes	EDTA, ácido cítrico.
Surfactantes	Aniónico y no-iónicos
Enzimas	Proteasas y lipasas.

2.3.1.1. Cáusticos.

Se utilizan normalmente para limpiar membranas colmatadas con materia orgánica. Su función es doble, hidrolizan y solubilizan. Sustancias como el hidróxido de sodio (NaOH) y potasio (KOH), que son altamente alcalinas, liberan iones hidróxido. Por su alta alcalinidad hidrolizan rápidamente materia orgánica como proteínas y polisacáridos. La estructura terciaria de las proteínas es destruida y reducida a péptidos de menor tamaño. Las grasas y aceites son saponificadas por los cáusticos generando micelas de jabón solubles en agua. Esta reacción se favorece a altas temperaturas (>50 °C).

Una función muy importante de los cáusticos es que incrementa la carga negativa de las sustancias húmicas, con lo que se facilita su remoción desde las membranas, función muy importante en las membranas utilizadas en el tratamiento de aguas. Durante la limpieza cáustica, el pH de la solución puede estar por encima de 13. A este pH, los grupos fenólicos pueden disociarse alrededor del 50 % y como resultado la carga negativa de las moléculas orgánicas se incrementa grandemente y por ende su solubilidad. Adicionalmente las moléculas de materia orgánica tienden a adquirir configuración lineal debido a la repulsión entre las cargas negativas de los grupos funcionales. Este cambio en la configuración de las moléculas, desprende la capa de colmatación y permite una fácil penetración de los agentes químicos, mejorando la transferencia de masa e incrementando la eficiencia de la limpieza (D'Souza y Mawson, 2005; Bartlett *et al.*, 1995).

En muchos casos las soluciones de hidróxidos (NaOH, o mezclas de NaOH/KOH) se utilizan mezcladas con hipoclorito de sodio (NaOCl). Para esto el pH de la solución

debe estar por encima de 11, para evitar la corrosión de los elementos metálicos del sistema (Daufinn *et al.*,1991).

2.3.1.2. Oxidantes/desinfectantes.

La higienización de las plantas de membranas puede llevarse a cabo durante la limpieza. Teniendo en cuenta que los desinfectantes deben higienizar todos los elementos del sistema que están en contacto con el producto. Éstos deben estar exentos de efectos adversos sobre el material de la membrana o sobre los otros elementos del sistema, además de cumplir con los requerimientos usuales para la higienización de plantas de alimentos, como son eficacia contra mohos, levaduras y bacterias, carencia de residuos de sabor, bajo costo y fácil uso. (D'Souza y Mawson, 2005).

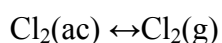
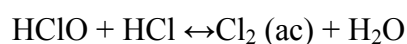
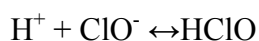
Los oxidantes más comúnmente usados incluyen peróxido de hidrógeno y sustancias cloradas. La oxidación de polímeros orgánicos genera grupos funcionales que contienen más oxígeno, como son cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Estos grupos funcionales incrementan la hidrofiliidad de los compuestos y reducen la adhesión de los contaminantes a la superficie de la membrana. El hipoclorito normalmente actúa como agente de desprendimiento del material depositado sobre la membrana y en el interior de los poros (Cheryan, 1998). Sin embargo puede afectar la vida útil de la membrana si se utiliza sin precaución. El dicloroisocianuro es otro agente de higiene satisfactorio, pero los dióxidos de cloro tienden a ser menos efectivos. Los productos basados en el ácido peracético son también desinfectantes ideales, son compatibles con casi todas las membranas, tienen la ventaja de ser fácilmente enjuagables y pueden pasar incluso a través de las membranas de osmosis inversa, con lo cual se garantiza la higiene del lado del permeado. Productos basados en compuestos de amonio cuaternario y yodo, los cuales son usados en otras aplicaciones alimentarias, no pueden ser usados, porque a menudo se adsorben sobre la superficie de la membrana, causando descenso del flujo y daño irreversible (D'Souza y Mawson, 2005).

Para las membranas más sensibles, se pueden usar los agentes de higiene basados en metabisulfito de sodio, ya que no es un oxidante. Una desventaja significativa de su uso es el largo tiempo de reacción que se requiere, lo cual incrementa los tiempos muertos

de la membrana. Por lo que es recomendado para utilizar durante la noche, cuando no se necesita la desinfección rápida, aunque se debe tener precaución para evitar la corrosión (D'Souza y Mawson, 2005).

A menudo se utilizan mezclas de oxidantes con sustancias cáusticas para formar los llamados cócteles de limpieza. Existen cuatro razones que apoyan este tipo de práctica, especialmente cuando se mezclan los cáusticos con desinfectantes clorados:

- ✓ Incremento en la eficiencia de limpieza. La mezcla suministra un sinergismo porque la capa de colmatación tiende a presentar una estructura más abierta a condiciones cáusticas, debido al cambio de configuración ya mencionado, con lo que se facilita el acceso de las sustancias cloradas para alcanzar la capa interna del material de colmatación, facilitando la transferencia de masa y las reacciones entre el cloro y el material de colmatación, incrementando así la eficiencia de la limpieza.
- ✓ Control del exceso de oxidación en la membrana y otros componentes del módulo. A condiciones ácidas, el cloro es un fuerte oxidante con potencial para dañar la membrana y los otros elementos del sistema de filtración. Al mezclar el cloro con sustancias cáusticas que suban el pH, se previene este efecto oxidante.
- ✓ Disminución de los equipos y simplicidad de la operación de limpieza. Ya que tanto los cáusticos como los oxidantes se necesitan para una eficiente limpieza de la membrana, la mezcla de ellos permite conducir la limpieza en una sola etapa.
- ✓ Reducción de los riesgos para la salud humana durante la operación de limpieza. A condiciones ácidas el cloro tiene tendencia a migrar a la fase gaseosa, según la siguiente reacción:



Cuando el pH se incrementa, los tres equilibrios tienden al lado izquierdo, con lo que la concentración de cloro en la fase gaseosa $\text{Cl}_2(\text{g})$ tiende a disminuir.

2.3.1.3. Ácidos.

Los ácidos son utilizados principalmente para disolver precipitados de sales inorgánicas o películas de óxido. El ácido nítrico y el fosfórico son utilizados muy a menudo en la limpieza de membranas en planta, pero el ácido fosfórico tiene limitaciones porque puede dañar el material de las membranas inorgánicas. El ácido cítrico está siendo usado cada vez más, por su suavidad, comparado con el ácido nítrico. Además enjuaga fácilmente y no corroe las superficies. Los ácidos en general pueden también hidrolizar algunas proteínas y polisacáridos.

2.3.1.4. Agentes quelantes.

En general eliminan depósitos minerales y previenen su re-deposición al formar complejos en suspensión. Si existe la presencia de cationes divalentes (ej. Calcio) y materia orgánica, el efecto de puente salino puede causar un tipo de colmatación más densa y adhesiva. La eliminación de cationes divalentes por ácidos o agentes quelantes como el EDTA puede mejorar la limpieza de la membrana sucia con este tipo de mezclas. Cuando la superficie de la membrana está colmatada con óxidos de hierro, el ácido cítrico es muy efectivo porque no solamente disuelve los precipitados de óxido, sino que también puede formar complejos con el hierro.

2.3.1.5. Surfactantes.

Existen cuatro clases de surfactantes: Aniónicos, no-iónicos, catiónicos y anfotéricos. Los dos primeros grupos son los recomendados para usar en la limpieza de membranas. Los aniónicos tienen carga negativa cuando se disocian en agua y son normalmente sólidos como sales de sodio, potasio o amonio. Los no-iónicos, como su nombre lo indica no ionizan en solución. Tienden a formar poca espuma, son independientes del pH y son fáciles de enjuagar, pero son generalmente menos efectivos que los aniónicos. En general los surfactantes cumplen diversos papeles en la limpieza de membranas,

pero su desempeño depende del tipo, la concentración y el ambiente fisicoquímico en que se encuentren. En agua pueden formar micelas con grasas, aceites y proteínas. De esta forma previenen el ensuciamiento de la membrana por parte de este tipo de sustancias, ya que facilitan su solubilización y emulsificación. Ayudan a mantener las superficies húmedas; facilitan la eliminación de sólidos y materiales suspendidos, estabilizan la espuma, adsorben sobre las superficies y modifican sus propiedades y actúan como biocidas. En el caso de surfactantes no-iónicos (con cabeza hidrofílica y tallo hidrofóbico), las interacciones con la membrana son dominadas por las reacciones hidrofílica/hidrofóbica. Si la membrana es hidrofóbica, el tallo hidrofóbico del surfactante se adherirá preferiblemente a su superficie y la cabeza hidrofílica se orientará hacia la fase acuosa. Esta situación genera en la membrana una especie de recubrimiento hidrofílico, resultando en una membrana más hidrofílica. De hecho los surfactantes han sido usados como método para modificar la superficie de ciertas membranas mejorando su hidrofilidad o su habilidad de humectación. Algunos surfactantes pueden afectar las interacciones hidrofóbicas entre bacterias y membranas, también pueden alterar las funciones de la pared de las células de las bacterias, por lo que son de relevancia en la colmatación dominada por la formación de biopelículas, fenómeno particularmente importante en las membranas utilizadas en el tratamiento de aguas.

2.3.1.6. Enzimas.

Los limpiadores enzimáticos se utilizan usualmente cuando la membrana impone limitaciones de pH (menor o igual a 10) o se tiene una alta concentración de sólidos. Las enzimas ofrecen ventajas sobre los limpiadores cáusticos o ácidos, debido a que son biodegradables y ofrecen menores problemas de contaminación ambiental. Son menos agresivas y altamente específicas, lo que permite alargar la vida de la membrana. Los volúmenes de enjuague son reducidos y no se requiere la neutralización de efluentes, con lo que se facilita el tratamiento de aguas residuales. Mejoran la eficiencia de la limpieza, reducen los costos energéticos por trabajar a bajas temperaturas y las sustancias químicas utilizadas son menores (Argüello *et al.*, 2003). Estas ventajas han promovido el interés en reemplazar los limpiadores convencionales por los enzimáticos,

pero se debe tener cuidado en no salirse del estrecho rango de tolerancia a pH, agentes secuestrantes, surfactantes y detergentes que tienen las enzimas. Otras desventajas de las formulaciones basadas en enzimas son: su costo, la relativamente baja velocidad de acción y el deterioro que pueden ocasionar sobre el material que se este procesando.

En la industria láctea, las proteasas son las más comúnmente usadas en las formulaciones de detergentes enzimáticos o como complemento de detergentes alcalinos. Estos últimos son muy usadas cuando se tiene alta concentración de proteínas con grandes depósitos de sólidos en la capa de colmatación.

2.3.2. Mecanismos de limpieza química.

La optimización de los protocolos de limpieza de membranas requiere el entendimiento de las complejas interacciones entre los constituyentes de la alimentación y las membranas. Además de conocer cómo las condiciones de operación afectan la limpieza y el subsiguiente desempeño, así como la estabilidad de los agentes de limpieza (D'Souza y Mawson, 2005).

Los procesos de limpieza deben remover los depósitos de colmatación y restaurar las características de separación y flujo de las membranas. En la práctica, esto se alcanza mediante una variedad de interacciones químicas y físicas entre las soluciones de limpieza y los sólidos en la superficie de la membrana. Los elementos claves de una estrategia de limpieza son el tipo y la concentración de los detergentes y desinfectantes, el orden y la duración de las etapas de limpieza, y los parámetros de operación del sistema durante la limpieza (D'Souza y Mawson, 2005).

Durante algún tiempo los procesos de limpieza se desarrollaron más como un arte, escogiendo el ciclo óptimo por ensayo y error. Aunque los principios básicos del proceso de limpieza habían sido identificados, los estudios presentados eran poco cuantitativos y se reducían a comparar la efectividad de diferentes protocolos de limpieza en diferentes sistemas de filtración (Blanpain-Avet, et al, 2004; Drioli y Giorno, 1999).

Actualmente en la literatura se presentan diferentes modelos cinéticos que describen el comportamiento de los sistemas de membranas durante la limpieza química. La mayoría de ellos están basados en el descenso de la resistencia de colmatación durante el proceso de limpieza y en parámetros como la eficiencia de la limpieza.

2.3.2.1. Eficiencia de la limpieza.

La eficiencia de la limpieza representa la parte relativa de colmatación de la membrana, que se ha removido con el proceso de limpieza. Diversos autores han propuesto métodos para evaluar la eficiencia de la limpieza (E_l) con diferentes criterios para definir cuando una membrana está hidráulicamente limpia. Una de ellas es la comparación entre la resistencia hidráulica de la membrana después de un proceso de limpieza (R_{wc}) y la resistencia hidráulica intrínseca de la membrana (R_m). Si el valor de esta relación es menor que 0,067 se considera que la membrana está limpia (Argüello *et al.*, 2003).

$$E_l = \frac{R_{wc} - R_m}{R_m} \times 100 \quad (2.29)$$

La diferencia entre la resistencia de la membrana después de la limpieza y la resistencia de la membrana virgen se define como la resistencia residual:

$$R_{rs} = R_{wc} - R_m \quad (2.30)$$

Como la dificultad de la limpieza depende del grado de ensuciamiento de la membrana en el momento de iniciar la limpieza, es conveniente evaluar la relación entre la resistencia hidráulica removida durante la limpieza ($R_F - R_{wc}$) y la resistencia hidráulica removida si la membrana se limpiara al 100% ($R_F - R_{wci}$). R_{wci} es la resistencia hidráulica de la membrana al iniciar la etapa filtración antes del respectivo proceso de limpieza. En caso de usarse una membrana virgen $R_{wci} = R_m$.

$$E_l = \frac{R_F - R_{wc}}{R_F - R_{wci}} \times 100 \quad (2.31)$$

Otra alternativa para evaluar la eficiencia de la limpieza es calcular el porcentaje de recuperación del flujo (FR) (Blanpain-Avet *et al.*, 2004).

$$FR = \frac{R_m}{R_{wc}} \times 100 \quad (2.32)$$

2.3.2.2. Cinética de eliminación de la capa de colmatación.

Gant *et al.*, en el 2002, propusieron un modelo de decaimiento de primer orden para la resistencia de colmatación en la limpieza de membranas cerámicas con NaOH y peróxido de hidrógeno simultáneamente. Estas membranas habían sido utilizadas en la filtración de cerveza. El modelo presenta las ecuaciones siguientes:

$$\frac{dR_f}{dt} = -k_1 R_f \quad (2.33)$$

$$\ln\left(\frac{R_f}{R_{\max}}\right) = -k_1 t \quad (2.34)$$

donde k_1 es la constante de velocidad, que es función de la temperatura y del tipo de limpieza que se esté utilizando; R_{\max} es la máxima resistencia de colmatación al principio de la limpieza y t el tiempo .

Diferentes autores han propuesto modelos de segundo orden para la cinética de limpieza de membranas cerámicas utilizadas en la ultrafiltración de leche descremada y soluciones de proteínas lácteas (Merin *et al.*, 2002; Daufinn *et al.* 1992; Bird y Bartlett, 2002).

$$\frac{dR_f}{dt} = -k_{II} R_f^2 \quad (2.35)$$

$$\frac{1}{R_f} = k_{II} t + \text{constante} \quad (2.36)$$

donde K_{II} es la constante de velocidad de segundo orden.

Este modelo ha sido utilizado en la limpieza de membranas cerámicas con hipoclorito de sodio y ácido nítrico (Dauffin *et al.* 1992) y con hidróxido de sodio (Bird y Bartlett, 2002; Merin *et al.*, 2002). El comportamiento de R_f en este caso, es debido fundamentalmente a la disminución de la capa de colmatación, porque el efecto de la capa de polarización del gel es despreciable (Bird y Bartlett, 2002).

Blanpain-avet *et al.*, en 2004, propusieron un modelo cinético de orden m para la limpieza con NaOH de membranas cerámicas, utilizadas en la filtración de concentrados de proteínas del suero.

$$\frac{dR_f}{dt} = -k_m R_f^m \quad (2.37)$$

donde k_m es la constante de velocidad de la reacción de orden m .

Para el proceso evaluado estos investigadores encontraron que la limpieza no se ajustaba a un único orden de reacción, sino que se tenían varios órdenes de reacción aparentes ($m=1.5, 2, 2.5$ y 3).

2.3.2.3. Estrechamiento de poro.

Este es un criterio que permite ilustrar mejor el grado de limpieza y el avance en la eliminación de la capa de colmatación. Además permite determinar el valor de la resistencia de colmatación por acumulación de material en los poros R_i . Teniendo en cuenta que los depósitos de material acumulado en los poros, se dilatan al contacto con el hidróxido de sodio, el diámetro efectivo de poro (d_e) está dado por el diámetro nominal de poro (d_0) menos el doble del espesor del depósito en los poros dilatados (Bird y Bartlett, 2002):

$$d_e = d_0 - 2 \left[\left(\frac{\delta}{K_{II}t + \delta} \right) (\Omega K_{II}t + \delta) \right] \quad (2.38)$$

donde δ es el espesor del depósito en los poros sin dilatar y Ω la relación de espesores entre el depósito dilatado y sin dilatar.

La relación entre el diámetro de poro efectivo (d_e) y la resistencia debida al material en los poros (R_i) se puede establecer por la ecuación de Carman-Kozeny modificada (Bird y Bartlett, 2002):

$$R_i = \frac{36h_k(1-\varepsilon)^2\phi}{\varepsilon^3 d_e^2} \quad (2.39)$$

donde h_k es el factor de tortuosidad, ε la porosidad del depósito y Φ el espesor de la membrana.

Merin *et al.* (2002), propusieron una expresión para determinar el estrechamiento del poro basado en la ecuación de Poiseuille's, como una relación entre el diámetro del poro de la membrana después de la limpieza (d_{cf}) y el diámetro del poro de una membrana nueva (d_c).

$$\text{Estrechamiento} = \frac{d_{cf}}{d_c} = \left(\frac{R_m}{R_m + R_{wc}} \right)^{1/4} \quad (2.40)$$

Se debe tener en cuenta que la ecuación de Poiseuille's es una aproximación muy aceptada para la determinación de un diámetro medio de poro de membranas de ultrafiltración, a pesar de la amplia distribución de poros que se presentan en este tipo de membranas (Merin *et al.*, 2002).

2.3.3. Efectos de la limpieza a largo plazo.

La gran mayoría de los estudios sobre limpieza de membranas que se presentan en la literatura, están basados en ensayos en los que se determinan efectos por la aplicación de un determinado proceso una sola vez. Es decir, en muy pocos estudios se evalúan los efectos de aplicar en forma consecutiva un cierto proceso ya sea de filtración o de limpieza. En este ámbito vale la pena destacar algunos de los trabajos donde se han evaluado efectos a largo plazo.

Liikanen *et al.* (2002) evaluaron la eficiencia de diferentes agentes químicos en la limpieza y el efecto de cada agente de limpieza sobre membranas poliméricas de NF, utilizadas para filtrar agua superficial tratada por métodos convencionales. Las membranas sucias fueron limpiadas semanalmente y se comparó su eficiencia de limpieza en términos de la recuperación del flujo y la eliminación de contaminantes. Los limpiadores alcalinos con agentes quelantes resultaron ser los más eficientes. La limpieza alcalina modificó la membrana y suministró un flujo sustancial en comparación a la membrana virgen.

Weis *et al.*, en 2003 evaluaron el efecto de múltiples ciclos de filtración y de limpieza sobre membranas de polietersulfona (PES) y polisulfona (PSF) utilizadas en la filtración de licor de sulfito proveniente de la industria papelera. Los agentes de limpieza fueron NaOH y Ultrasil 11, tomando como parámetros de comparación el descenso relativo del flujo para comparar las combinaciones entre agentes de limpieza y tipo de membrana. Se encontró que la membrana de PSF tenía mejor respuesta a los dos agentes de limpieza utilizados a través de 15 ciclos de filtración y limpieza.

Tanninen *et al.*, en 2004 evaluaron la resistencia a la acidez y la selectividad de membranas poliméricas de nanofiltración (NF) utilizadas para filtrar soluciones ácidas. Se filtraron soluciones de sulfato de cobre y ácido sulfúrico a 40 °C durante dos meses. Se comparó el desempeño de membranas comerciales de NF y de membranas diseñadas para resistir condiciones de alta acidez. Se encontró que las membranas diseñadas para resistir condiciones ácidas tenían mejor desempeño que las comerciales.

Blanpain-Avet *et al.*, en 2004 evaluaron el efecto de repetidos ciclos de filtración y limpieza en el desempeño de una membrana cerámica tubular de microfiltración. Se utilizó un concentrado de proteínas del suero lácteo con una presión de 1 bar, 55 °C y velocidad de circulación del retenido de 4 m/s. Los agentes de limpieza utilizados fueron el hidróxido de sodio y el ácido nítrico aplicados en forma secuencial durante 10 ciclos de filtración y limpieza. Se encontró que el hidróxido de sodio tiene un efecto positivo sobre la recuperación del flujo, mientras que el ácido nítrico genera efectos negativos sobre este mismo parámetro. La retención de proteínas se incrementó levemente durante los últimos ciclos, revelando un cambio en la selectividad de la membrana. Se observó que a través de los ciclos de filtración-limpieza la membrana no

alcanzaba el 100 % de eficiencia en la limpieza, por lo que se fue generando la acumulación de una resistencia residual.

2.4. REDES NEURONALES ARTIFICIALES

2.4.1. Generalidades

Recientemente se han hecho significativos avances en la predicción del funcionamiento de los sistemas de filtración con membranas (Ho y Zydney, 2000). Estos métodos, en muchos casos, usan sofisticadas descripciones con modelos de transferencia de masa (teoría de la capa límite), polarización del gel, presión osmótica, adsorción en la capa límite, difusión browniana y transporte superficial, entre otros (Salgm *et al.*, 2006). Adicional a la complejidad matemática involucrada en estos modelos, existen limitaciones como: a) necesidad de datos experimentales para determinar los parámetros de entrada. (Éstos aunque no sean complicados de obtener, a veces necesitan equipos que no siempre están disponibles), b) ninguno de los métodos describe completamente el comportamiento del flujo en el tiempo. (A menudo se describe solamente el estado estable o pseudo estable), c) cada uno es válido sólo para unas condiciones especiales (Razavi *et al.*, 2003a).

Por estas razones, los métodos basados en análisis directo de datos experimentales (modelos descriptivos o empíricos), se presentan como una buena alternativa a los modelos basados en hipótesis fenomenológicas. Uno de estos métodos es el de las redes neuronales artificiales (ANN) (Venkatasubramanian y McAvoy, 1992). Estos son modelos matemáticos diseñados para imitar ciertos aspectos de las funciones neurológicas del cerebro (Abbas *et al.*, 2005). Dichos modelos son del tipo caja negra, y pueden ser usados para resolver problemas multi-variables lineales o no lineales. Estos sistemas pueden aprender por si mismos a reconocer las interrelaciones entre variables independientes y dependientes. No necesitan una formulación explícita del problema, sino que pueden incluir conocimiento teórico o empírico disponible sobre el proceso (Razavi *et al.*, 2003a). Con ellos se puede obtener un excelente ajuste entre los valores

predichos y los experimentales, usando un pequeño número de puntos de entrenamiento y una red simple (Bowen et al., 1998a). Por ello son muy convenientes para procesos en los cuales el conocimiento disponible no es completo, como ocurre en muchos casos en la filtración a flujo cruzado (Piron et al., 1997) y tienen potencial aplicación en los sistemas de control y en la optimización operacional (El-Hawary, 1993).

Una importante característica de las redes neuronales es su habilidad para “aprender”. A diferencia de los sistemas expertos basados en reglas, donde el conocimiento se hace explícito en forma de reglas, las redes neuronales generan sus propias reglas por “aprendizaje” a partir de ejemplos. El aprendizaje (o “entrenamiento”, lo cual es análogo a ser “programado” en un ordenador digital) se logra a través de un proceso adaptativo. Cuando repetidamente se le presentan parejas de entradas y salidas deseadas, en un proceso denominado entrenamiento supervisado, una red neuronal se auto organiza internamente, ajustándose gradualmente para alcanzar un mapeo de entradas/salidas (Abdulbary et al., 1993).

La habilidad para aprender y construir estructuras únicas para un problema particular, sin requerir reglas explícitas ni un esfuerzo humano excesivo, hace a las redes neuronales especialmente útiles en aplicaciones donde las reglas sean muy difíciles de definir y mantener (Abdulbary et al., 1993).

2.4.2. Estructura de la red neuronal

El objetivo de una red neuronal es obtener unos valores de salida a partir de unos valores de entrada por medio de unos cálculos internos (Delgrange et al., 1998). Una red neuronal artificial (ANN) es un sistema de procesamiento, distribuido paralelamente, basado en dos componentes: un nodo y una conexión. Un nodo consiste en una neurona con posición e información de conexión. Una conexión consiste en un parámetro denominado peso, con información orientada al nodo. Las neuronas (o células) son elementos simples de procesamiento, conectadas a otras neuronas en la siguiente capa, formando así diferentes tipos de redes. Un parámetro w_{ij} (conocido como peso) está asociado con cada conexión entre dos células. Así cada célula en la capa superior (oculta o de salida), recibe entradas, pesadas desde cada nodo en la capa

inferior. Estas entradas pesadas son sumadas para obtener la entrada neta del nodo, y la salida (o activación) es calculada por una función de activación de la entrada neta (Niemi *et al.*, 1995). La red neuronal más común es el perceptrón en múltiples capas alimentadas hacia delante, en el cual las neuronas están arregladas en capas: capa de entrada, capa oculta y capa de salida. Un ejemplo de este tipo de estructura se puede ver en la Figura 2.12. La estructura de red neuronal alimentada hacia delante, puede tener una o más capas ocultas, las cuales le permiten modelar funciones complejas y no lineales (Razavi *et al.*, 2003b; Bowen *et al.*, 1998a; Piron *et al.*, 1997).

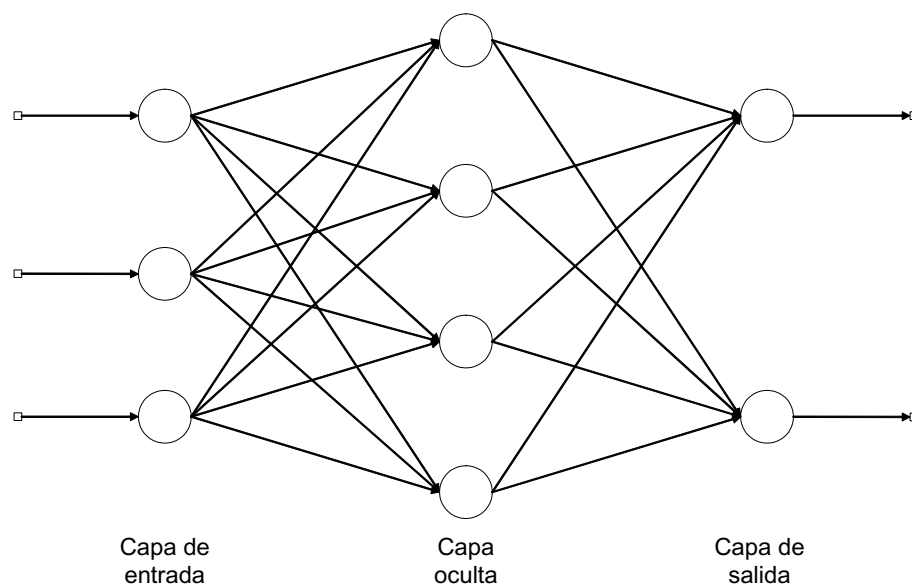


Figura 2.12. Estructura básica de una red neuronal alimentada hacia delante, con tres capas.

En la capa oculta y en la capa de salida, la entrada neta (x_j) a la neurona j , es de la forma:

$$x_j = \sum_{i=1}^n w_{ij}x_i + b_j \quad (2.41)$$

Donde x_i es una entrada individual a la neurona j , w_{ij} son los pesos asociados con cada conexión entrada/neurona, n es el número de neuronas y b_j es el bias asociado a cada neurona j . Las bias no toman ninguna entrada y emiten un valor de salida constante a través de la conexión a las neuronas en la siguiente capa (Razavi *et al.*, 2003b).

Este tipo de red se denomina red estática y es capaz de relacionar variables del sistema observadas al mismo tiempo. Estas variables pueden por ejemplo, entrar después a ser

una función explícita del tiempo. En este caso la red suministra un medio eficiente para establecer una correlación y llevar a aplicaciones (ej. Bioingeniería) para estimar variables que son difíciles de conseguir on-line (Piron *et al.*, 1997; Cabassud *et al.*, 2002).

2.4.3. Funciones de transferencia

Cada neurona consiste en una función de transferencia que expresa el nivel de activación interna. Estas pueden tomar formas lineales o no lineales. La salida de una neurona es determinada por la transformación de su entrada usando la función de transferencia disponible. Generalmente las funciones de transferencia son sigmoideas, tangente hiperbólicas y lineales. De las cuales la más ampliamente usada para una relación no lineal, es la sigmoidea (Bowen *et al.*, 1998a). La forma general de esta función es la siguiente:

$$f(x_j) = \frac{1}{1 + e^{-x_j}} \quad (2.42)$$

La función sigmoidea mapea la entrada en una salida en el rango de 0 y 1, distribuidos como una curva en forma de S. Esta función es diferenciable continuamente, monotónica, simétrica y limitada entre 0 y 1. Además, su derivada se expresa en términos de la función misma (Bowen *et al.*, 1998a).

Los datos de salida-entrada deben ser normalizados en el mismo rango que la función de transferencia usada. Con esto se elimina el sobre flujo numérico debido a muy grandes o muy pequeños pesos (Bowen *et al.*, 1998b; Aydiner *et al.*, 2005). La normalización de los datos normalmente se lleva a cabo con la expresión (Aydiner *et al.*, 2005):

$$S = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (2.43)$$

donde S es el valor de la variable normalizada X. X_{\min} y X_{\max} , son los valores mínimo y máximo respectivamente.

2.4.4. El proceso de entrenamiento

El proceso de aprendizaje consiste en determinar los pesos que a partir de las entradas producen el mejor ajuste de las salidas predichas, sobre el conjunto total de entrenamientos. Un vector de entrada es introducido en la capa de entrada y propagado a través de la red hasta la capa de salida. La diferencia entre el vector de salida calculado y el vector objetivo, se usa para determinar los pesos a través de un proceso de optimización, en el cual los pesos y las bias de la red, se ajustan iterativamente para minimizar la función de desempeño de la red. Ésta por defecto, para redes alimentadas hacia adelante, suele ser el error cuadrado medio (MSE) (Demuth y Beale, 2002).

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{i,experimental} - y_{i,calculado})^2 \quad (2.44)$$

donde N es el número de salidas usadas para el entrenamiento e y_i se refiere a los valores de salida.

Las distintas variables que tienen efecto sobre el proceso de entrenamiento de la ANN son: la velocidad de aprendizaje, el coeficiente de momento y el número de neuronas ocultas. Las ANN también pueden ser juzgadas por algunos parámetros como el error máximo, el error medio y el error mínimo absoluto (E_{max} , E_{ave} y E_{min} , respectivamente), el número de neuronas ocultas, el número de capas ocultas y el número de iteraciones. (Razavi *et al.*, 2003b). Además de éstos, se puede usar como indicativo del desempeño de la red, el valor de la correlación “r”, el cual se obtiene a partir de la siguiente ecuación (Aydiner *et al.*, 2005).

$$r_{xy} = \frac{a \sum y_{i,exp.} y_{i,cal.} - \sum y_{i,exp.} \sum y_{i,cal.}}{\sqrt{a \sum y_{i,exp.}^2 - (\sum y_{i,exp.})^2} \sqrt{a \sum y_{i,cal.}^2 - (\sum y_{i,cal.})^2}} \quad (2.45)$$

donde $y_{i,exp.}$ e $y_{i,cal.}$, son los datos experimentales y predichos respectivamente. “a” es el número de datos ajustados.

Esta forma de entrenamiento es llamada entrenamiento supervisado. Existen diversos algoritmos de entrenamiento para ANN alimentadas hacia adelante. Todos estos

algoritmos usan el gradiente descendente de la función de desempeño, para determinar como ajustar los pesos, para optimizar el desempeño de la red (Razavi *et al.*, 2003b). El gradiente se determina usando una técnica llamada retropropagación, la cual involucra desarrollos computacionales hacia atrás a través de la red, y es derivada usando la regla de la cadena (Demuth y Beale, 2002). El nombre de retropropagación en el proceso de aprendizaje, proviene del hecho de que la señal de error se propaga hacia atrás en la red (Curcio *et al.*, 2005).

Entre los diferentes algoritmos de entrenamiento que usan retropropagación, se tienen diferentes requerimientos de computación y almacenamiento, y ningún algoritmo es el mejor para todas las aplicaciones. La lista que se presenta en la Tabla 2.6 resume algunos de los más importantes algoritmos, con una breve reseña de sus características (Demuth y Beale, 2002). En los siguientes numerales de este apartado se detallan algunos de los algoritmos más representativos y en particular los que se usaron en este trabajo para el entrenamiento de las redes desarrolladas.

2.4.4.1. Aprendizaje con retropropagación.

La retropropagación es el algoritmo más ampliamente usado para el aprendizaje supervisado con redes multi-capas alimentadas hacia delante. En la Tabla 2.6 se presenta una lista de algoritmos que pueden ser utilizados a través de la caja de herramientas del MATLAB.

La idea básica de la retropropagación es la aplicación repetida de la regla de la cadena para calcular la influencia de cada peso en la red con respecto a una función de error arbitraria E (Redmiller y Braun, 1993).

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} = \frac{\partial E}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial w_{ij}} \quad (2.46)$$

Como la derivada parcial para cada peso es conocida, el objetivo de minimizar la función de error es alcanzado desarrollando un gradiente descendente. En este algoritmo denominado Gradiente descendente básico, los pesos varían en proporción al gradiente negativo del error (Bowen *et al.*, 1998):

$$w_{ij}^{(I+1)} = w_{ij}^{(I)} - \varphi \frac{\partial E}{\partial w_{ij}}(I) \quad (2.47)$$

donde I representa una iteración de entrenamiento dada y φ la velocidad de aprendizaje.

Tabla 2.6. Algoritmos de entrenamiento usados en retropropagación con MATLAB.

traingd	Gradiente descendiente básico. Respuesta lenta, puede ser usado en modo de entrenamiento incremental.
traindm	Gradiente descendiente con momento. Generalmente más rápido que traingd. Puede ser usado en modo de entrenamiento incremental.
traindx	Velocidad de aprendizaje adaptativa. Más rápido que el traingd, pero solo puede ser usado en modo de entrenamiento batch.
trainrp	Retropropagación con resiliencia. Modo de entrenamiento batch simple, algoritmo con rápida convergencia y mínimos requerimientos de almacenamiento.
traincgf	Algoritmo gradiente conjugado Fletcher-Reeves. Tiene los menores requerimientos de almacenamiento de todos los algoritmos de gradiente conjugado.
traincgp	Algoritmo gradiente conjugado Polak-Ribière. Levemente mayores requerimientos de almacenamiento que traincgf. Mas rápida convergencia en algunos problemas.
traincgb	Algoritmo gradiente conjugado Powell-Beale. Levemente mayores requerimientos de almacenamiento que traincgp. Generalmente mas rápida convergencia.
trainscg	Algoritmo de gradiente conjugado escalado. El único algoritmo gradiente conjugado que requiere búsqueda no lineal. Un muy buen algoritmo de entrenamiento para propósitos generales.
trainbfg	Método cuasi-Newton BFGS. Requiere almacenamiento de una matriz hessiana y tiene más cálculos en cada iteración que los algoritmos de gradiente conjugado, pero usualmente converge en pocas iteraciones.
trainoss	Método de barrido en un paso. Compromiso entre métodos de gradiente conjugado y métodos cuasi-Newton.
trainlm	Algoritmo de Levenberg-Marquard. El más rápido algoritmo de entrenamiento para redes de tamaño moderado.
trainbr	Regularización Bayesiana. Modificación del algoritmo Levenberg-Marquard para producir redes que generaliza bien. Reduce la dificultad en la determinación de la arquitectura de la red óptima.

Obviamente, la escogencia de la velocidad de aprendizaje, la cual modula las derivadas, tiene una influencia importante sobre el tiempo requerido para alcanzar la convergencia. Si este parámetro se selecciona en un valor demasiado pequeño, se requerirán muchas etapas para alcanzar una solución aceptable. Por el contrario, una alta velocidad de

aprendizaje ($\varphi \approx 1$), puede llevar a oscilaciones, provocando que el error nunca llegue a estar por debajo de un cierto valor (Redmiller y Braun, 1993).

El problema se origina en el hecho de que las redes multicapas usan normalmente funciones de transferencia sigmoide en la capa oculta. Estas funciones de transferencia son llamadas funciones achatadas, ya que comprimen una entrada de rango infinito en una salida de rango finito. Las funciones sigmoideas se caracterizan por el hecho de que su pendiente puede aproximarse a cero cuando la entrada es muy grande. Esto provoca un problema cuando se utiliza la pendiente más abrupta para entrenar una red multicapas con funciones sigmoideas, puesto que el gradiente puede llegar a ser muy pequeño y de esta forma los cambios en los pesos y los bias se hacen muy pequeños, aunque estén lejos de su valor óptimo (Demuth y Beale, 2002).

2.4.4.2. Algoritmo de gradiente descendiente con momento.

Una primera solución que se propone para el problema de las oscilaciones en el método del gradiente descendiente básico, cuando se quiere mejorar la velocidad de convergencia, consiste en la adición de un término denominado “término del momento”.

$$\Delta w_{ij}^{(I)} = -\varphi \frac{\partial E}{\partial w_{ij}}(I) + \mu \Delta w_{ij}^{(I-1)} \quad (2.48)$$

donde el coeficiente de momento μ ($0 < \mu < 1$), modula la influencia de la etapa previa sobre la etapa actual. El término del momento, que es el último término de la ecuación (2.48), permite un proceso de aprendizaje más estable cuando se acelera la convergencia en las regiones achatadas de la función de error (Bowen *et al.*, 1998; Riedmiller y Braun, 1993).

El momento permite a la red responder no solamente al gradiente local, sino a la tendencia más reciente en la superficie de error. Actuando como un filtro de bajo paso, el momento permite a la red ignorar pequeñas irregularidades en la superficie de error.

Sin éste, la red podría estancarse en un mínimo local poco profundo (Demuth y Beale, 2002).

A pesar de la inclusión del término de momento en el gradiente descendiente básico, la experiencia ha demostrado que en muchos casos esto no es suficiente, pues el valor óptimo del coeficiente de momento es dependiente de la velocidad de aprendizaje (Riedmiller y Braun, 1993). Por esta razón han sido desarrollados otros algoritmos que intentan solucionar este problema.

2.4.4.3. Algoritmo de retropropagación con resiliencia.

El propósito de este algoritmo de entrenamiento, es eliminar el efecto perjudicial de la magnitud de las derivadas parciales. En él, se desarrolla una adaptación directa del paso de los pesos con base en la información del gradiente local, utilizando solamente el signo de la derivada parcial para determinar la dirección en que se moverán los pesos. La magnitud de la derivada no tiene efecto sobre la actualización de los pesos, puesto que la actualización de estos, se determina por un valor previamente definido. Cuando la derivada de la función de error con respecto a los pesos, tiene el mismo signo en dos iteraciones sucesivas, los pesos y las bias se incrementan por un cierto factor. Cuando el signo de la derivada cambia de una iteración a otra, los valores de pesos y bias decrecen también en un factor, diferente al del incremento. Si la derivada es cero, el valor de actualización permanece igual (Demuth y Beale, 2002).

Para lograr esto, se introduce su factor de actualización único Δ_{ij} , el cual solamente determina el tamaño de actualización de los pesos. Este valor de actualización adaptativo, se involucra durante el proceso de aprendizaje basado en el comportamiento local de la función de error, de acuerdo a la siguiente regla de aprendizaje (Riedmiller y Braun, 1993):

$$\Delta_{ij}(t) = \left\{ \begin{array}{l} \eta^+ \cdot \Delta_{ij}^{(t-1)}, \text{ si } \frac{\partial E^{(t-1)}}{\partial w_{ij}} \cdot \frac{\partial E^{(t)}}{\partial w_{ij}} > 0 \\ \eta^- \cdot \Delta_{ij}^{(t-1)}, \text{ si } \frac{\partial E^{(t-1)}}{\partial w_{ij}} \cdot \frac{\partial E^{(t)}}{\partial w_{ij}} < 0 \\ \Delta_{ij}^{(t-1)}, \text{ si } \frac{\partial E^{(t-1)}}{\partial w_{ij}} \cdot \frac{\partial E^{(t)}}{\partial w_{ij}} = 0 \end{array} \right\} \quad (2.49)$$

donde $0 < \eta^- < 1 < \eta^+$.

Es decir la regla de adaptación funciona como sigue: Cada vez que la derivada parcial correspondiente a los pesos, cambia su signo (lo cual indica que la última actualización fue muy grande y saltó por encima de un mínimo local), el valor de actualización Δ_{ij} se disminuye en un cierto factor η^- . Si la derivada permanece en su signo, el valor de actualización se incrementa levemente para acelerar la convergencia en las regiones achatadas (Riedmiller y Braun, 1993).

En conclusión si la derivada es positiva (el error esta creciendo), el peso es disminuido en su valor de actualización y si la derivada es negativa el valor de actualización es adicionado:

$$\Delta w_{ij}^{(t)} = \left\{ \begin{array}{l} -\Delta_{ij}^{(t)}, \text{ si } \frac{\partial E^{(t)}}{\partial w_{ij}} > 0 \\ +\Delta_{ij}^{(t)}, \text{ si } \frac{\partial E^{(t)}}{\partial w_{ij}} < 0 \\ 0, \text{ si } \frac{\partial E^{(t)}}{\partial w_{ij}} = 0 \end{array} \right\} \quad (2.50)$$

$$w_{ij}^{(t+1)} = w_{ij}^{(t)} + \Delta w_{ij}^{(t)} \quad (2.51)$$

2.4.4.4. Algoritmo de Levenberg-Marquardt.

Este algoritmo fue originalmente diseñado para servir como un intermedio entre el método de Gauss-Newton y el algoritmo de gradiente descendente, intentando evitar las limitaciones de cada uno de estos (Kermani *et al.*, 2005).

El algoritmo de Gauss-Newton tiene propiedades de convergencia cuadrática que hacen que esta se desarrolle muy rápidamente. Sin embargo, la convergencia de este método es muy dependiente de la elección de los valores iniciales de los pesos. Si los valores iniciales no son escogidos apropiadamente, este algoritmo puede fácilmente diverger. Además la exactitud de este método se hace marginal, cuando está muy cerca al mínimo (Kermani *et al.*, 2005). Teniendo en cuenta que en el mundo real, no siempre es posible la predicción de un conjunto apropiado de valores iniciales, el método de Gauss-Newton es poco práctico para muchas aplicaciones reales (Kermani *et al.*, 2005).

Diferente al algoritmo de Gauss-Newton, el desempeño del algoritmo del gradiente descendiente es menos dependiente de los valores iniciales de los pesos. Sin embargo, como el algoritmo del gradiente descendiente, aproxima los mínimos de una manera lineal, su velocidad de convergencia generalmente es baja y por eso, no siempre posee propiedades de convergencia adecuadas. Por otro lado este algoritmo exhibe un excelente comportamiento en las vecindades del mínimo y no se ve afectado negativamente por los valores iniciales (Kermani *et al.*, 2005).

Al combinar los atributos positivos de Gauss-Newton y el gradiente descendiente, el algoritmo de Levenberg Marquadt constituye una técnica de optimización híbrida disponible para muchas aplicaciones del mundo real. El algoritmo de LM usa el gradiente descendiente para mejorar la selección de los valores iniciales de sus parámetros y se transforma en el método de Gauss-Newton cuando se aproxima al mínimo. Por esto posee convergencia cuadrática (método de Gauss-Newton aproximado) cuando está en las proximidades de un mínimo (pero no exactamente sobre éste). Una vez está próximo al mínimo, se transforma de nuevo en gradiente descendiente para mejorar la exactitud (Kermani *et al.*, 2005).

Según el algoritmo de Gauss-Newton la regla para actualizar los pesos de la red es la siguiente:

$$\Delta w = -[\nabla^2 E(w)]^{-1} \cdot \nabla E(w) \quad (2.52)$$

donde $\nabla^2 E(w)$ representa la matriz Hessiana (matriz de las segundas derivadas del error con respecto a los pesos) y $\nabla E(w)$ es el gradiente. La matriz Hessiana es compleja de

calcular y cuando se trabaja con redes neuronales alimentadas hacia delante, resulta muy costosa en términos computacionales. Hay una clase de algoritmos que se basan en el método de Newton pero que no necesitan calcular las segundas derivadas. Son llamados métodos cuasi-newtonianos o métodos secantes (Demuth y Beale, 2002). Estos métodos se basan en el hecho de que si la función de error tiene forma de suma de cuadrados (como es normal en el entrenamiento de redes neuronales alimentadas hacia adelante), la matriz Hessiana y el gradiente se pueden expresar como (Hagan y Menhaj, 1994):

$$\nabla^2 E(w) = J^T(w) \cdot J(w) + S(w) \quad (2.53)$$

$$\nabla E(w) = J^T(w) \cdot e_i(w) \quad (2.54)$$

$$S(w) = \sum_{i=1}^N e_i(w) \cdot \nabla^2 e_i(w) \quad (2.55)$$

donde el término $e_i(w)$ denota el vector de errores de la red para la muestra i y $J(w)$ la matriz jacobiana (matriz de las primeras derivadas de los errores con respecto a los pesos y las bias).

El término $S(w)$ involucra las segundas derivadas del error de la red con respecto a los pesos y las bias. Éste es muy costoso en términos computacionales debido a que el número de cálculos incrementa exponencialmente con el tamaño de la red. Similarmente a una expansión en series parciales de Taylor, en los métodos cuasi-newtonianos se asume que $S(w) \approx 0$ (Hagan y Menhaj, 1994; Kermani *et al.*, 2005), con lo que la regla para actualizar los pesos de la red queda:

$$\Delta w = -[J^T(w) \cdot J(w)]^{-1} \cdot J^T(w) e(w) \quad (2.56)$$

Con base en esta introducción acerca de los métodos cuasi-newtonianos, el algoritmo de Levenberg-Marquardt hace una modificación llegando a la siguiente expresión (Kermani *et al.*, 2005):

$$\Delta w = -[J^T(w) \cdot J(w) + \lambda MI]^{-1} \cdot J^T(w) e(w) \quad (2.57)$$

donde MI es la matriz identidad y λ un escalar. Cuando el parámetro λ es muy grande, la expresión de arriba se aproxima a la del gradiente descendiente (con una velocidad de aprendizaje $1/\lambda$) y cuando es muy pequeño el algoritmo se aproxima al método cuasi-newtoniano. Por medio de un ajuste adaptativo del parámetro λ , el algoritmo de Levenberg-Marquardt puede maniobrar entre estos dos extremos (el algoritmo del gradiente descendiente y el del método Cuasi-Newtoniano), combinando las ventajas de ambos mientras que se evitan sus deficiencias. Cuando el paso puede resultar en un incremento de $E(w)$, éste parámetro es multiplicado por un factor $\lambda_{inc} > 1$, para conducir el algoritmo hacia el gradiente descendiente y así se obtiene mayor estabilidad. Por otro lado, cuando un paso puede resultar en un descenso de $E(w)$, λ es dividido por λ_{inc} para conducir el algoritmo hacia el cuasi-newtoniano y así ganar aceleración. El criterio para parar en este algoritmo es similar al del gradiente descendiente básico (Hagan y Menhaj, 1994; Kermani *et al.*, 2005).

2.4.5. Aplicaciones de ANN a procesos de filtración con membranas.

Aunque existen trabajos publicados acerca del modelamiento del proceso de filtración de leche con membranas (Gésan-Guiziouet *et al.*, 1999; Grandison *et al.*, 2000; Berre y Daufin, 1996; Gésan-Guiziouet *et al.*, 2000), o sobre separación de componentes de la leche con tecnología de membranas (Velasco *et al.*, 2003; Zydney *et al.*, 2002; Ho *et al.*, 2000; Song, 1998b), la mayoría están enfocados a evaluar los efectos de las condiciones hidrodinámicas, el tipo de membrana, la configuración del sistema o las propiedades físico-químicas, o al modelado del proceso por medio de aproximaciones teóricas o métodos estadísticos. En general en estos estudios, se puede apreciar la complejidad del sistema por el tipo de mezcla que constituye la leche, además de las posibles interacciones que pueda presentarse entre sus componentes y el material de fabricación de la membrana (Taddei *et al.*, 1998; Jonson *et al.*, 1996; Prádano *et al.*, 1996; Kelly *et al.*, 1995; Bowen *et al.*, 1995). Si a esto se adicionan los posibles cambios que sufra la membrana a través de múltiples ciclos de filtración-limpieza, como puede ser la erosión de su superficie o la acumulación de especies cargadas por acción

de los agentes de limpieza y la acumulación de solutos en forma residual provenientes de la alimentación, los modelos fenomenológicos que se requerirían podrían ser de una complejidad considerable. Ésto hace que una aproximación empírica del tipo ANN, resulte de mayor aplicación para modelar variables de salida como flujos de permeado, transmisiones y resistencias, en función de variables de entrada como tiempo de operación, número del ciclo y los agente de limpieza utilizados.

A continuación se citan algunas de las aplicaciones de ANN a estudios con membranas.

Niemi *et al.*, en 1995, desarrollaron un método para la simulación de un proceso con membranas usando ANN. El proceso fue la osmosis inversa de soluciones de etanol y ácido acético, y efluentes de una planta de blanqueo. Estimaron el flujo de permeado y el rechazo para diferentes valores de las variables del proceso (ej. presión, concentración de soluto, temperatura y velocidad de flujo), basados en resultados experimentales. Usaron dos métodos de entrenamiento de la red, el método de Palosari y Bulsari, y el método de Levenberg-Marquardt, de Matlab Neural Network Toolbox 2.0. Los resultados obtenidos por medio de la ANN, mostraron que este método permite simular con suficiente exactitud para fines de diseño. Al comparar con resultados previos obtenidos con modelos de transferencia de masa, se encontró que su capacidad de predecir es muy similar.

Piron *et al.*, 1997, aplicaron una ANN para determinar parámetros desconocidos en la microfiltración a flujo cruzado de suspensiones de levadura de panadería. Se usaron dos aplicaciones: a) Caja negra, que no toma en cuenta conocimiento previo, b) semi-física, la cual intenta tomar en cuenta conocimiento previo. Se utilizó el algoritmo cuasi-newtoniano para el entrenamiento de la red. Los resultados mostraron que el modelo híbrido es más preciso, lo que significa que es un buen complemento del modelo físico. Sin embargo las aplicaciones (especialmente control) se ven restringidas por las suposiciones hechas para establecer el modelo.

Bowen *et al.*, 1998, desarrollaron una red neuronal con una única capa oculta, para predecir la velocidad de ultrafiltración de BSA en función del pH y la fuerza iónica. Se enfatizó en utilizar pocos datos de entrenamiento y redes pequeñas. Se encontró que la calidad de los puntos de entrenamiento tiene mayor importancia que la cantidad, a la

hora de ajustar los datos de entrada. Para esto se usaron diversas redes modificando el número de neuronas de la capa oculta (2-10) y la posición de los puntos de entrenamiento.

Delgrange *et al.*, 2000, simular el funcionamiento y la productividad a largo plazo de una planta piloto de producción de agua potable usando como datos de entrada la calidad del agua y las condiciones de operación y como salidas la colmatación reversible e irreversible. Se utilizó dos ANNs recurrentes interconectadas para predecir la resistencia al final de la etapa de filtración y después del subsiguiente enjuague hacia atrás, a través de múltiples ciclos. La primera red predijo la resistencia al final del ciclo y la segunda, la resistencia al principio del ciclo siguiente, después del retro-enjuague. Se usó un algoritmo cuasi-newtoniano para el entrenamiento de la red.

Shetty *et al.*, 2003, mediante una ANN modelaron la colmatación de la membrana, durante la nanofiltración de agua sedimentada y agua superficial. El modelo requirió mínimo entrenamiento y predijo la colmatación con un buen ajuste en experimentos a escala de banco. Se simuló la resistencia total de la membrana, utilizando módulos planos y en espiral enrollado. Las entradas de la red fueron los parámetros de calidad del agua y la salida la resistencia total. Se hizo énfasis en minimizar los datos empleados para el entrenamiento de la red y simultáneamente desarrollar un modelo predictivo para el ciclo completo. Usando solamente el 10 % de los datos experimentales para el entrenamiento de la red, se predijo el 93 % de los resultados con un error absoluto menor al 5 %. La red tenía una sola capa oculta, usando la arquitectura de retropropagación, con el método del gradiente descendiente para minimizar la suma de cuadrados del error. Se usó la función de transferencia sigmoide en la capa oculta, en la capa de entrada y de salida, la función de transferencia lineal. El entrenamiento se hizo mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

Razavi *et al.*, en 2003a, usaron una ANN para modelar dinámicamente la ultrafiltración a flujo cruzado de leche. Su objetivo fue predecir el flujo de permeado, la resistencia hidráulica total y el rechazo de los componentes de la leche (proteína, grasa, lactosa y sólidos totales) en función de la presión transmembrana y el tiempo del proceso. Se hizo énfasis en escoger inteligentemente los datos de entrenamiento, usando pocos puntos de entrenamiento y pequeñas redes. También se evaluó la habilidad de la red para predecir

nuevos datos que no estaban inicialmente entre los datos de entrada. Dos modelos de redes se utilizaron, cada una con dos entradas (presión y tiempo), la primera con dos salidas (flujo y resistencia) y la segunda con 5 salidas (rechazo de cada componente). La función de transferencia usada fue la sigmoide logarítmica. Los resultados mostraron que hay un excelente ajuste entre los datos de validación y los datos de entrenamiento.

Abbas y Al-Bastaki, en 2005, desarrollaron un modelo de ANN alimentada hacia delante para predecir el desempeño de la ósmosis inversa (RO) de agua de mar, con una membrana Filmtec SW30. Se generaron 63 datos experimentales por entrenamiento y ensayo de la red. La ANN fue alimentada con tres entradas, la presión, la temperatura y la concentración de sal, para predecir el flujo de permeado de agua. Se usó la técnica de optimización de Levenberg-Marquard para el entrenamiento de la red. La red aprendió el mapeo del conjunto entradas-salidas con gran exactitud para los casos de interpolación, pero no para los casos de extrapolación.

Aydiner *et al.*, en 2005, utilizaron dos ANN para modelar el descenso temporal del flujo, durante la microfiltración a flujo cruzado de mezclas que contienen fosfatos y cenizas volátiles. Las entradas de las ANN fueron la dosis de cenizas volátiles, la concentración de fosfatos, la presión transmembrana y el tipo de membrana. Los valores de correlación encontrados fueron 0.991 y 0.988 para ANN1 y ANN2 respectivamente. La contribución del tiempo a los valores de flujo entregados por la ANN, se determinó como en un nivel del 40-50 % debido al incremento en la colmatación con el tiempo. La contribución de la presión transmembrana, la concentración de cenizas volátiles y de fosfatos, fueron encontradas en el rango del 10-15 %. El efecto del tipo de membrana fue determinado como de bajo nivel, alrededor del 4 %.

Curcio *et al.*, en 2005, analizaron el comportamiento de un sistema de membranas en condiciones de operación pulsante. Se desarrollaron diferentes tipos de ANN, por medio de la caja de herramientas de redes neuronales de Matlab[®], para modelar la ultrafiltración de soluciones acuosas de BSA a través de membranas de poli-etersulfona. Se usó una arquitectura de red con una capa de entrada, una capa de salida y dos capas ocultas, de seis y tres neuronas respectivamente. La red se entrenó con una serie de datos experimentales obtenidos con un módulo de membranas planas, equipado con un dispositivo capaz de producir pulsos periódicos de presión transmembrana aplicada y la

velocidad de flujo de alimentación. Se utilizó el algoritmo de Levenberg-Marquard para el entrenamiento de la red. Se encontró que la red seleccionada es capaz de ofrecer muy buena predicción del comportamiento del sistema real (error menor al 4.6 %), cuando este es evaluado en el rango de los datos usados para el entrenamiento y también cuando la combinación de datos de entrada es diferente a las usadas para entrenar. Además, se puede usar esta red para encontrar la frecuencia de pulsos que maximiza el flujo de permeado.

2.5. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

2.5.1. Justificación

Desde su aparición en los años 60, los procesos de separación con membranas han experimentado un importante desarrollo, encontrando cada vez mayor aplicabilidad como alternativa a las técnicas de concentración, separación y clarificación convencionales. La ventaja principal de la tecnología de membranas reside en la no existencia de cambio de fase, así como en las condiciones moderadas de temperatura que se utilizan, por lo que se obtienen bajos consumos de energía. El rango de procesos que se han implementado a escala industrial se extiende al espectro completo, desde la microfiltración a la ósmosis inversa, e incluye fundamentalmente aplicaciones en las operaciones de separación en la industria alimentaria, biomédica y biotecnológica, el tratamiento de aguas y depuración de efluentes de la industria química (Cheryan, 1998).

En las dos últimas décadas se ha realizado un importante esfuerzo investigativo en el campo de la ciencia y tecnología de membranas. Como se muestra en el Journal of Membrane Science (la principal publicación específica del área) se publicaron 1331 artículos en la década de los 80, 3466 en los 90 y la estimación para esta década es de más de 5000. Estos trabajos se han centrado en diferentes aspectos como preparación y caracterización de membranas (Almandoz *et al.*, 2004; Calvo *et al.*, 2004; Sah *et al.*,

2004), nuevas aplicaciones (Shukla *et al.*, 2000; Sydney, 1998; González-Muñoz *et al.*, 2003; Lucas *et al.*, 1998), modelos matemáticos que provean de una descripción física detallada del proceso (Marriott *et al.*, 2001; Bowen *et al.*, 2004; Bacchin *et al.*, 2002) y estudios de los procesos de colmatación (Mänttari *et al.*, 2000; Makardij *et al.*, 1999).

Sin embargo, a pesar del progreso evidente de estos últimos años, no existen apenas trabajos publicados acerca del deterioro de las membranas por efecto de la operación a largo plazo (filtración y limpieza) y de los agentes de limpieza, así como de sus implicaciones en el funcionamiento de la membrana en términos de recuperación de flujo y transmisión de solutos. Teniendo en cuenta que el costo por recambio de las membranas representa entre el 24-40 % del costo total de las operaciones de filtración (Cheryan, 1998), estos estudios serían de vital importancia para la implantación industrial y mejora de los procesos de membranas, y permitirían el diseño de protocolos de limpieza eficientes que mantuvieran la permeabilidad y selectividad de las membranas, mientras se minimiza la degradación de los materiales que las componen.

El proceso de filtración de leche para la preconcentración de proteínas (proceso MMV) constituye un ejemplo representativo de una aplicación industrial ampliamente utilizada.

2.5.2. Objetivos

El objetivo global de esta investigación es el análisis y evaluación de los cambios que tienen lugar, tanto a corto como a largo plazo, en las membranas cerámicas utilizadas en la ultrafiltración de leche para la concentración de proteínas, como consecuencia de las etapas de filtración y limpieza química.

Para ello, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Estudio experimental del proceso mediante la aplicación de ciclos de ultrafiltración de leche desnatada y limpieza química, utilizando tres protocolos de limpieza de distinto grado de agresividad. Esto conlleva el monitoreo del desarrollo en cada ciclo a través de mediciones del flujo de permeado de leche, de las resistencias hidráulicas y la determinación de la transmisión de proteínas.

El seguimiento de la evolución del proceso se realiza durante 50 ciclos para cada protocolo. Los agentes químicos utilizados en los diferentes protocolos son los siguientes:

- NaOH
 - NaOH + HNO₃
 - NaOH + HNO₃ + NaOCl
- Autopsia de cada membrana al final de los 50 ciclos y comparación con una membrana virgen. Esta evaluación se hace mediante la determinación de las características porosimétricas y a través de imágenes de microscopía electrónica.
- Modelización del proceso mediante la aplicación de la técnica denominada Redes Neuronales Artificiales.

3. MATERIALES Y MÉODOS

3.1. MATERIALES.

3.1.1. Alimentación.

El fluido a filtrar fue leche desnatada con la composición que aparece en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición de la leche desnatada.

Componente	Cantidad en 100 g
Grasa	0.3 g
Proteínas	3.2 g
Carbohidratos	4.8 g
Calcio	120 mg

3.1.2. Módulo de membrana

Se utilizaron membranas cerámicas tubulares de 50 kDa suministradas por la casa TAMI (Nyon, Francia), modelo Inside Ceram. Están formadas por un soporte tubular de 10 mm de diámetro con 3 canales de 3.6 mm de diámetro hidráulico cada uno (modelo Clover) (Figura 3.1). Tienen una longitud de 0.25 m y un área superficial de 0.0094 m². El soporte está hecho de óxido de aluminio, zirconio y titanio, mientras que en la capa activa se usa titanio. Pueden soportar hasta 10 bar de presión, temperaturas de hasta 350 °C y pHs entre 0 y 14.



Figura 3.1. Imagen de la membrana cerámica de 25 cm.

3.1.3. Agentes de limpieza

Las soluciones de limpieza utilizadas se prepararon en agua des-ionizada (Helix-Milipore[®]) de la forma siguiente:

- ❖ Solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) (20 g/l) y Dodecil sulfato de sodio (SDS) (2 g/l).
- ❖ Solución de Acido Nítrico (HNO₃) (0.3 %).
- ❖ Solución de Hipoclorito de Sodio (NaOCl) (250 ppm de cloro activo) y 0.5 g/l de NaOH para mantener el pH por encima de 11. Con esto se previene la corrosión de los elementos en acero del sistema (Daufin et al., 1991).

3.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

Se utilizó un montaje como el que aparece en el esquema de la Figura 3.2 y en la fotografía de la Figura 3.3. En este se tienen los siguientes componentes: Un tanque de alimentación de 3 L de capacidad (TA), un módulo de membrana con una membrana

cerámica tubular de ultrafiltración (ME), una bomba de desplazamiento positivo (B) (rotatoria, motor de 0,56 kW y cabezal Procom, USA) con velocidad variable mediante un variador de frecuencia (Omron Sysdrive 3G3JV Inverter, USA), una válvula (V), dos manómetros (M), una balanza analítica (BA) y un caudalímetro magnético (F) (Badger-Meter Type Food Primo V11, Alemania).

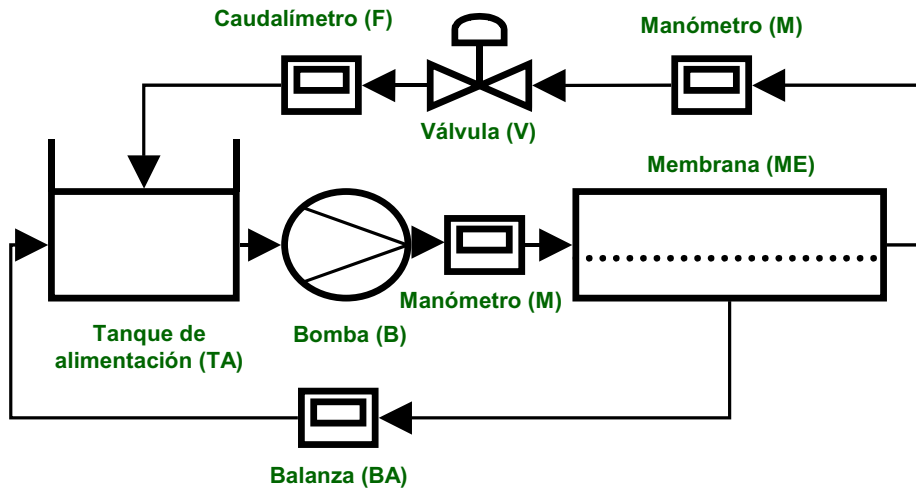


Figura 3.2. Esquema del dispositivo experimental para filtración tangencial.

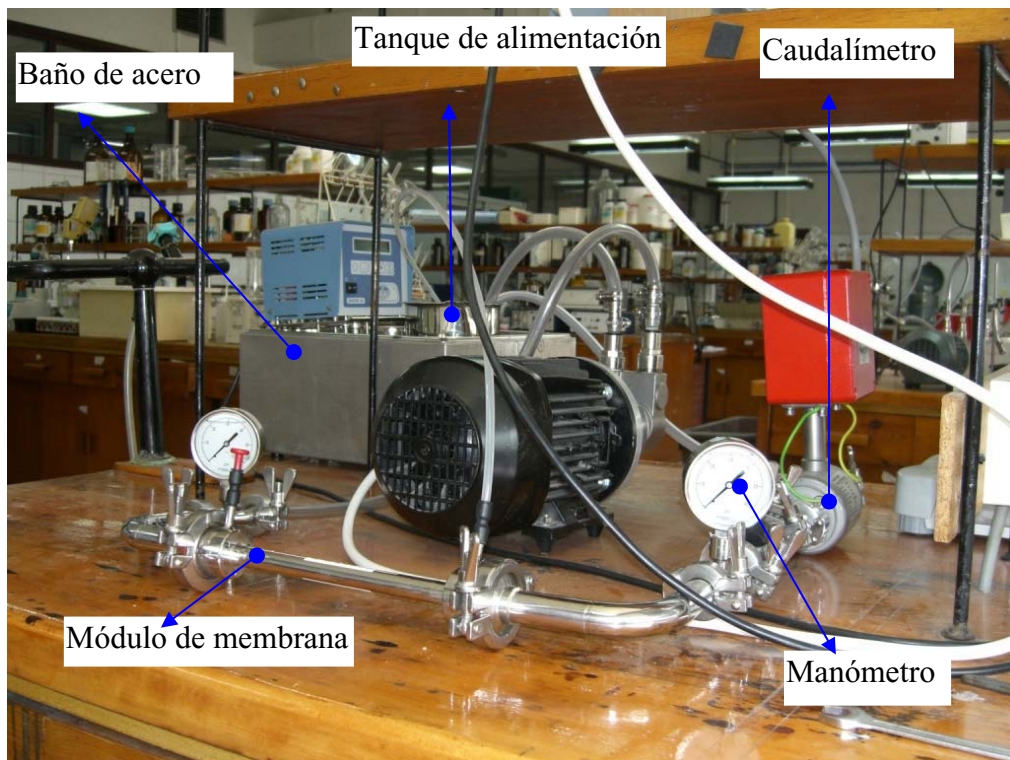


Figura 3.3. Fotografía del dispositivo experimental para filtración tangencial.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se utilizaron 3 membranas vírgenes de idénticas características. Se desarrollaron con cada una 50 ciclos de filtración-limpieza, con un protocolo de limpieza de diferente grado de agresividad para cada membrana e idéntico proceso de ultrafiltración. De esta forma se buscó evaluar el efecto de la limpieza sobre el desempeño de la membrana, a través de los 50 ciclos.

A continuación se detallan cada una de las etapas seguidas en el desarrollo del procedimiento.

3.3.1. Hidratación de la membrana virgen.

Teniendo en cuenta que nunca se debe poner una membrana seca en contacto con el material de alimentación (Cabero *et al.*, 1999), se le aplicó a cada membrana virgen un proceso de hidratación el día antes de empezar con los ciclos de filtración-limpieza. La hidratación consistió en la recirculación de agua des-ionizada con caudal de 400 l/h (3.3 m/s), 50 °C, PTM de 1.5 bar, durante 1.5 horas. Al final de esta hidratación, se determinó la resistencia intrínseca de la membrana (R_m) y posteriormente, se le aplicó a cada membrana un proceso de acondicionamiento. Este acondicionamiento consistió en una limpieza igual a la que se le aplicaría a cada membrana, después de los ciclos de filtración.

3.3.2. Caracterización hidráulica de la membrana.

Para determinar la resistencia hidráulica de la membrana tras cada etapa, se utilizó agua desionizada (Helix-Milipore®) a 50 °C, la cual se hizo circular con un caudal de retenido de 400 l/h (3 m/s), tomando datos de presión transmembrana (PTM) frente al

flujo de permeado (J). Los datos de PTM y J se graficaron y la pendiente de dicha recta corresponde a la resistencia hidráulica.

3.3.3. Operación de ultrafiltración.

La leche se calentó hasta 50 °C antes de empezar el proceso de filtración. La temperatura de 50 °C durante la filtración ofrece las condiciones más favorables en el proceso MMV, tanto desde el punto de vista hidrodinámico como microbiológico (Cheryan, 1998). 1 kg de leche se depositó en el tanque de alimentación, manteniendo su temperatura constante durante todo el proceso de ultrafiltración. Se hizo circular durante 2 horas a través del módulo de membrana, con un caudal de 400 l/h (3,3 m/s). La PTM utilizada fue 1.5 bar, que permite trabajar en la zona límite donde la presión controla la transferencia de materia. Se trabajó con modo de operación de recirculación total, para mantener las condiciones de la alimentación lo más homogéneas posibles durante las dos horas de experimento. Al final de la filtración se evacuó la leche remanente en el conducto de retenido y se desalojó completamente el residuo de la carcasa del módulo de membrana, con el fin de que no interfiriera en la determinación de la resistencia en el paso siguiente.

3.3.4. Enjuagues de la membrana.

Se realizaron dos tipos de enjuagues a la membrana. El primer tipo se realizó una vez terminada la filtración. Se hizo con agua des-ionizada a 50°C y PTM de 4,5 – 5 Bar, durante 15 segundos. El corto tiempo de duración en este enjuague es para evitar que pueda afectarse la resistencia de colmatación, ya que con el enjuague se pueden obtener reducciones de dicha resistencia de hasta el 90 % (Cabero *et a.*, 1999).

El segundo tipo de enjuague se llevó a cabo después de cada ciclo de limpieza, se pasó agua por el conducto de retenido, hasta que el permeado tuviera un pH neutro. Este enjuague se desarrolló con un caudal de retenido de 400 l/h (3 m/s), PTM de 1.5 bar y temperatura ambiente.

3.3.5. Limpieza con hidróxido de sodio.

Dos litros de solución de NaOH, se hicieron recircular a través del módulo de membrana con caudal de 400 l/h (3.3 m/s) y temperatura de 50 °C. Durante los primeros 15 minutos se trabajó con una PTM de 0.36 bar (la mínima PTM que se puede obtener para el caudal de 400 l/h, con la válvula completamente abierta). Después de 15 minutos de limpieza, se cambió la PTM a 1.5 bar. Se tomó un valor de flujo de permeado en el momento de subir la PTM a 1.5 bar y otro valor en el momento de suspenderla (120 min o 60 min según el protocolo). La aplicación de una baja PTM (no cero), en los primeros momentos de la limpieza permite un mejor desempeño del agente de limpieza ya que los contaminantes no son forzados a entrar en los poros de la membrana (Bartlett *et al.*, 1995; Blanpain-Avet *et al.*, 2004).

La utilización de 50°C para esta fase de limpieza, se basa en los resultados de Bartlett *et al.* en 1995, quienes observaron que valores de temperatura superiores a 50 °C, disminuían el valor del flujo máximo obtenido durante la etapa de limpieza con NaOH.

3.3.6. Limpieza con ácido nítrico.

Dos litros de solución de HNO₃ se hicieron recircular a través del módulo de membrana con caudal de 400 l/h (3,3 m/s), PTM 1.5 Bar y temperatura de 50 °C. Se determinó el valor de flujo de permeado en el momento de iniciar y al finalizar la limpieza.

3.3.7 Limpieza con hipoclorito de sodio.

Dos litros de solución de NaClO se hicieron recircular a través del conducto de retenido con caudal de 400 l/h (3.3 m/s), PTM 1.5 bar y temperatura de 30 °C. Se determinó el valor de flujo de permeado en el momento de iniciar y al finalizar la limpieza.

3.3.8. Protocolos de limpieza.

Se aplicaron los siguientes protocolos de limpieza:

- A. Protocolo alcalino.
- B. Protocolo alcalino-ácido.
- C. Protocolo alcalino-ácido-oxidante.

Se utilizaron diferentes soluciones y tiempos de aplicación en cada protocolo. La secuencia de operaciones realizadas se presenta en las Tablas 3.2, 3.3 y 3.4. En el apéndice A, se presenta de forma resumida, un esquema que recoge el procedimiento seguido durante la aplicación de cada protocolo.

Tabla 3.2. Secuencia de operaciones durante la aplicación del protocolo A.

Operación	Fluido	Tiempo (min)
Caracterización	Agua	15
Filtración	Leche	120
Enjuague	Agua	0.25
Caracterización	Agua	15
Limpieza	Sln. NaOH	60
Enjuague	Agua	
Caracterización	Agua	15

Tabla 3.3. Secuencia de operaciones durante la aplicación del protocolo B.

Operación	Fluido	Tiempo (min)
Caracterización	Agua	15
Filtración	Leche	120
Enjuague	Agua	0.25
Caracterización	Agua	15
Limpieza	Sln. NaOH	120
Enjuague	Agua	
Caracterización	Agua	15
Limpieza	Sln. HNO ₃	15
Enjuague	Agua	
Caracterización	Agua	15

Tabla 3.4. Secuencia de operaciones durante la aplicación del protocolo C.

Operación	Fluido	Tiempo (min)
Caracterización	Agua	15
Filtración	Leche	120
Enjuague	Agua	0.25
Caracterización	Agua	15
Limpieza	Sln. NaOH	120
Enjuague	Agua	
Caracterización	Agua	15
Limpieza	Sln. HNO ₃	15
Enjuague	Agua	
Caracterización	Agua	15
Limpieza	Sln. NaOCl	30
Enjuague	Agua	
Caracterización	Agua	15

3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS.

3.4.1. Determinación de los parámetros hidrodinámicos.

Para evaluar las variaciones del flujo en un ciclo de filtración, se determinó el flujo de permeado cada 2 min durante los primeros 20 min y cada 5 min desde el minuto 20 hasta el 120. Como una medida de la relación entre el flujo inicial y el flujo final en un mismo ciclo, se utiliza el descenso relativo de flujo (DRF), el cual representa la pérdida porcentual de flujo entre el principio y el final de un ciclo.

$$DRF = \left(1 - \frac{J_f}{J_0}\right) * 100 \quad (3.1)$$

Las resistencias hidráulicas se determinaron a partir de los datos de PTM y de flujo de permeado, durante la filtración de agua mili-Q a 400 l/h (3 m/s) de velocidad de recirculación y 50 °C. La pendiente de la recta de PTM (ordenada) contra J (abcisa), corresponde a la resistencia hidráulica.

Con el objetivo de eliminar la influencia que pueda tener el estado inicial de cada membrana, sobre el desempeño de ésta y la acción de cada protocolo de limpieza, se utilizó una estrategia de normalización de los flujos de permeado y de las resistencias hidráulicas. Teniendo en cuenta que las condiciones de operación no se cambian entre membrana y membrana, el procedimiento de normalización usado fue el siguiente (Song *et al.*, 2004):

- ✓ Los flujos de permeado (inicial y final) se dividieron por el valor del flujo de permeado inicial, en el primer ciclo de cada membrana.
- ✓ Las resistencias hidráulicas se dividieron todas por el valor de la resistencia de la membrana respectiva, la cual ha sido definida como la resistencia de la membrana, después de hidratada, antes del acondicionamiento.

3.4.2. Determinación del contenido en proteína total.

En la etapa de filtración, se tomaron muestras de permeado y retenido a los 1, 60 y 120 min y se determinó el contenido de proteína total en cada una de ellas. Para este análisis se usó el método de Micro Lowry[®] de Sigma, para proteína total. Este es un método espectrofotométrico que emplea dos reacciones que forman color. La reacción de Biuret, en la cual el Cu^{2+} (en presencia de base) reacciona con el enlace peptídico para dar un color azul profundo. Adicionalmente el reactivo de Folin-Ciocalteu, en la cual una compleja mezcla de sales inorgánicas reacciona con residuos de tirosina y triptofano, para dar un color verde-azul intenso. La combinación de las dos reacciones da un resultado que es más sensible que cualquiera de las dos reacciones solas. A partir de los valores de concentración de proteína total en el permeado (C_p) y en el retenido (C_b), se calcularon los valores de transmisión (Tr):

$$Tr = \frac{C_p}{C_b} \quad (3.2)$$

3.4.3. Corte de las membranas para análisis posteriores.

Con el fin de realizar los análisis de porosimetría y microscopía, se debió someter las membranas a un proceso de corte que permitiera llevarlas a los respectivos equipos en que se desarrollaría cada tipo de análisis. Se cortaron las tres membranas utilizadas en los ciclos de filtración-limpieza y una membrana virgen, para usarla como patrón de referencia. Para tomar datos representativos de lo que ocurre en todo el tramo de membrana, se tomaron muestras de la entrada, el punto medio y la salida de cada membrana. Los cortes se realizaron como se muestra en el esquema de la Figura 3.4. Los tramos de la entrada, el centro y la salida del canal, se destinaron para los análisis en microscopía y los otros dos, para los análisis de porosimetría. Cada tramo era de 5 cm de longitud.

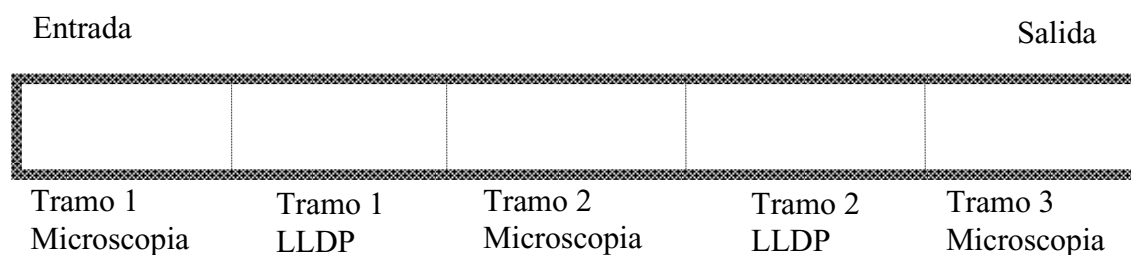


Figura 3.4. Esquema de cortes de membranas.

Los tramos destinados para análisis de porosimetría aparecen en la fotografía de la Figura 3.5.



Figura 3.5. Fotografía de los trozos de membrana para el análisis LLDP.

Los tramos de membrana destinados al análisis por microscopía fueron nuevamente cortados para dejar al descubierto la capa activa de la membrana (Figura 3.6).



Figura 3.6. Cortes de las paredes de la membrana destinados a microscopía.

3.4.4. Microscopía electrónica.

Con el objetivo de obtener detalles visuales del estado de las membranas al final de los 50 ciclos de filtración-limpieza, se realizaron fotografías con la técnica Microscopía Electrónica de Emisión de Campo (FESEM). Se obtuvieron imágenes de forma frontal a la superficie de la membrana y de secciones transversales de la misma. Las primeras permiten observar el estado de la superficie y la morfología de los depósitos presentes en ella, las segundas permiten determinar la presencia de material en el interior de los poros y sus características morfológicas.

Se tomaron imágenes de una membrana virgen como referencia, para compararla con las membranas usadas en los ciclos de filtración – limpieza. Se comparó las imágenes de los tres tramos de membrana obtenidos según el apartado 3.4.3., denotando las diferencias entre ellas y con la membrana virgen. Todos los espesores tomados a partir de las micrografías FESEM, son el resultado del promedio de cinco valores tomados a intervalos iguales en cada imagen.

El equipo usado fue un microscopio, GEMINI 1530, de Carl Zeiss. Las muestras fueron previamente metalizadas con un evaporador de carbono Hitachi. La observación se hizo a 5kv y WD (distancias de trabajo) de 5mm, con un detector de electrones secundarios del tipo “In Lens”.

3.4.5. Determinación de la distribución de poros.

El método utilizado para esta determinación fue el de porosimetría de desplazamiento líquido – líquido (LLDP).

3.4.5.1. Equipos utilizados para el análisis LLDP.

En la Figura 3.7 se presenta un esquema del equipo utilizado y en la Figura 3.8 una fotografía con una vista del equipo completo.

- a) Bomba de jeringa (ISCO, mod. 500D) de 500 ml (véase Figura 3.8a).
- b) Transductor de presión (AEP, Mod. DFP) con intervalo de medida desde 0 a 20 bar (véase Figura 3.8a).
- c) Válvula de alivio Swagelok® calibrada a 17 bar (evita el daño de la sobrepresión en el manómetro).
- d) Ordenador personal (Pentium-MMX).
- e) Un baño de acero inoxidable con equipo de termostatación para el control de la temperatura y el alojamiento de los contenedores de los líquidos porosimétricos y la celda portamembrana (véase Figura 3.8b).
- f) Celda de medida (Véase Figura 3.8b).
- g) Tuberías y uniones Swagelok®.

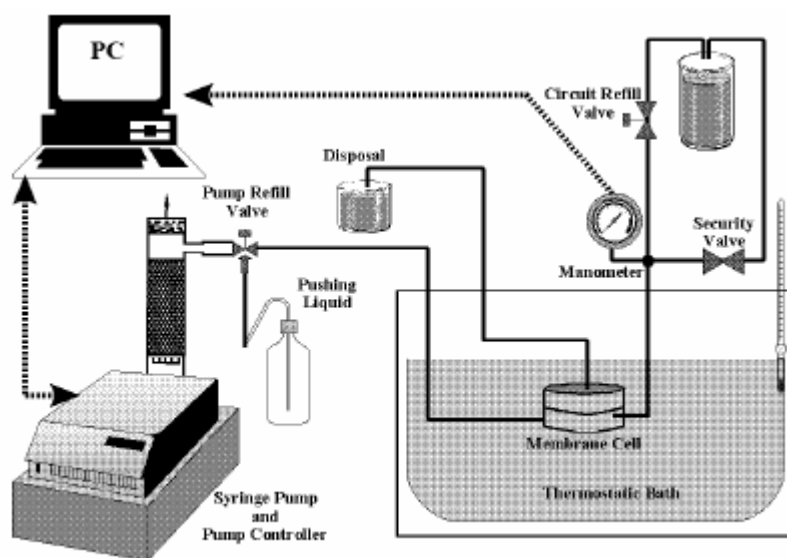


Figura 3.7. Esquema del equipo para análisis LLDP.

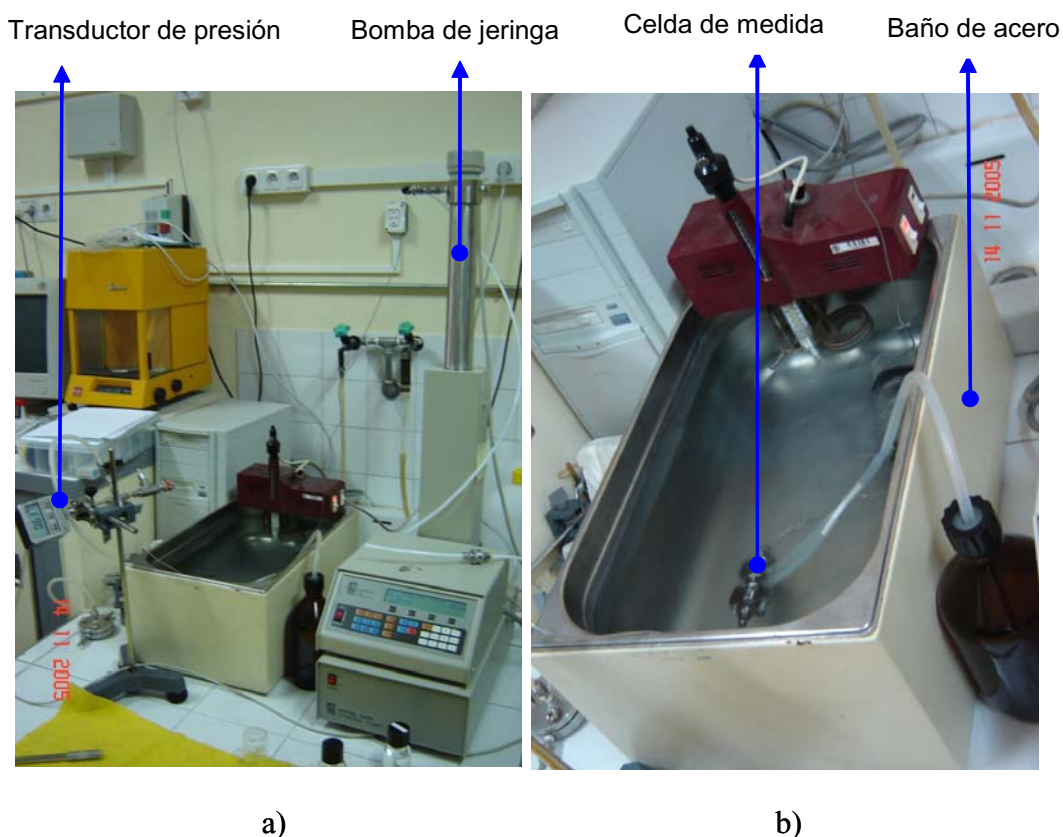


Figura 3.8. Fotografía del equipo LLDAP completo. b) Celda de medida y baño.

3.4.5.2. Procedimiento.

La mezcla utilizada en este caso estaba compuesta de isobutanol (2-metil-1-propanol) (99 %) y agua Milli-Q en proporción volumétrica 1:3 (v/v). De la separación de fases de dicha mezcla se obtiene una fase ligera (cerca del 50% en volumen) rica en isobutanol y una fase pesada compuesta mayoritariamente de agua. Después de separadas las dos fases, se sumergió la membrana en la fase rica en alcohol durante 45 minutos a temperatura ambiente y en una campana de vacío, para eliminar la presencia de aire en los poros de la membrana. Posteriormente la membrana se extrajo de dicha inmersión y se colocó en la celda portamembranas.

Por otro lado, el líquido permeante es primero aspirado al cilindro de la bomba de jeringa hasta llenar completamente la cavidad, luego se envía con un flujo constante a la celda portamembrana, para desplazar el líquido humectante, monitoreando la presión y el flujo a través de la membrana. Todo el proceso se desarrolla a 20 °C. El

correspondiente radio de los poros abiertos a una presión dada, se calcula con la ecuación de Cantor, asumiendo que el ángulo entre la fase líquida y la membrana es cero. De esta forma se determina la distribución de permeabilidad debida a cada tamaño de poro.

En los cálculos de las características porosimétricas de la membrana se tuvieron en cuenta los siguientes datos. Para el líquido permeante a 20°C la tensión superficial es 0.002 N/m y la viscosidad 0.001 Pa·s. La longitud del tramo de membrana fue 0.02 m y la superficie 0.000752 m².

3.5. Redes neuronales artificiales.

Para implementar las ANN, se utilizó un programa comercialmente disponible. La caja de herramientas para redes neuronales de MATLAB, versión 6.5.

3.5.1. Arquitectura de las ANN.

Se usó una estructura de red alimentada hacia delante, consistiendo en todos los casos de una capa de entrada, una capa oculta y una capa de salida. Se utilizó una única capa oculta debido a que con la clase de funciones consideradas en la UF, se ha encontrado que una única capa oculta es suficiente para obtener un buen ajuste (Delgrange *et al.*, 1998). Además la teoría de aproximación universal sugiere que una red con una única capa oculta, con suficiente número de neuronas en dicha capa, puede mapear con un cierto grado de exactitud un conjunto dado de entradas y salidas (Bowen *et al.*, 1998).

Se usaron dos funciones de activación diferentes. La función de transferencia lineal, la cual entrega como salida simplemente el valor pasado por ella (Shetty *et al.*, 2003). Esta función de transferencia se usó en las capas de entrada y salida. La función de transferencia sigmoideal, la cual es monotónicamente no decreciente, diferenciable y no lineal, se usó en la capa oculta.

Con cada red se evaluó diferente número de neuronas en la capa oculta, variando de 5 en 5, desde 5 hasta 50 neuronas.

3.5.2. Entradas y salidas en cada tipo de red.

Las variables a modelar fueron los resultados de la ultrafiltración tangencial de leche, en múltiples ciclos (50). Correspondientes a los datos presentados en el apartado 4.1 (Resultados hidrodinámicos) y tomados según se señala en el apartado 3.3 (Procedimiento experimental).

Se elaboraron seis tipos de redes, tres normalizadas y tres sin normalizar. La Red 1 modeliza las resistencias hidráulicas; la Red 2, el flujo de permeado de leche; y la Red 3, la transmisión de proteína, según se indica a continuación:

- ✓ Red 1 (ANN1): Se utilizaron como entradas la intensidad de la limpieza y el número del ciclo. Las salidas fueron la resistencia inicial normalizada (RM1n), la resistencia al final de la filtración normalizada (RM2n) y la resistencia al final del ciclo normalizada (RMfinal).
- ✓ Red 1 normalizada (ANN1n): Las entradas y salidas son las mismas que para ANN1 pero se incluye el proceso de normalización de la red.
- ✓ Red 2 (ANN2): Las entradas fueron la intensidad de la limpieza, el número del ciclo y el tiempo de filtración. La salida fue el flujo de permeado (J).
- ✓ Red 2 normalizada (ANN2n): Las entradas y salidas son las mismas que para ANN2 pero se incluye el proceso de normalización de la red.
- ✓ Red 3 (ANN3): Las entradas fueron la intensidad de la limpieza, el número del ciclo y el tiempo de filtración. La salida fue la transmisión de proteína (Tr).
- ✓ Red 3 normalizada (ANN3n): Las entradas y salidas son las mismas que para ANN3 pero se incluye el proceso de normalización de la red.

El número de ciclo se tiene en valores de 1-50. El tiempo al interior de cada ciclo de 0 - 120 min. A la intensidad de la limpieza se asignó valores numéricos de la siguiente forma:

- ✓ Limpieza con NaOH: 1
- ✓ Limpieza con NaOH y HNO₃: 2
- ✓ Limpieza con NaOH, HNO₃ y NaOCl: 3

3.5.3. Algoritmos de entrenamiento.

Es muy difícil conocer a priori, el algoritmo de entrenamiento que será el más rápido para un problema dado. Esto depende de muchos factores, incluyendo la complejidad del problema, el número de datos tomados para el entrenamiento, el número de pesos y bias en la red, el error objetivo, y si la red está siendo usada para patrón de reconocimiento (análisis discriminante) o aproximación de funciones (regresión) (Demuth y Beale, 2002).

En el presente trabajo se utilizaron tres algoritmos diferentes para el entrenamiento de la red y cada algoritmo se evaluó con cada una de las redes. Los algoritmos fueron: Gradiente descendiente con momento (traingdm), Retropropagación con resiliencia (trainrp) y Levenberg-Marquard (trainlm).

Para evaluar el desempeño de la red se utilizaron el error cuadrado medio (MSE) y la correlación (r). Durante el entrenamiento con cualquier red, se definió el valor de 10000, como el máximo número de iteraciones que se efectuaría antes de la convergencia de la red.

3.5.4. Datos para el entrenamiento y la validación.

Los datos disponibles para la modelización se repartieron en dos grupos, uno para el entrenamiento y el otro para la validación. Se asignaron el 70 % para el entrenamiento y el 30 % para la validación. Los valores tomados para entrenar la red, fueron elegidos al azar del total de datos disponibles, al principio de cada etapa de entrenamiento. Es decir la posición de los datos que se usaron para entrenar la red, era diferente en cada etapa de entrenamiento, lo cual garantiza que no existe sesgo en la elección de los datos usados para el entrenamiento y la validación.

Cada una de las posibles combinaciones de redes resultantes (tipo de red, algoritmo de entrenamiento y número de neuronas en la capa oculta) se repitió, para obtener valores representativos de la función de desempeño de la red. En cada una de estas repeticiones se escogieron aleatoriamente los datos para entrenamiento y validación. Los tipos de red ANN1, ANN1n, ANN3 y ANN3n se repitieron 30 veces y los ANN2 y ANN2n, 10 veces.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la limpieza química sobre el comportamiento a largo plazo de membranas cerámicas de ultrafiltración. En primer lugar, para los tres protocolos de limpieza ensayados, se muestran los datos relativos a la evolución de flujos de filtrado y transmisión de proteína con el número de ciclos de filtración-limpieza. Seguidamente se resumen los resultados más destacados obtenidos con las técnicas de microscopía electrónica y porosimetría de desplazamiento líquido-líquido.

4.1. COMPORTAMIENTO HIDRODINÁMICO

4.1.1. Limpieza química alcalina

Después del proceso de hidratación, se realizó la caracterización hidráulica de la membrana (membrana A) para determinar el valor de su resistencia intrínseca, R_m . A continuación se procedió a la limpieza de la membrana siguiendo el protocolo de limpieza alcalino y a la determinación de la resistencia hidráulica tras la limpieza ($R_{3'}$).

Los datos de flujo de agua frente a presión transmembrana y valores de resistencias se resumen en la Figura 4.1 y en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resistencias hidráulicas de la membrana A virgen, T=50 °C.

Resistencia	Valor kPa/(L/m²h)	FR (%)
R_m	0.25	
$R_{3'}$	0.235	106.4

A partir de los valores de resistencias se calculó la recuperación del flujo (FR) mediante la ecuación (2.32).

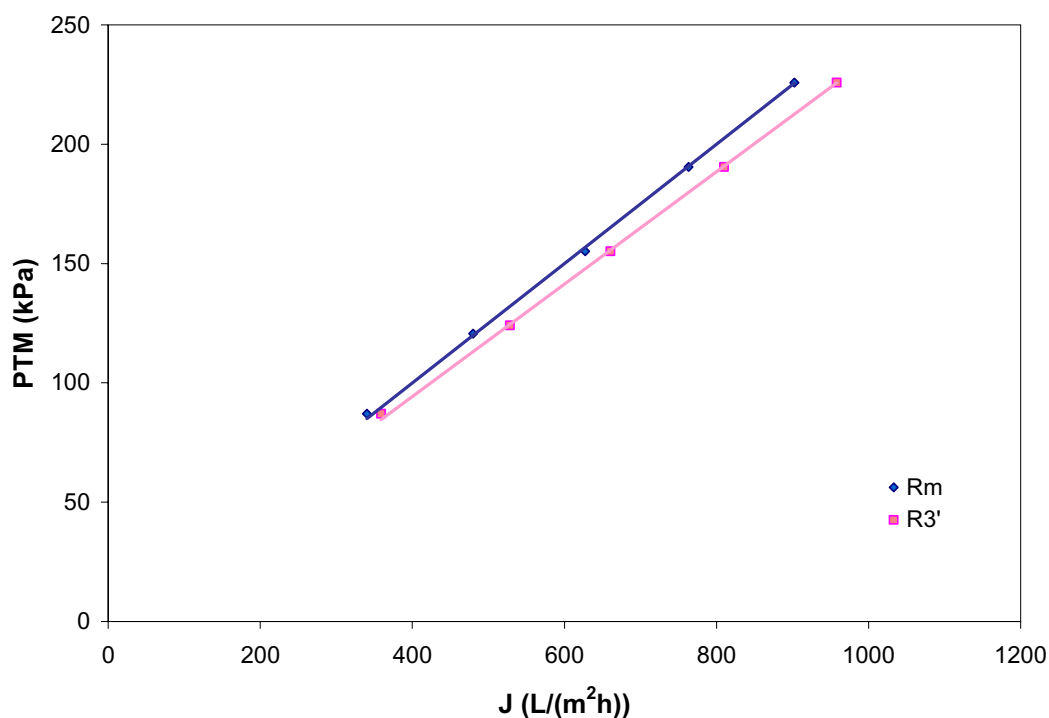


Figura 4.1. Flujo de H₂O vs presión transmembrana para la membrana A virgen, T=50 °C.

El valor de FR obtenido (Tabla 4.1) corresponde más a un incremento del flujo, que a una recuperación, dado que la membrana aún no se ha sometido a un proceso de filtración. Este valor sirve para observar cual es el efecto del NaOH sobre el material de la membrana cuando actúa sobre ella de forma directa. Como se puede ver en la Tabla 4.1, la limpieza alcalina disminuye el valor de la resistencia hidráulica, posiblemente por la eliminación de algún contaminante que quedase tras el proceso de fabricación. Se debe tener en cuenta que el efecto que tiene este agente químico sobre la membrana virgen, no es igual cuando la membrana se encuentra colmatada con algún tipo de material.

4.1.1.1. Evolución del flujo de permeado con el número de ciclos de filtración-limpieza.

Los resultados del flujo de permeado en función del tiempo para la membrana sometida a este protocolo de limpieza se resumen en la Tabla A1 del apéndice.

En la Figura 4.2 se representan, a título de ejemplo, la evolución del flujo de permeado para el ciclo No.1 y el ciclo No. 50. En esta figura se observa que el flujo de permeado en ambos ciclos, presenta la curva con el clásico descenso, una caída rápida en los primeros 16-20 minutos, luego un descenso mucho más lento, hasta alcanzar el estado de flujo casi estacionario. De los datos presentados en la Figura 4.2 se denota que en el ciclo 50, los valores de flujo son notoriamente inferiores a los del ciclo 1.

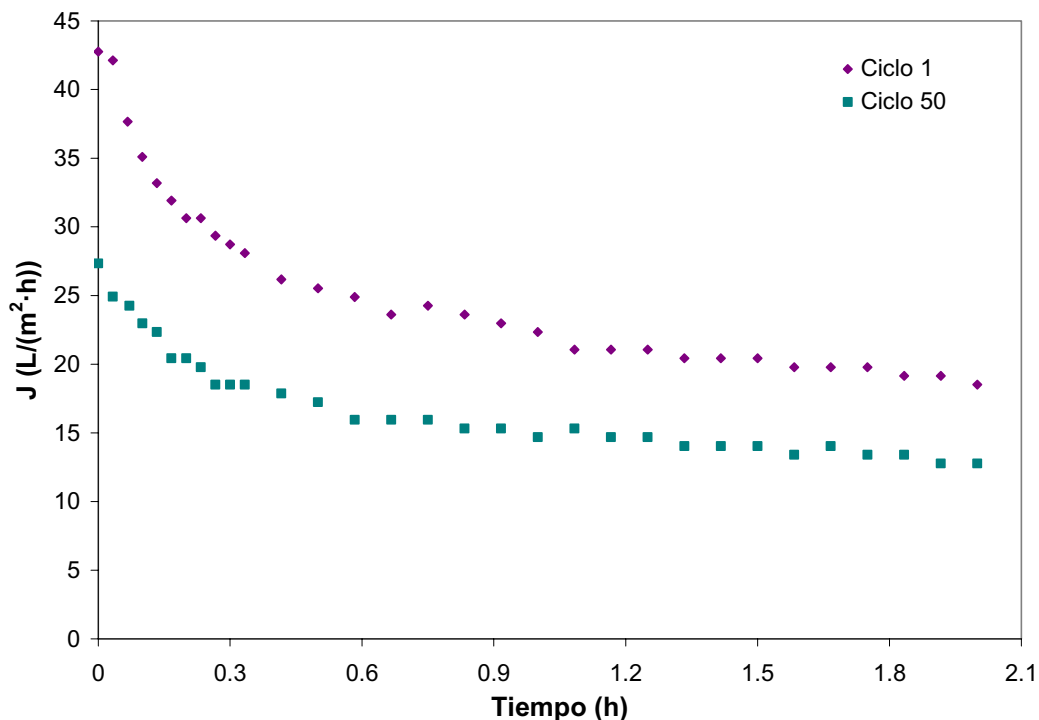


Figura 4.2. Evolución del flujo de permeado en función del tiempo, para la membrana A.

El comportamiento de los flujos de permeado al principio y al final de los 50 ciclos del proceso de filtración/limpieza, son datos que por si solos hablan del estado de la membrana, pero que al conjugarlos en un parámetro como el descenso relativo del flujo, DRF, permiten expresar la tendencia que tiene la membrana a la colmatación. Esta tendencia puede variar ciclo a ciclo, según el estado en que se encuentre la membrana, y puede ser modificada por los agentes de limpieza (Liikanen *et al.*, 2002; Zhu y Nyström 1998). Por otra parte, los flujos J_o y J_f , se pueden contrastar con los valores de RM1 y RM2 respectivamente, para tener una idea más clara de lo que está ocurriendo durante un ciclo de filtración – limpieza, ya que estas son las resistencias que los definen.

En la Figura 4.3 se recoge la evolución del flujo de permeado al principio (J_o) y al final (J_f) de cada ciclo. En esta figura se observa que los valores de J_o descienden hasta el ciclo 15, después del cual se mantienen entre 25 – 30 L/m²h. Este comportamiento indica que la resistencia inicial de la membrana debe estar sufriendo modificaciones a través de los primeros 15 ciclos, tal vez por la retención de material residual entre ciclo y ciclo. Esta caída del flujo entre el ciclo 1 y el 15 representa el 43.3 % del flujo inicial, lo que hace pensar que el material acumulado afecta de forma considerable la resistencia de la membrana. Posterior al ciclo 15, la capa de residuo en la membrana posiblemente llegue a un valor de equilibrio y por eso los valores de flujo inicial dejan de caer.

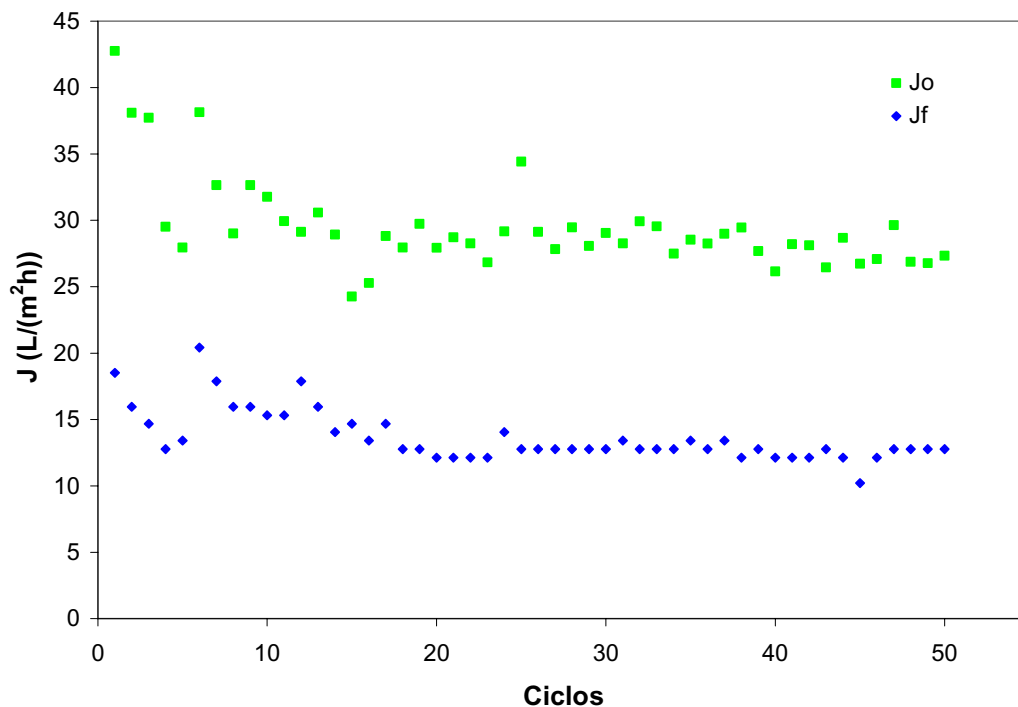


Figura 4.3. Flujos de permeado J_o y J_f en función del número de ciclos.

En cuanto al flujo final (J_f), los valores presentados en la Figura 4.3 no registran una caída tan marcada como los del J_o . En los primeros 18 ciclos se observa una tendencia claramente descendente, registrando un descenso del 30.8 % respecto al primer ciclo. Con esto se refleja que la alteración que sufre la resistencia inicial, afecta también a la resistencia de colmatación, aunque no de igual modo. De la misma forma que para el flujo inicial, el flujo final se estabiliza después del ciclo 18 manteniendo valores

alrededor de 12,8 L/m²h. Esto muestra que la resistencia de colmatación también llega a un cierto valor cercano al de equilibrio, después de haber sufrido incrementos durante los primeros ciclos. Este incremento estaría asociado a los incrementos sufridos por la resistencia inicial debido a la acumulación de material residual.

Por otro lado, para evaluar el comportamiento del flujo en cada ciclo en la Figura 4.4 se representa el descenso relativo del flujo de permeado, DRF, en función del número de ciclos. Como puede observarse en esta figura, en los primeros 15 ciclos el valor del DRF tienen una tendencia descendente (aunque algo oscilatoria) moviéndose entre valores que van desde el 61 % al 38 %; entre el ciclo 15 y 21 el DRF asciende nuevamente al 58 %, y después del ciclo 21 se mantiene en torno a un descenso del 50 %.

El comportamiento en el parámetro DRF se puede asociar con la tendencia a la formación de una capa residual en la superficie de la membrana. La cantidad de proteína que se puede adsorber sobre la superficie de una membrana, depende de su concentración en solución y tiene un valor de equilibrio para unas condiciones de operación dadas (Caric et al., 2000). En este caso (condiciones constantes) al irse formando una capa residual, la adsorción que se presenta ciclo a ciclo es menor que la que se presentó en los primeros ciclos, lo que se manifiesta en un descenso en el DRF hasta el ciclo 15. El aumento en los valores de DRF después del ciclo 15, se puede deber a que la capa residual crece hasta un tamaño tal que aunque la adsorción se ve disminuida, la colmatación crece a través de otro mecanismo (ej. torta).

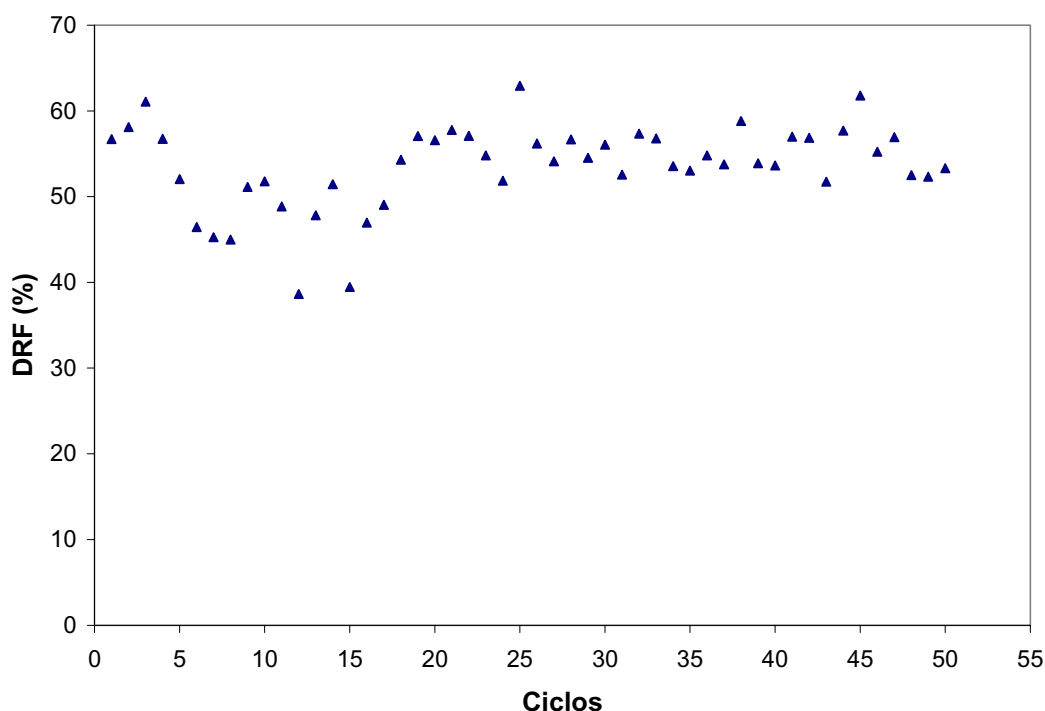


Figura 4.4. Descenso relativo del flujo de permeado (DRF) en función del número de ciclos.

4.1.1.2. Evolución de las resistencias hidráulicas con el número de ciclos de filtración-limpieza.

4.1.1.2.1. Resistencia inicial de la membrana.

La resistencia RM1 corresponde a la resistencia hidráulica de la membrana al principio de cada ciclo de filtración-limpieza. Por tanto su valor a lo largo de los ciclos permite evaluar la evolución de la permeabilidad hidráulica de la membrana por el uso, así como la presencia de material residual o el deterioro de la capa activa. Los resultados de la resistencia inicial en función del número de ciclos para la membrana sometida a este protocolo de limpieza se recogen en la Tabla A2 del apéndice.

En la Figura 4.5 se presenta el valor de la RM1 a través de los 50 ciclos. Éste parámetro se inicia en valores de $0.23 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h/L}$, lo que corresponde a una permeabilidad de $4.35 \text{ L/kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}$. Se observa en los primeros 7 ciclos, un incremento porcentual del 30.3 %, en los valores de RM1, después de los cuales se comporta de forma muy estable, con

una muy leve tendencia a subir. Estos datos dan fuerza a la idea de que después de cada ciclo de filtración limpieza, parte de los depósitos acumulados en la membrana, no son retirados completamente por los agentes de limpieza, o que de alguna forma se esta modificando la membrana durante la filtración, sin que esta modificación se revierta en su totalidad durante la limpieza. Es decir, la limpieza aplicada no alcanza a restaurar completamente la membrana y por esta razón el estado de la membrana al principio de cada ciclo, es levemente diferente al del ciclo anterior. La alteración se establece fundamentalmente en los primeros ciclos, después de los cuales sufre muy pocas modificaciones. Estos resultados concuerdan con la variación que se observó en la Figura 4.3 para el J_o , teniendo en cuenta que este flujo depende del estado de la membrana al principio de cada ciclo.

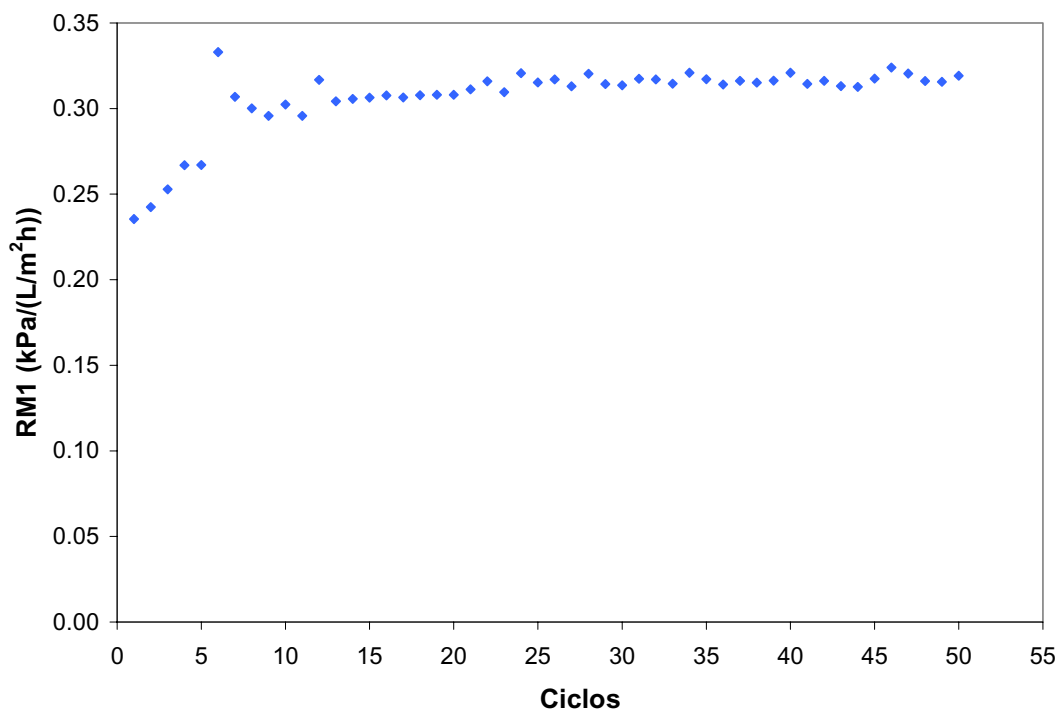


Figura 4.5. Resistencia inicial (RM1) en función del número de ciclos.

4.1.1.2.2. Resistencia al final de la filtración.

La resistencia RM2 es la resistencia hidráulica que tiene la membrana una vez que termina la etapa de filtración y se elimina la capa de polarización del gel. Corresponde a la resistencia de la capa de colmatación irreversible más la resistencia intrínseca de la

membrana. Por tanto es un parámetro que permite evaluar el grado de colmatación que sufre la membrana durante un ciclo de filtración. Los resultados de la resistencia al final de la filtración en función del número de ciclo para la membrana sometida a este protocolo de limpieza se resumen en la Tabla A2 del apéndice.

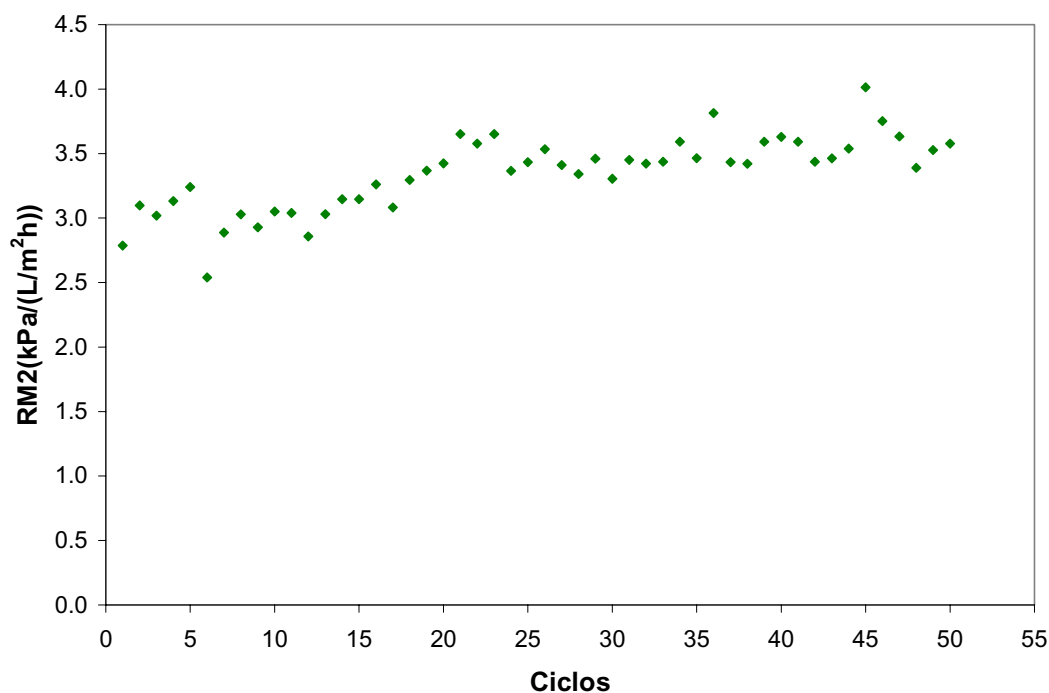


Figura 4.6. Resistencia después de la filtración (RM2), en función del número de ciclos.

En la Figura 4.6 se muestran los valores de RM2 en función del número de ciclos. Éste parámetro se inicia en valores de 2.79 kPa·m²·h/L, lo que corresponde a una permeabilidad de 0.36 L/ kPa·m²·h/L. Se aprecia que la RM2 presenta una tendencia ascendente con el número de ciclos, principalmente en los primeros 25 ciclos, registrando un incremento porcentual del 31.02% en el ciclo 23, después del cual los valores mantienen una tendencia ascendente mucho más leve. Esto indica que la modificación que sufre la membrana, por la formación de una capa residual y que afecta a RM1 y Jo, alcanza también a afectar a la RM2, ya que el patrón de comportamiento de las dos resistencias es similar, con incrementos en los primeros ciclos y valores más estables en los ciclos posteriores. Esta situación es concordante con el perfil de la Figura 4.3 para Jf.

Al comparar las Figuras 4.5 y 4.6, se observa que RM2 tiene una pendiente mucho más continua que RM1. Es decir, mientras que la gráfica de RM1 asciende hasta cierto valor y se estabiliza, la de RM2 continúa ascendiendo casi hasta los últimos ciclos. Ésto podría deberse a que la limpieza con NaOH elimina fundamentalmente proteínas, pero no del mismo modo los depósitos de sales. Éstos pueden ir creciendo ciclo a ciclo en la membrana. La presencia de contaminantes en pequeña cantidad (incluso trazas de sales), puede afectar muy poco a la permeabilidad hidráulica, mientras que la colmatación durante la filtración puede verse afectada de manera considerable (Porter y Zhuang, 1996).

El hecho de que la resistencia residual afecte tanto los valores de RM1 como los de RM2, podría indicar que el tamaño de la capa residual puede ser considerable. En la Figura 4.6 se aprecia que el incremento de la RM2 alcanza valores por encima del 35 %, lo que explica el efecto que tiene la resistencia residual sobre RM2.

4.1.1.2.3. Resistencia al final de la limpieza con hidróxido de sodio.

La resistencia RM3 es la resistencia una vez terminada la etapa de limpieza con Hidróxido de sodio (NaOH). Representa la resistencia de la membrana más la resistencia del material que no ha sido removido por el NaOH. Permite evaluar la eficiencia del NaOH en la limpieza de la membrana. Los resultados de la resistencia al final de la limpieza con hidróxido de sodio en función del número de ciclo para la membrana sometida a este protocolo de limpieza, se recogen en la Tabla A2 del apéndice.

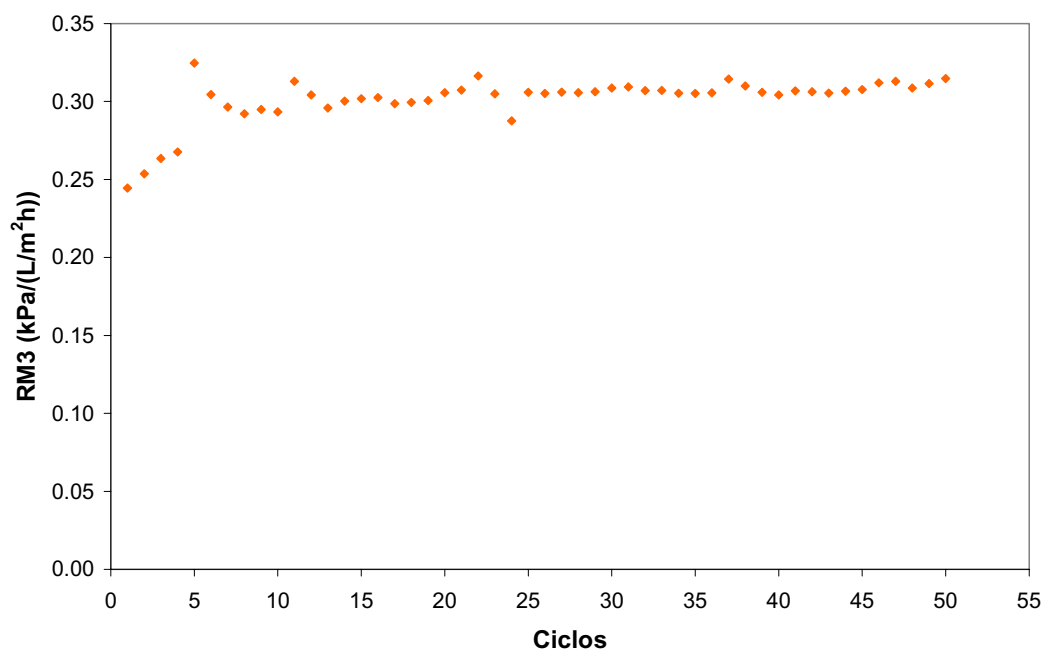


Figura 4.7. Resistencia después de la limpieza con NaOH (RM3), en función del número de ciclos.

En la Figura 4.7 se presentan los valores de la RM3 en función del número de ciclos. Esta resistencia inicia en valores de $0.24 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}/\text{L}$, correspondientes a una permeabilidad de $4.2 \text{ L}/\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}$. En primer lugar, al comparar estos valores con los de RM2 (Figura 4.6), se denota que la limpieza con NaOH reduce la resistencia en más de un orden de magnitud, como ha sido reportado en la literatura (Blanpain-Avet *et al.*, 2004). Esto indica que la limpieza con NaOH realiza la recuperación de un alto porcentaje del flujo, posiblemente por su acción en la desorción, solubilización e hidrólisis de proteínas (Bartlett *et al.*, 1995). Por otra parte, en cuanto a la evolución de la resistencia RM3, se observa una tendencia claramente ascendente en los primeros ciclos, con un incremento del 25.69 % hasta el ciclo 21 y luego un comportamiento estable, siguiendo un patrón similar al de la RM1. Esto pone de manifiesto lo significativa que puede llegar a ser la resistencia residual en el comportamiento fluido-dinámico de la membrana. El crecimiento de la RM3 demuestra que la membrana no se recupera completamente con la aplicación del protocolo de limpieza, por lo que se acumula material a través del avance de los ciclos de filtración-limpieza. Dicha acumulación se presenta en los primeros ciclos (cuando aumenta RM3), mientras que en los posteriores (RM3 constante) la resistencia residual se mantiene a raya con la

limpieza aplicada, pero sin recuperar la membrana para llevarla a las condiciones que tenía en los primeros ciclos.

4.1.1.3. Evolución de la trasmisión de proteína con el número de ciclos filtración-limpieza.

La transmisión de proteína calculada como el cociente entre la concentración de proteína en filtrado y retenido permite evaluar el desempeño de la membrana en cuanto a sus propiedades de separación.

En cada ciclo se determinó la concentración de proteína en la corriente de retenido y filtrado a los 1, 60 y 120 min. En las Tablas A3 del apéndice se resumen recogen los valores de transmisión obtenidos y en la Figura 4.8 se presentan en función del número de ciclos. Durante cada ciclo se observa que la transmisión entre 1 y 60 min crece, pero entre 60 y 120 min, decrece en casi todos los ciclos.

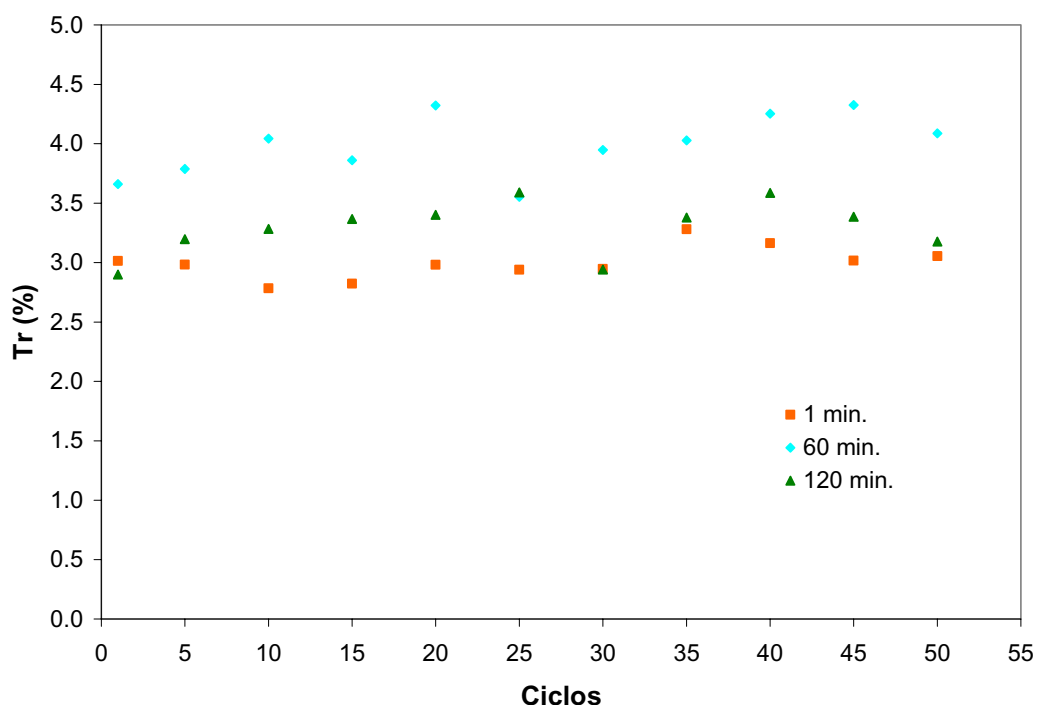


Figura 4.8. Transmisión de proteína en función del número de ciclos y del tiempo de filtración.

El comportamiento en el primer intervalo de tiempo (1-60 min) se puede explicar en la medida en que se asume que los agentes de colmatación se adhieren sobre la superficie de la membrana en puntos específicos de interacción, posiblemente con algún tipo de carga, principalmente si son de tipo proteico (Hilal *et al.*, 2005). Una vez los puntos de interacción van siendo ocupados a medida que transcurre la filtración y se va colmatando la membrana, la carga de la membrana disminuye (Palacio *et al.*, 1998; Ricq *et al.*, 1999) y las moléculas de proteína con carga contraria a la de la membrana al pH dado (6,7), serán retenidas en menor medida en el interior de los poros y podrán pasar al permeado con mayor facilidad, de esta forma se podrá observar incremento en la transmisión. Por otro lado, las proteínas de igual carga que la membrana, serían inicialmente repelidas. Una vez obstruidos los puntos cargados, esas repulsiones disminuyen y la transmisión aumenta (Ricq *et al.*, 1999). Este resultado concuerda con los de Marshall *et al.*, en 1997, cuando observaron incrementos en la transmisión de proteína con el tiempo de filtración, al filtrar β -lactoglobulina en una membrana de 50 nm, a una velocidad de flujo cruzado de 50 L/m²h y 3 m/s.

Teniendo en cuenta que la transmisión de especies cargadas a través de membranas cargadas, depende del efecto por interacción eléctrica en adición al efecto estérico (Ricq *et al.*, 1999), si el material depositado en la membrana sigue creciendo una vez ocupados los puntos de interacción soluto-membrana, la colmatación puede llegar a formar una torta, de forma tal que aunque se disminuya la interacción electrostática proteína-membrana, se generará un impedimento estérico considerable, que terminará por afectar la transmisión, reflejando lo que se observa en el intervalo de tiempo entre 60 y 120 min, para la mayoría de los ciclos.

Por otro lado, En la Figura 4.8 se observa que la transmisión en general, presenta un comportamiento oscilatorio, con una muy leve tendencia a subir a medida que avanza el número de ciclos. Para explicar este comportamiento es necesario que se desarrollen trabajos posteriores, teniendo en cuenta que la transmisión es el resultado de una interacción compleja entre la proteína en solución, la membrana y la capa residual sobre la membrana, las dos últimas a su vez, siendo modificadas tanto en carga como en tamaño de poro, por el protocolo de limpieza y el proceso de filtración.

4.1.2. Limpieza química alcalina-ácida.

Tras la hidratación de la membrana (membrana B), se determinó la correlación flujo de agua vs presión transmembrana para determinar el valor de la resistencia intrínseca R_m . Después se llevó a cabo una limpieza según el protocolo establecido, álcalis + ácido (véase sección 3.3.5 y 3.3.6 de materiales y métodos), y se determinó la resistencia hidráulica tras la limpieza (R_4'). Los resultados obtenidos se reflejan en la Figura 4.9.

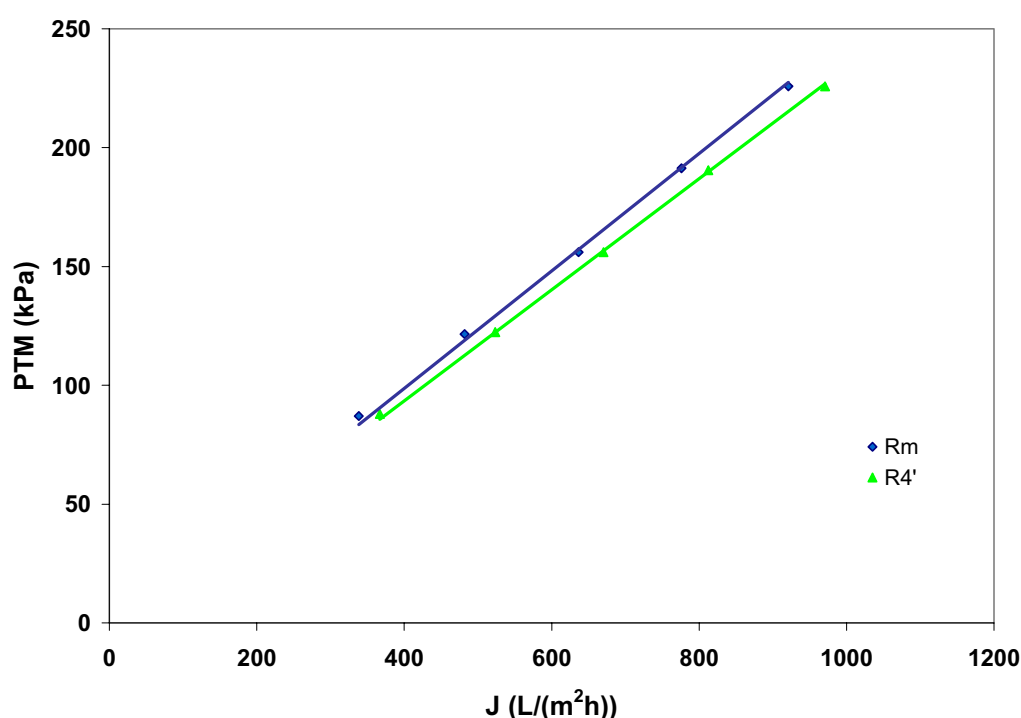


Figura 4.9. Flujo de H₂O vs presión transmembrana para la membrana B virgen, T= 50 °C.

Tabla 4.2 Resistencias hidráulicas de la membrana B virgen, T= 50 °C.

Resistencia	Valor kPa/(L/m ² h)	FR (%)
R _m	0.247	
R _{4'}	0.234	105.6

Este ensayo se realiza con el fin de evaluar el efecto de los diferentes agentes de limpieza sobre el material de la membrana, cuando actúan sobre ella de forma directa. A partir de los valores de las resistencias, se determinó FR (Tabla 4.2). Este valor corresponde más a un incremento del flujo, que a recuperaciones del flujo, dado que la membrana aún no se ha sometido a un proceso de filtración, y pone de manifiesto que

ambos agentes químicos disminuyen levemente el valor de la resistencia hidráulica. De todas formas, el valor del incremento obtenido hace pensar más en una eliminación de algún contaminante o suciedad residual del proceso de fabricación que en un deterioro del material de membrana. Por otro lado, se debe tener en cuenta que los efectos que tienen estos agentes químicos sobre la membrana virgen, no son iguales cuando la membrana se encuentra colmatada con algún tipo de producto.

4.1.2.1. Evolución del flujo de permeado con el número de ciclos filtración-limpieza.

Los resultados obtenidos en la aplicación de los 50 ciclos de filtración y limpieza con NaOH y HNO₃ se recogen en la Tabla B1 del Apéndice.

En primer lugar se presenta la evolución del flujo de permeado para el ciclo No. 4 y el ciclo No. 50, Figura 4.10. Se toma como referencia el ciclo No 4 debido a que en los 4 primeros ciclos se presenta un ascenso en los flujos de permeado ciclo a ciclo, por lo que los mayores flujos se consiguieron en éste ciclo y después los flujos empezaron a bajar hasta el ciclo No. 50. En esta figura se observa que el flujo de permeado en ambos ciclos presenta una curva con el clásico descenso, una caída rápida en los primeros 10-20 minutos, seguido de un descenso mucho más lento, hasta alcanzar el estado de flujo casi estacionario. De los datos presentados se denota que en el ciclo 50 los valores de flujo son notoriamente inferiores a los del ciclo 4.

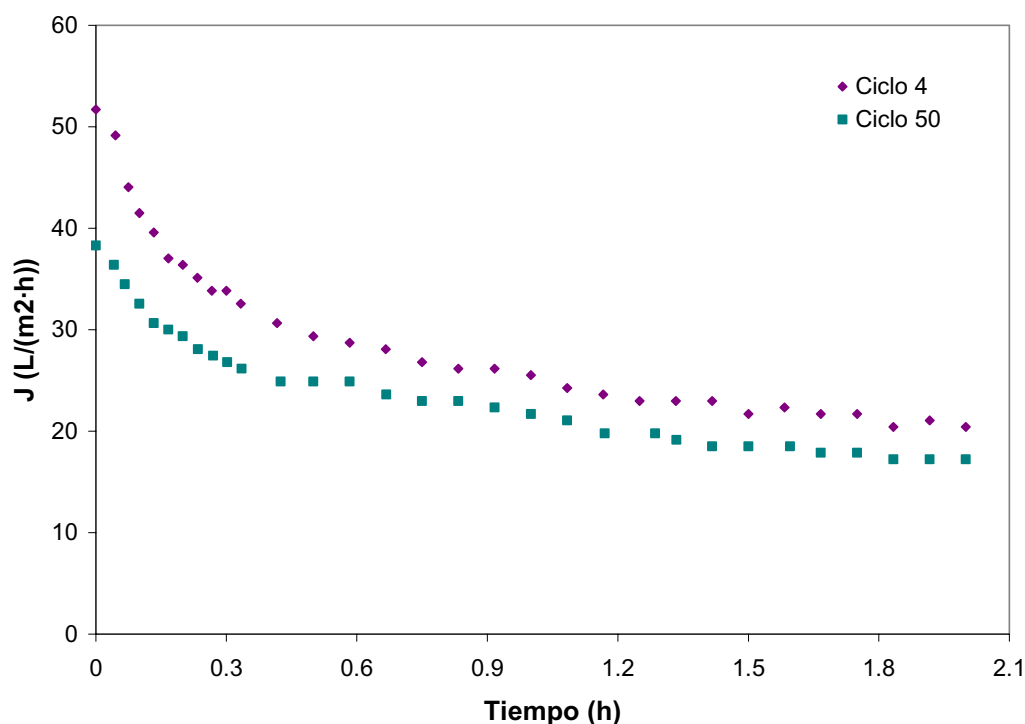


Figura 4.10. Evolución del flujo de permeado con el tiempo, para la membrana B.

Por otro lado, en la Figura 4.11 se muestran los valores medidos del flujo de permeado inicial (J_o) y final (J_f) en cada ciclo. En esta figura se observan variaciones en los primeros valores de J_o , siendo muy marcadas en los primeros 25 ciclos, con tendencia descendente. Después del ciclo 30, las fluctuaciones de flujo entre un ciclo y otro son menores, con tendencia a estabilizarse en valores cercanos a los $40\text{L}/\text{m}^2\text{h}$. En general se observa un descenso del flujo inicial entre los primeros y los últimos ciclos, lo que indica que por algún mecanismo se está incrementando la resistencia inicial de la membrana, a medida que avanzan los ciclos de filtración.

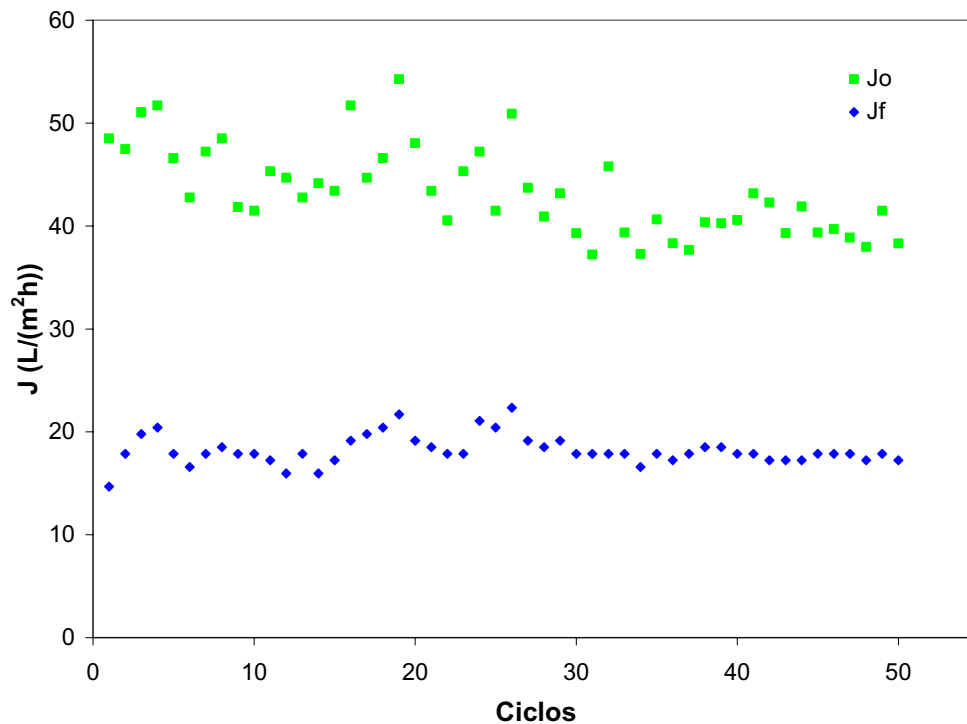


Figura 4.11. Flujos de permeado Jo y Jf en función del número de ciclos

En cuanto al flujo final (Jf), los valores obtenidos registran una tendencia muy estable a través de los 50 ciclos, siendo éste prácticamente constante a partir del ciclo 30. Este hecho sugiere que el fenómeno que afecta al flujo inicial a medida que avanza el número de ciclos, no alcanza a afectar de forma observable al flujo final.

Por último, en la Figura 4.12 se representa el descenso relativo del flujo (DRF) observado en cada ciclo. Éste tiene tendencia a descender a medida que crece el número de ciclos, denotando que a medida que se avanza en los ciclos la diferencia entre el flujo final e inicial es cada menor, cambiando desde valores de 70 % (ciclo 1) hasta valores de 55 % (ciclo 50), consecuencia del descenso en el flujo inicial con flujos finales muy estables. Este descenso en el DRF, es un aspecto favorable para el proceso de filtración, porque significa que el flujo de permeado cae menos durante la operación, a medida que avanza el número de ciclos, con un efecto positivo sobre la eficiencia del proceso. Por otro lado, al igual que en el caso de la limpieza alcalina, la tendencia a bajar del DRF, es indicio de la formación de una capa residual en la superficie de la membrana.

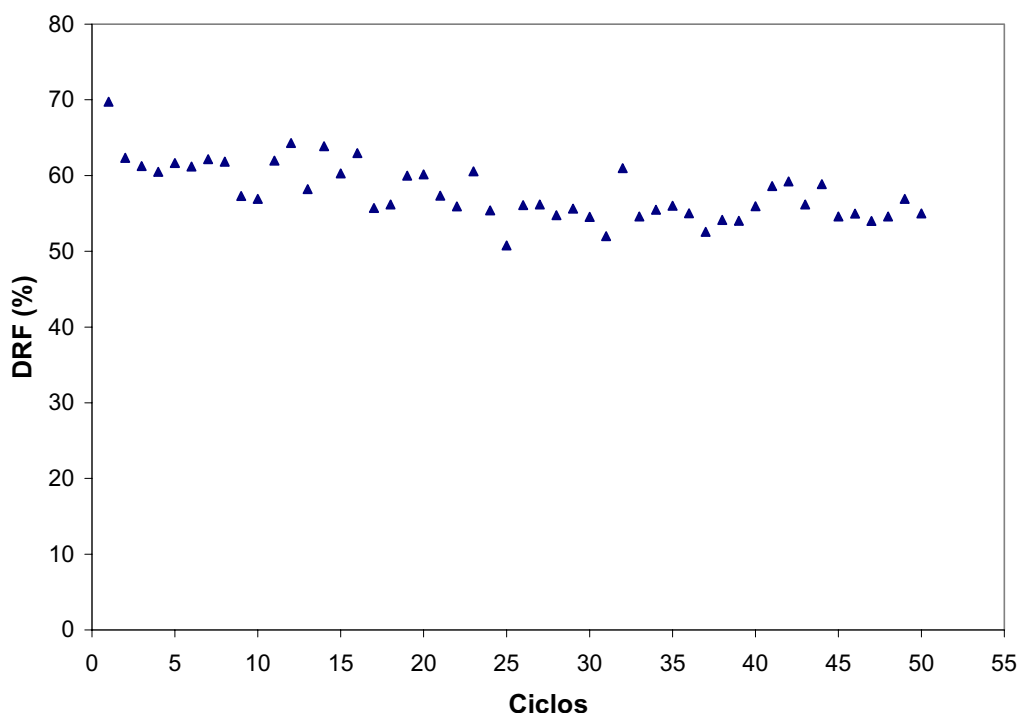


Figura 4.12. Descenso relativo del flujo de permeado (DRF) en función del número de ciclos.

4.1.2.2. Evolución de las resistencias hidráulicas con el número de ciclos de filtración-limpieza.

4.1.2.2.1. Resistencia inicial de la membrana.

Los resultados de la resistencia inicial $RM1$ en función del número de ciclos para la membrana sometida a este protocolo de limpieza a través de los 50 ciclos, se recogen en la Tabla B2 del apéndice y se muestran en la Figura 4.13. Éste parámetro inicia en valores de $0.23 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}/\text{L}$, lo que corresponde a una permeabilidad de $4.35 \text{ L}/\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}$. Se observa en los primeros 19 ciclos, un incremento del 14.81 %, continuando con un comportamiento algo oscilante, pero en general muy estable con el número de ciclos. Esto indica que durante los primeros ciclos, después de cada filtración-limpieza, parte de los depósitos acumulados en la membrana no son retirados completamente, o que alguna modificación sufrida por la membrana durante el ciclo no ha sido revertida en su totalidad. Es decir, con la limpieza aplicada, no se alcanza a restaurar completamente la membrana y por esta razón el estado de la membrana al

principio de cada ciclo, es levemente diferente al del ciclo anterior, hecho que está en concordancia con la variación que se observó para J_0 , (Figura 4.11). Además, estos resultados sugieren la presencia de una resistencia residual, que hace que la resistencia de la membrana se incremente cada ciclo, haciendo a su vez, que disminuya el flujo de permeado ciclo a ciclo. Blanpain- Avet *et al.* (2004) reportaron la presencia de una resistencia residual de este tipo, en membranas cerámicas después de una limpieza con los mismos agentes químicos usados en este estudio. Por otro lado, Daufin *et al.* (1991) observaron acumulación de residuos de fosfatos en membranas inorgánicas después de ciclos de limpieza con estos dos agentes.

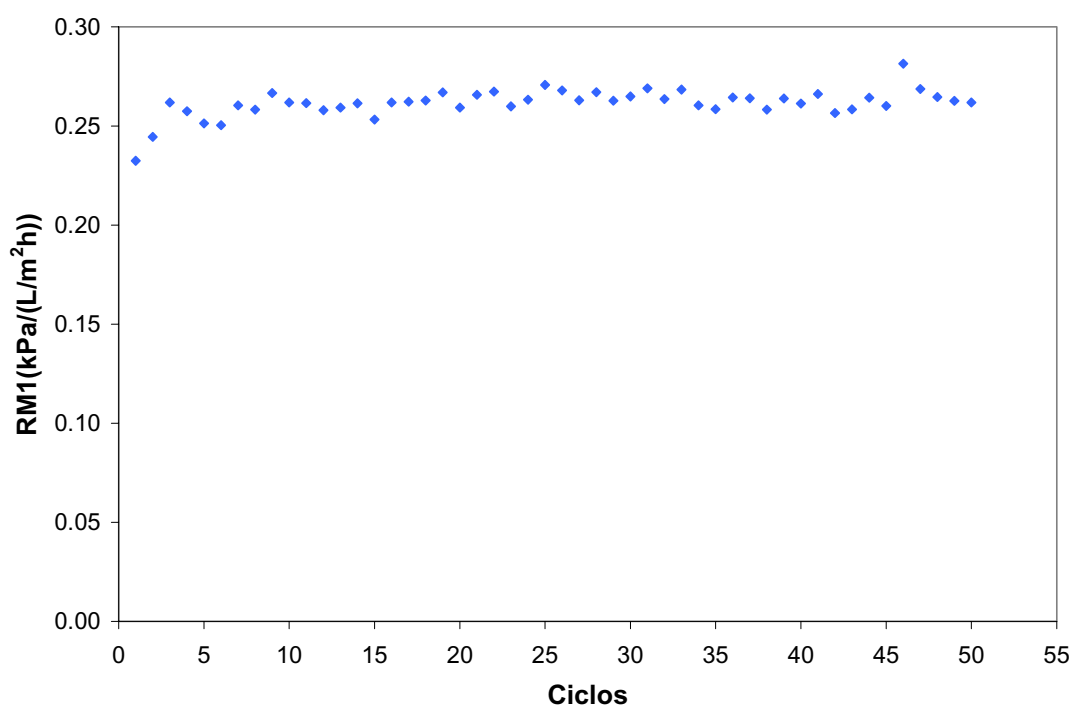


Figura 4.13. Resistencia inicial (RM1) en función del número de ciclos.

4.1.2.2.2. Resistencia al final de la filtración.

Los resultados de la resistencia al final de la filtración en función del número de ciclo para la membrana sometida a este protocolo de limpieza, se sumarian en la Tabla B2 del apéndice y se muestran en la Figura 4.14. En esta figura se aprecia que la RM2 en los primeros ciclos tienen un comportamiento algo oscilante en torno a $2.6 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h/L}$ (permeabilidad $0.39 \text{ L/ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h/L}$), pero en los últimos ciclos tiene tendencia a

estabilizarse. Blanpain-Avet *et al.* (2004), describieron un comportamiento senosoidal, para las resistencias de colmatación y totales, calculadas después de 10 ciclos de filtración de concentrados proteínicos y utilización de hidróxido de sodio y ácido nítrico como agentes de limpieza. La tendencia estacionaria en RM2, a pesar de existir incrementos en RM1, se puede deber a que el crecimiento de la resistencia residual alcanza valores suficientemente grandes como para afectar a RM1, pero no para afectar a RM2 (un orden de magnitud mayor que RM1). Esto explicaría además la tendencia estable observada en los valores de J_f , ya que RM2 es la resistencia que controla el flujo al final de la filtración.

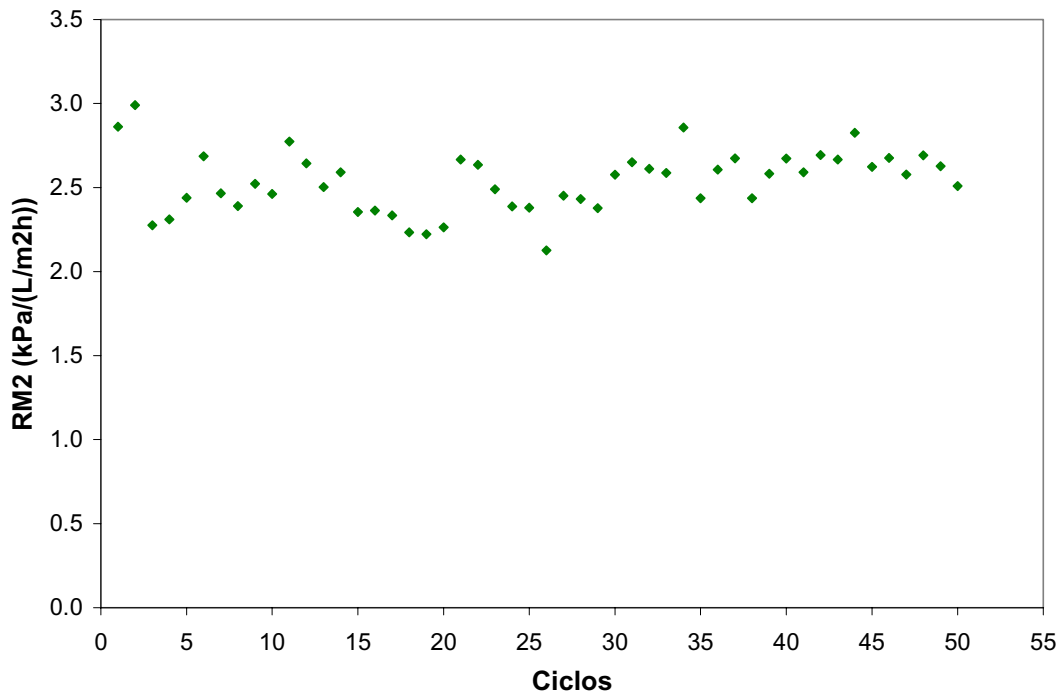


Figura 4.14. Resistencia después de la colmatación (RM2) en función del número de ciclos.

4.1.2.2.3. Resistencia al final de la limpieza con hidróxido de sodio.

Los resultados de la resistencia al final de la limpieza con hidróxido de sodio en función del número de ciclo para la membrana sometida a este protocolo de limpieza, se sumarian en la Tabla B2 del apéndice y se recogen en la Figura 4.15. Por un lado, al comparar estos valores con los de RM2, se denota que la limpieza con NaOH reduce la

resistencia en más de un orden de magnitud, lo que indica que la limpieza con NaOH realiza la recuperación del mayor porcentaje del flujo, posiblemente, como ya se ha comentado, por su acción en la desorción, solubilización e hidrólisis de proteínas (Blanpain-Avet *et al.*, 2004; Bartlett *et al.*, 1995). Por otro lado, se aprecia un cambio en la tendencia de RM3 con el número de ciclos. Su valor en el primer ciclo es de 0.27 kPa·m²·h/L (permeabilidad 3.70 L/kPa·m²·h). En los primeros 25 ciclos se detecta un comportamiento muy estable, con leve tendencia a descender, con variaciones que van del 3.35% al -3.33 %, lo que indica que RM3 descende con respecto a su valor en el ciclo 1. Después del ciclo 26, los valores de RM3 presentan tendencia ascendente llegando hasta el 10.82 % de incremento respecto al valor inicial.

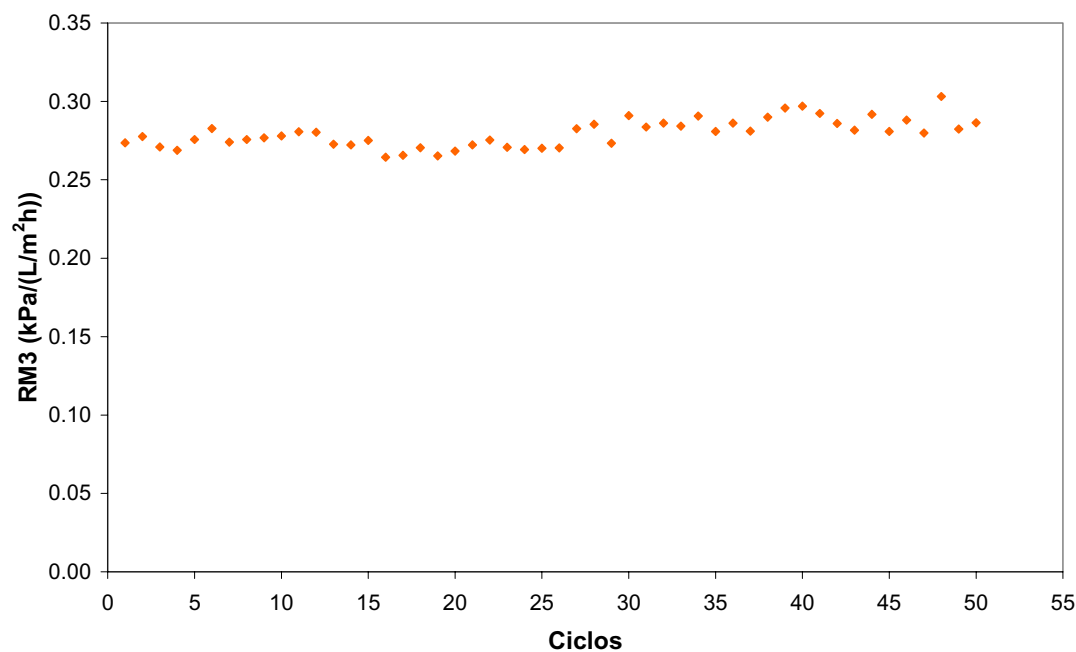


Figura 4.15. Resistencia después de la limpieza con NaOH (RM3) en función del número de ciclos.

4.1.2.2.4. Resistencia al final de la limpieza con ácido nítrico.

Los resultados de la resistencia al final de la limpieza con ácido nítrico en función del número de ciclo para la membrana sometida a este protocolo de limpieza, se sumarian en la Tabla B2 del apéndice.

La resistencia RM4 es la resistencia hidráulica de la membrana después de la etapa de limpieza con ácido nítrico. Corresponde a la resistencia de la membrana más la resistencia del material que no ha sido retirado por el NaOH ni por el HNO₃. Esta resistencia permite evaluar la eficiencia del HNO₃ en la limpieza de la membrana y la interacción que pueda presentar con el NaOH.

Los resultados obtenidos para la resistencia RM4 se recogen en la Figura 4.16, mostrando que RM4 inicia en 0.25 kPa·m²·h/L (permeabilidad 4.0 L/kPa·m²·h), luego se incrementa a través de los primeros 24 ciclos, llegando hasta el 10.93 % respecto al valor estimado en el ciclo 1. Del ciclo 25 en adelante se observa un ligero descenso y a partir del ciclo 32 adquiere otra vez comportamiento ascendente. Presenta, por tanto, un comportamiento oscilante, aunque siempre por encima de su valor inicial. Por tanto, se puede considerar que RM4 aumenta con el número de ciclos, posiblemente debido al efecto de la formación de una resistencia residual, que tiene efecto sobre RM4 al igual que sobre RM1.

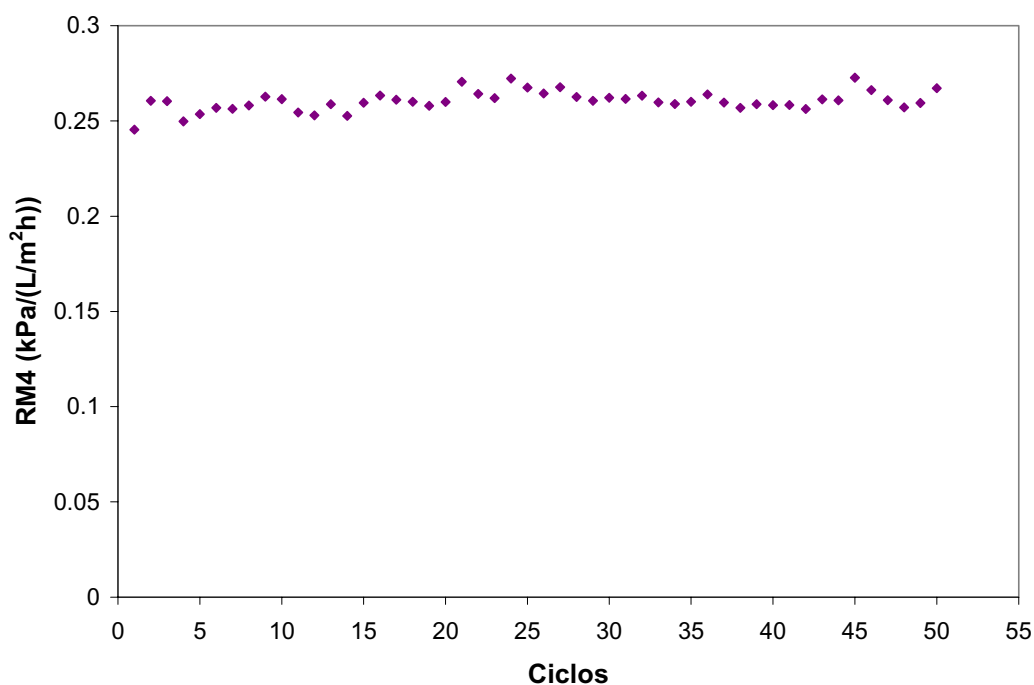


Figura 4.16. Resistencia después de la limpieza con HNO₃ (RM4) en función del número de ciclos.

Al comparar los valores de RM3 y RM4 (Figuras 4.15 y No. 4.16), se observa que la limpieza con HNO₃ disminuye la resistencia de la membrana en valores cercanos al 10 %. Esto pone de manifiesto la excelente complementariedad que existe entre el NaOH y el HNO₃, debido a su habilidad para eliminar depósitos de sales (ej. fosfatos de calcio) provenientes de la filtración de leche y a su efecto sobre las proteínas al actuar como oxidante, causando la alteración de la estructura proteica (Daufin *et al.*, 1991). El descenso de la resistencia de la membrana en la limpieza con HNO₃, se contradice con los resultados de Blanpain-Avet *et al.*, en el 2004, quienes observaron incrementos en la resistencia de una membrana cerámica después de una limpieza con HNO₃ posterior a una limpieza con NaOH, en la filtración de concentrados de proteínas del suero. Por otra parte Bartlett *et al.* en 1995 reportaron incremento en la recuperación del flujo después de aplicar 0.3 % de ácido nítrico, en una etapa de limpieza posterior a la aplicación de 0.2 % de hidróxido de sodio, con membranas cerámicas.

4.1.2.3. Evolución de la transmisión de proteína con el número de ciclos filtración-limpieza.

Los valores de transmisión medidos a los 1, 60 y 120 min en cada ciclo, se resumen en la Tabla B3 del apéndice y en la Figura 4.17 se presentan estos valores en función del número de ciclos.

En términos generales se observa muy poca diferencia entre las transmisiones obtenidas a 1 min y 60 min. Sin embargo se aprecia un aumento considerable de la transmisión a los 120 min en los 50 ciclos ensayados. Este aumento en la transmisión se puede explicar partiendo de la idea de que las partículas cargadas en la alimentación (proteínas y sales) interactúan con puntos cargados en la membrana, ya sea para ser adheridas o repelidas (Ricq *et al.*, 1999; Hilal *et al.*, 2005). Al ir transcurriendo la filtración, la colmatación de la membrana va ocupando los puntos de interacción y la carga de la membrana disminuye (Palacio *et al.*, 1998; Ricq *et al.*, 1999). En ausencia de interacciones, las partículas cargadas pueden pasar con mayor libertad a través de los poros de la membrana manifestando un incremento en la transmisión. Aumentos en la transmisión con el tiempo, fueron reportados por Marshall *et al.*, en 1997, durante la

filtración de β -lactoglobulina en una membrana de 50 nm, a una velocidad de flujo cruzado de 50 L/m²h y 3 m/s.

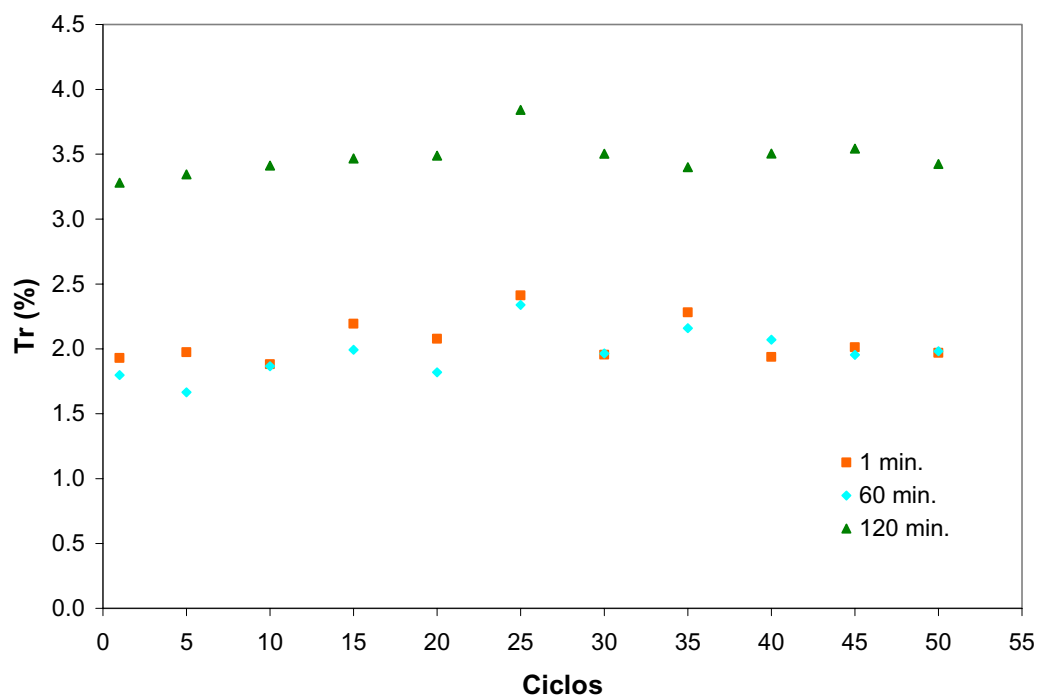


Figura 4.17. Transmisión de proteína en función del número de ciclos y del tiempo de filtración.

Por otro lado, en la Figura 4.18 se observa un leve incremento en la transmisión a medida que avanza el número de ciclos, hasta llegar al número 25. A partir de aquí la transmisión desciende suavemente tendiendo a estabilizarse en los últimos ciclos. Este patrón se repite en las transmisiones a 1, 60 y 120 min. El comportamiento observado puede deberse a que una vez los puntos de interacción con la membrana van siendo ocupados ciclo a ciclo, las moléculas de proteína serán retenidas en menor medida, dando lugar a un incremento en la transmisión. Ahora bien, una vez que la colmatación alcanza un estado estacionario, la transmisión no aumentará por este fenómeno, y podrá sufrir algún descenso por impedimento estérico. De esta forma, en los últimos ciclos, puede haber algún descenso en la transmisión con respecto a los ciclos intermedios, reflejando la importancia del efecto estérico en adición a la interacción eléctrica en la transmisión a través de membranas cargadas (Ricq *et al.*, 1999).

4.1.3. Limpieza química alcalina-ácida-oxidante.

Como en los protocolos de limpieza anteriores, se tomó una membrana virgen (membrana C) Ceram Inside de 50 kDa de MWCO y se procedió a su hidratación. Seguidamente se cuantificó la relación entre el flujo de H₂O y la presión transmembrana para determinar el valor de la resistencia intrínseca de la membrana, R_m. A continuación se realizó la etapa de limpieza con hidróxido de sodio, después se llevó a cabo la limpieza con ácido nítrico y finalmente, la limpieza con hipoclorito de sodio y la determinación de R_{5'}. En la Figura 4.18 y en la Tabla 4.3 se resumen los resultados obtenidos.

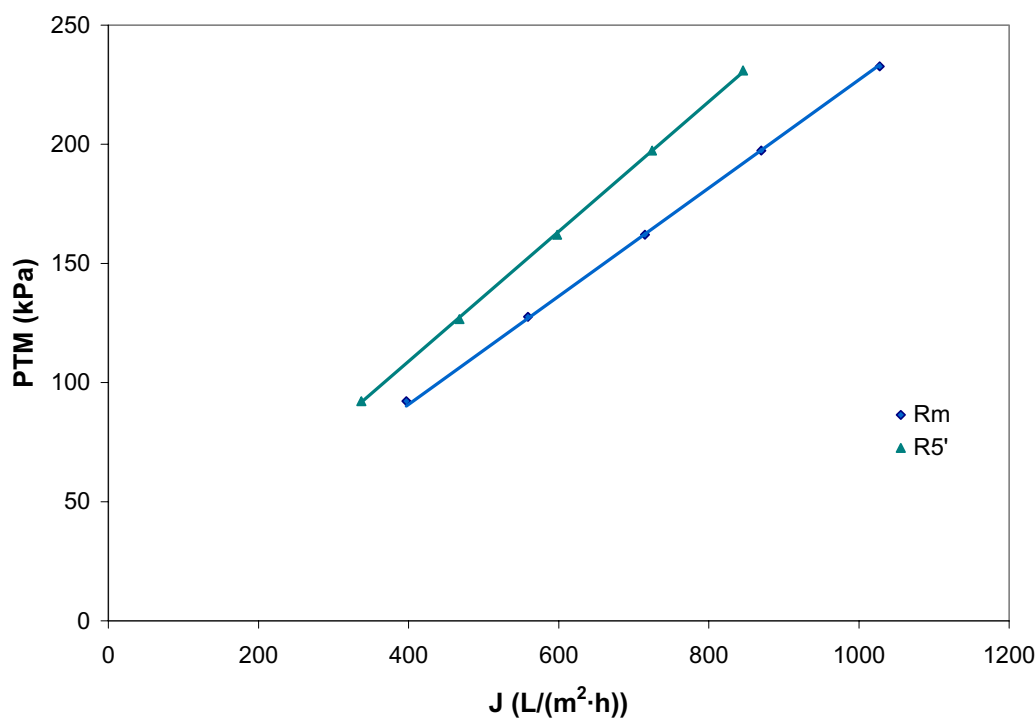


Figura 4.18. Flujo de H₂O vs presión transmembrana de la membrana C virgen, T= 50 °C.

Tabla 4.3. Resistencias hidráulicas de la membrana C virgen, T= 50 °C.

Resistencia	Valor kPa/(L/m ² h)	FR (%)
R _m	0.227	
R _{5'}	0.273	83.15

En este caso se observa que la limpieza química efectuada incrementa el valor de la resistencia hidráulica, lo que da lugar a una pérdida de flujo aproximadamente de un 17 %. Posiblemente sea el NaOCl el causante de este efecto.

4.1.3.1. Evolución del flujo de permeado con el número de ciclos de filtración limpieza.

En la Tabla C1 del Apéndice se muestran los datos obtenidos en los 50 ciclos de operación en este protocolo.

A título ilustrativo, en la Figura 4.19 se presentan, los flujos de permeado con el tiempo de filtración para el ciclo No.1 y el ciclo No. 50. Se observa que el flujo de permeado en el ciclo 1 presenta una caída rápida en los primeros 12 minutos, luego un descenso mucho más lento, hasta alcanzar el estado de flujo casi estacionario. El flujo en el ciclo 50, también presenta un descenso marcado en los primeros 12 minutos, pero después de este tiempo, continúa descendiendo aunque de manera más lenta, pero sin llegar a estacionarse completamente. Por esta razón los valores del ciclo 50 se van alejando de los del ciclo 1, manteniéndose siempre por debajo. Es notoria la diferencia que se tiene en los valores de flujo entre el ciclo 1 y el ciclo 50, correspondiente a un descenso del 23 % y 53 % en el flujo inicial y final respectivamente, lo que refleja el drástico efecto que tiene el protocolo de limpieza sobre el funcionamiento de la membrana.

Por otro lado, en la Figura 4.20 se representan los valores iniciales (J_o) y finales (J_f) del flujo de permeado medidos en cada ciclo. Como puede observarse, el flujo inicial experimenta un leve incremento en los dos primeros ciclos, seguidamente sufre un descenso muy marcado que continua hasta el ciclo 11, con una caída del 31.49 % respecto al flujo en el ciclo 2. Después del ciclo 12, se observa un comportamiento oscilatorio, con fluctuaciones de flujo entre 40 – 47 L/m²h. Este comportamiento indica que por algún mecanismo durante los primeros ciclos la resistencia inicial de la membrana sufre una modificación que hace que el flujo caiga hasta un cierto valor.

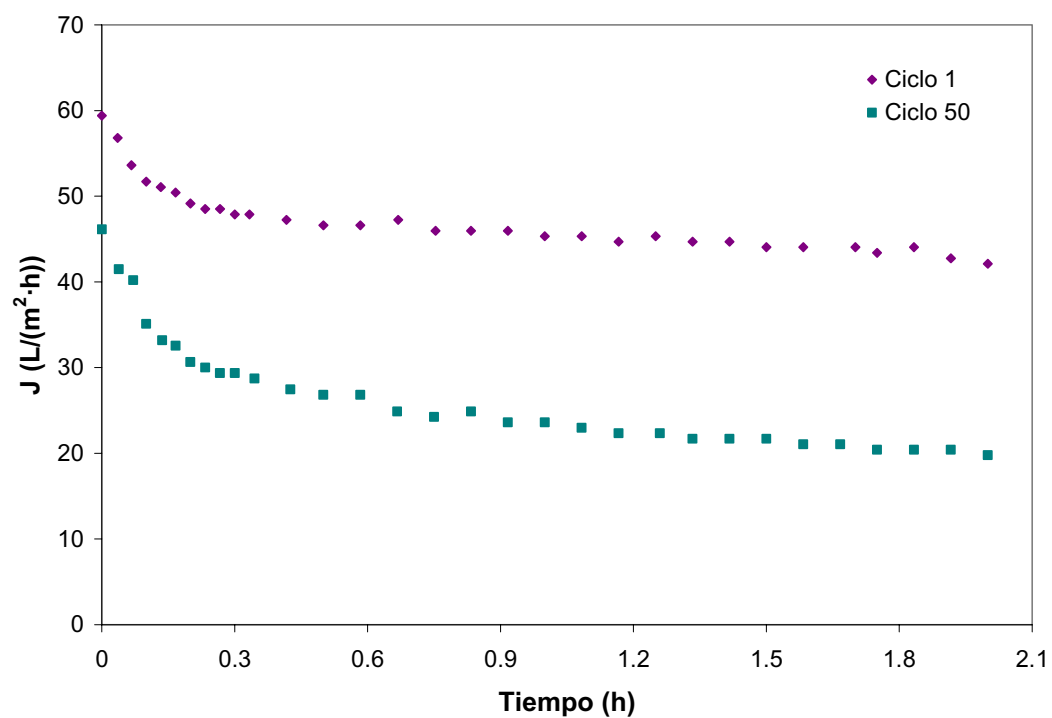


Figura 4.19. Evolución del flujo de permeado para la membrana C.

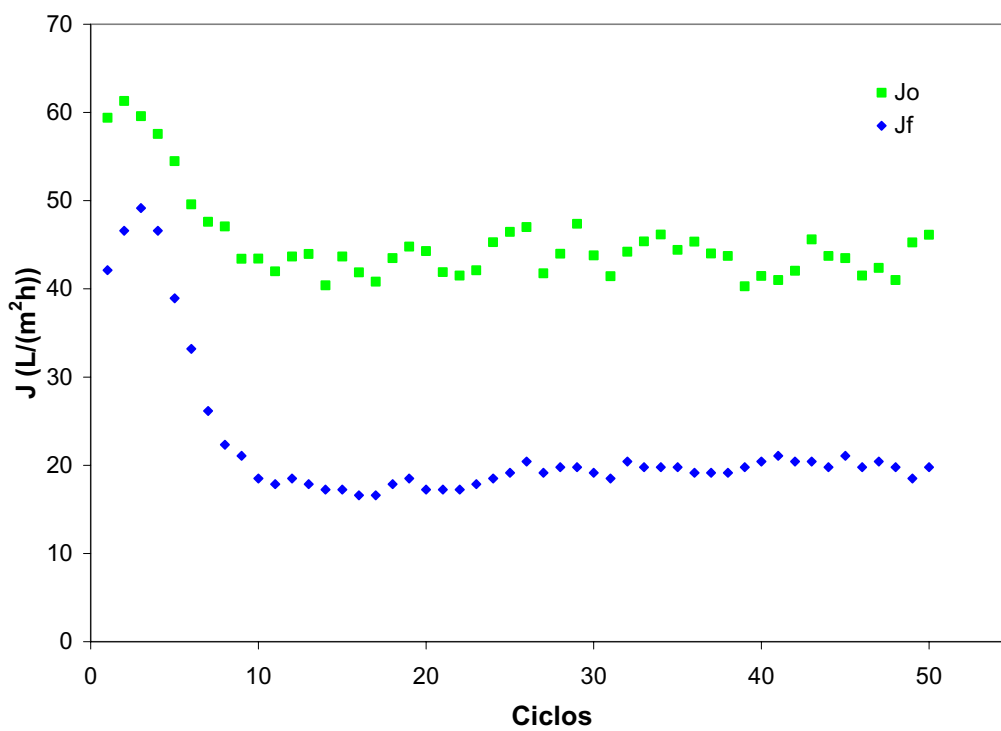


Figura 4.20. Flujos de permeado J_o y J_f en función del número de ciclos.

En cuanto al flujo final (Jf), los valores presentados en la Figura 4.20 registran una tendencia ascendente en los 3 primeros ciclos, seguidos por un descenso marcado entre el ciclo 3 y el ciclo 17, con una caída del 63.63 %, respecto al flujo en el ciclo 3. Después del ciclo 18, el Jf se mantiene estable con una leve tendencia a subir. En general se observa un comportamiento muy similar al del Jo, lo que sugiere que el fenómeno que afecta al flujo inicial, afecta de igual forma al flujo final. Es decir, la membrana durante los primeros ciclos sufre alguna modificación que hace que los flujos durante todo el proceso de filtración caigan, estabilizándose en los últimos ciclos.

Por último se analiza el descenso relativo del flujo, DRF (Figura 4.21). En este caso, este parámetro se incrementa en los primeros ciclos (hasta el ciclo 13), después viene un leve descenso, para luego estabilizarse. El incremento refleja el distanciamiento que ocurre entre el Jo y el Jf, entre el ciclo 3 -12, después de lo cual las curvas mantienen una forma algo paralela (Figura 4.20). El DRF pasa de 17.5 %, en el ciclo 3 a 57.60 % en el ciclo 12. Este comportamiento indica que entre el ciclo 3 - 12, la membrana se ve sometida a un proceso de deterioro que hace que se incremente la tendencia a colmatarse, afectando el proceso incluso desde los primeros momentos de la filtración. Después del ciclo 12, esa tendencia parece detenerse llevando el nivel de colmatación de la membrana a un punto estable con el número de ciclos. El aumento brusco en el DRF se puede atribuir a la acción del NaOCL, teniendo en cuenta que en las membranas A y B, los valores de DRF mantienen niveles relativamente constantes (Figuras 4.4 y No. 4.12) y ambas están exentas de la presencia de este agente de limpieza. El incremento en el DRF, es un aspecto desfavorable en el proceso de filtración, porque significa que el flujo de permeado desciende cada vez más durante la operación, con un efecto negativo sobre la eficiencia del proceso.

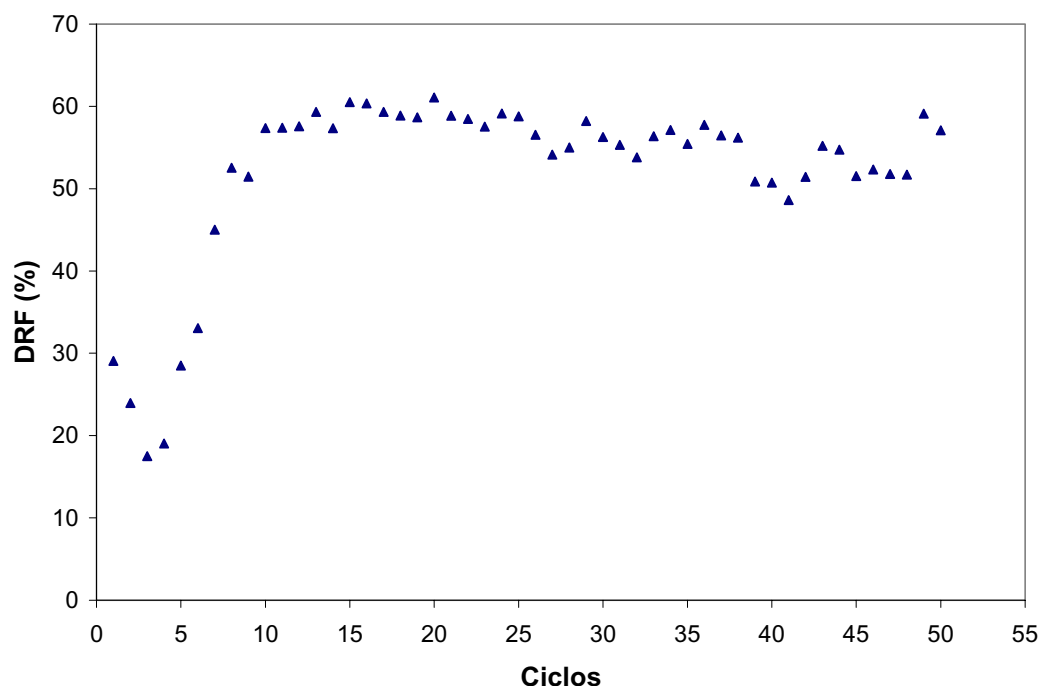


Figura 4.21. Descenso relativo del flujo de permeado (DRF) en función del número de ciclos.

4.1.3.2. Evolución de las resistencias hidráulicas con el número de ciclos de filtración-limpieza.

4.1.3.2.1. Resistencia inicial de la membrana.

En la Tabla C2 del apéndice y en la Figura 4.22 se recogen los valores de RM1 a través de los 50 ciclos, para esta membrana. Como puede observarse, RM1 tiene un comportamiento singular en este caso. Inicia en $0.28 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}/\text{L}$ (permeabilidad $3.57 \text{ L}/\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}$), tras un ligero incremento en los dos primeros ciclos, tiende a disminuir cayendo un 16.95 % hasta el ciclo 9. A partir de aquí parece estabilizarse aunque muestra una leve tendencia ascendente en los últimos ciclos. Este comportamiento descendente de la RM1 para luego estabilizarse, parece indicar que los cambios experimentados por la membrana en los primeros ciclos incrementan la permeabilidad hidráulica inicial, hecho que no se había observado con los protocolos de limpieza anteriores.

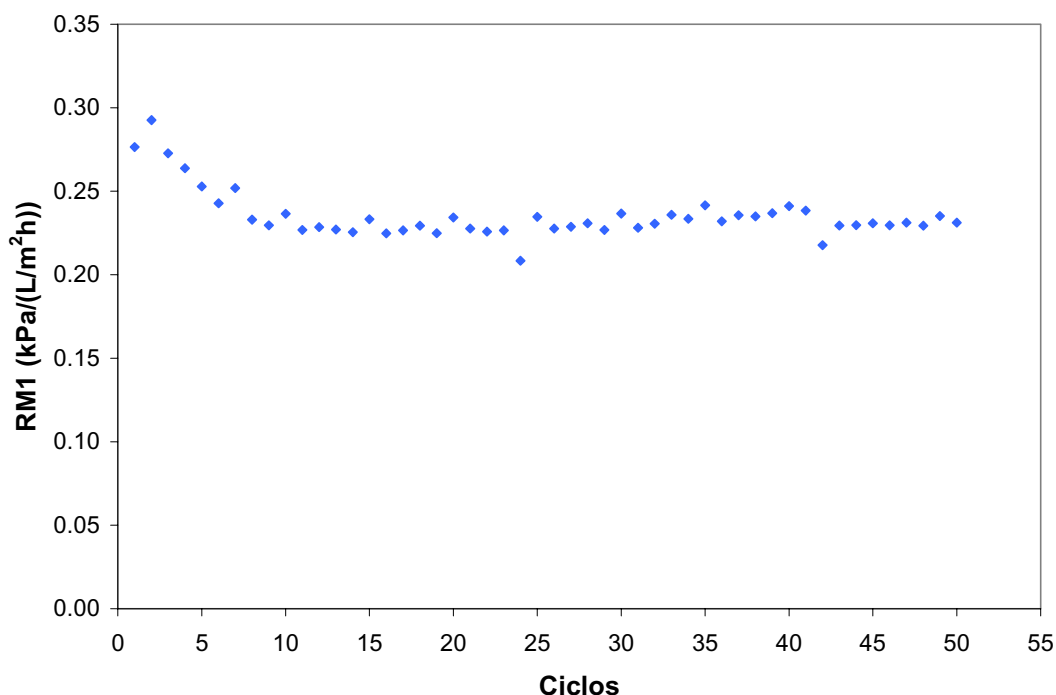


Figura 4.22. Resistencia inicial (RM1), en función del número de ciclos, para la membrana C.

Así, al contrastar la gráfica de RM1 (Figura 4.22), con la de flujos de permeado inicial y final (Figura 4.20), se pone de manifiesto que coinciden en cuanto a los ciclos para los cuales se genera el cambio de pendiente. Es decir, el fenómeno que provoca el descenso de los flujos de permeado, simultáneamente, incrementa la permeabilidad hidráulica de la membrana. Esto se puede explicar si se asume que el protocolo de limpieza utilizado, además de eliminar los depósitos de proteínas y sales en la superficie de la membrana, tiene un efecto abrasivo sobre el material que la constituye, con lo cual, podría haber un cierto incremento en el área para el flujo de agua al tener mayor porosidad, pero al mismo tiempo, se pueden estar generando nuevos puntos de interacción entre la membrana y los solutos presentes en la leche (proteínas y sales principalmente). Al aumentar el tamaño de los poros de la membrana, también aumenta su tendencia a la colmatación (Caric *et al.*, 2000). Además la adsorción de Cl durante la limpieza, proveniente del NaOCl, promueve la aparición de nuevos puntos de interacción para solutos cargados (Morizt *et al.*, 2001). Esto se reflejaría por tanto en un incremento de la permeabilidad hidráulica, como la que se manifiesta en la Figura 4.22, pero al mismo tiempo en un incremento de la colmatación de la membrana durante el proceso de

filtración (Figura 4.21), o lo que es lo mismo, en un descenso del flujo de permeado (Figura 4.20).

Asimismo, un protocolo de limpieza que promueva la tendencia de la membrana a colmatarse, explicaría porque el DRF sufre un ascenso tan brusco en los primeros ciclos, justamente el mismo número de ciclos en los cuales descienden los flujos de permeado (J_o y J_f), y luego tiene tendencia a estabilizarse, de la misma forma que lo hacen los flujos (Figuras 4.20 y 4.21).

Posiblemente lo que este ocurriendo sea el resultado de dos fenómenos inversos. Uno que promueve la erosión del material depositado en la membrana, pero además con capacidad abrasiva sobre el material cerámico de la membrana, y otro que promueve la deposición de material sobre la membrana, por la aparición de nuevos puntos de interacción soluto-membrana. En los primeros ciclos, parece imponerse el fenómeno abrasivo, posteriormente se alcanza un cierto equilibrio entre los dos fenómenos, y en los últimos ciclos se impone el fenómeno que promueve la deposición, siendo posible incluso, que se llegue a formar en estos ciclos alguna capa de material residual, como la que se observó en el protocolo de limpieza álcalis-ácido. Esta capa residual, explicaría porque en los últimos ciclos se presenta un DRF levemente menor que en los ciclos intermedios (Figura 4.21).

4.1.3.2.2. Resistencia al final de la filtración.

Los valores de RM_2 obtenidos tras cada filtración durante los 50 ciclos, se recogen en la Tabla C2 del apéndice y se resumen en la Figura 4.23.

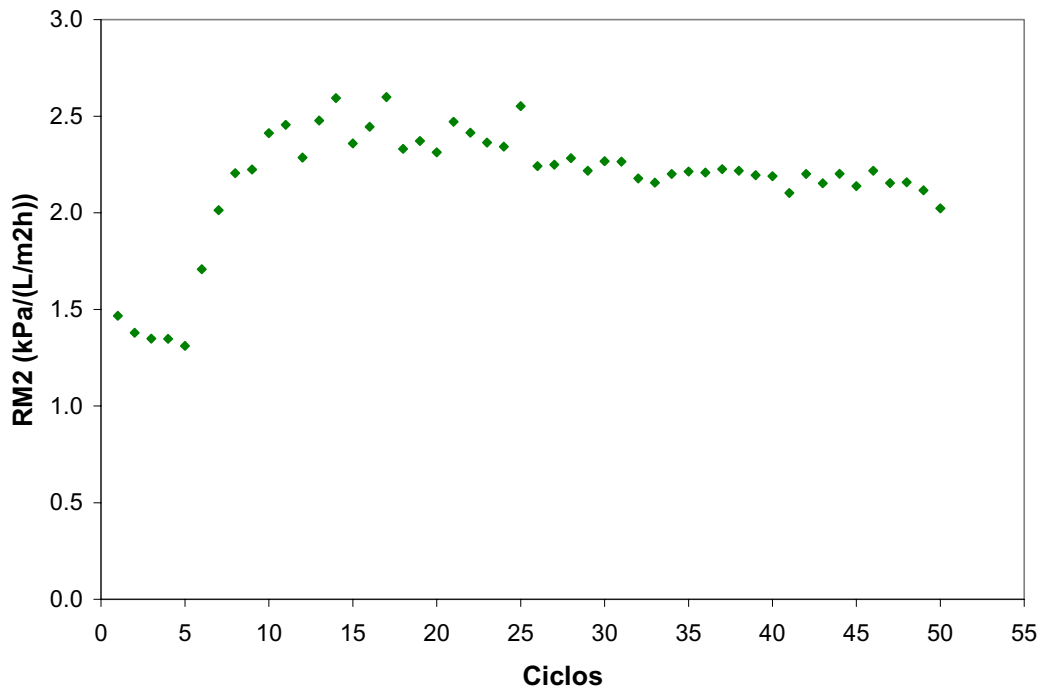


Figura 4.23. Resistencia después de la filtración (RM2) en función del número de ciclos.

4.1.3.2.3. Resistencia al final de la limpieza con hidróxido de sodio (RM3).

En la Tabla C2 del apéndice y en la Figura 4.24 se presentan los valores de la RM3 en función del número de ciclos, para los 50 ciclos.

RM2 comienza en $1.46 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}/\text{L}$ (permeabilidad $0.68 \text{ L}/\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}$). En los primeros ciclos tiene un comportamiento ligeramente descendente, luego presenta un ascenso brusco, llegando a incrementos cercanos al 80 % respecto del valor en el ciclo 1. En los últimos ciclos presenta un leve descenso con relación a los ciclos intermedios. Este comportamiento refleja que en los primeros ciclos la colmatación se ve estimulada bruscamente, coincidiendo con lo que se observó a partir de la gráfica de J_f (Figura 4.20). También en coincidencia con esta misma gráfica, se observa que posteriormente se estabiliza, y luego presenta un leve descenso, como si por algún mecanismo se lograra prevenir la acumulación de sustancias colmatantes en los últimos ciclos. Estos

resultados apoyan también la hipótesis sobre el fenómeno que incrementa la tendencia a colmatación de la membrana. En los 3 primeros ciclos se observa que los flujos J_o y J_f , tienen tendencia a crecer, mientras que RM_2 se muestra descendente, luego se invierte el comportamiento tanto para RM_2 como para J_o y J_f . Es decir, la membrana entra en el periodo en que se impone el fenómeno colmatante, RM_2 asciende y los flujos descienden. A continuación se pasa por un periodo de estabilidad, tanto para J_f como para RM_2 . Después del ciclo 25, la RM_2 empieza de nuevo a descender y el J_f asciende levemente, posiblemente porque se este formando una capa residual que puede disminuir la tendencia a la colmatación, al interponerse entre los puntos de interacción soluto-membrana.

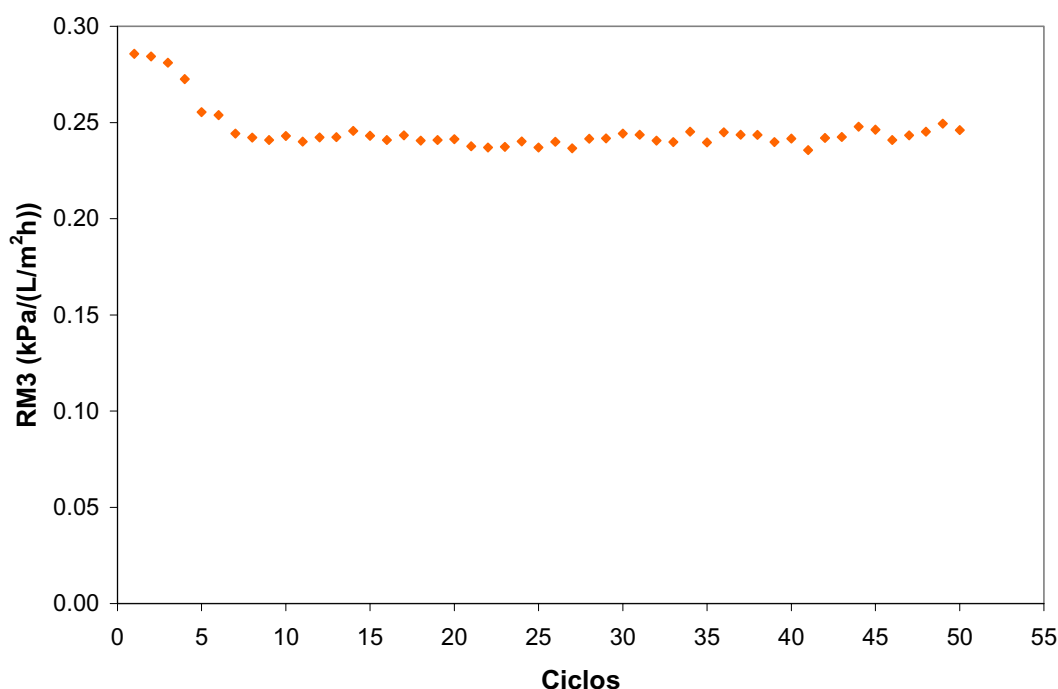


Figura 4.24. Resistencia después de la limpieza con NaOH (RM_3) en función del número de ciclos.

Al comparar estos valores con los de RM_2 , se denota que la limpieza con NaOH, reduce la resistencia en más de un orden de magnitud (resultado similar al obtenido en los protocolos de limpieza anteriores). Como ya se ha comentado, este hecho indica que la limpieza con NaOH realiza la recuperación del mayor porcentaje del flujo. Por otro lado, la RM_3 inicia en $0.28 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}/\text{L}$ (permeabilidad $3.57 \text{ L}/\text{kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}$), luego se aprecia una tendencia descendente del valor de RM_3 en los primeros ciclos, alcanzando

un descenso del 15.66 % en el ciclo 9; después de esto, se llega a un estado estacionario, con una leve tendencia a ascender en los últimos ciclos, retornando a valores del 12.70% por debajo de su valor inicial. Este comportamiento es similar a lo obtenido para RM1 (Figura 4.22). Este descenso del valor de RM3 en los primeros ciclos, respalda la hipótesis sobre erosión del material de membrana a través de estos ciclos, con lo que se incrementa la permeabilidad hidráulica, pero después del ciclo 9, se llega a un equilibrio entre la erosión y la acumulación de material remanente en la membrana después de la limpieza, lo que explicaría la tendencia estable de la RM3 después del ciclo 9.

4.1.3.2.4. Resistencia al final de la limpieza con ácido nítrico.

En la Figura 4.25 se resumen los valores de la resistencia RM4 y en la Tabla C2 del apéndice se presentan estos valores para los 50 ciclos. En el primer ciclo la RM4 tiene un valor de 0.29 kPa·m²·h/L (permeabilidad 3.45 L/kPa·m²·h), después de este se aprecia una tendencia descendente, alcanzando un descenso del 18.66 % en el ciclo 9; seguidamente se llega a un estado estacionario que persiste hasta el ciclo 50. Este comportamiento es coincidente con lo observado para RM1 y RM3 (Figura 4.22 y Figura 4.24). Al comparar los valores de RM4 y RM3, se observa que la limpieza con HNO₃ disminuye la resistencia de la membrana en valores cercanos al 5 %, lo que demuestra la excelente complementariedad que existe entre el NaOH y el HNO₃.

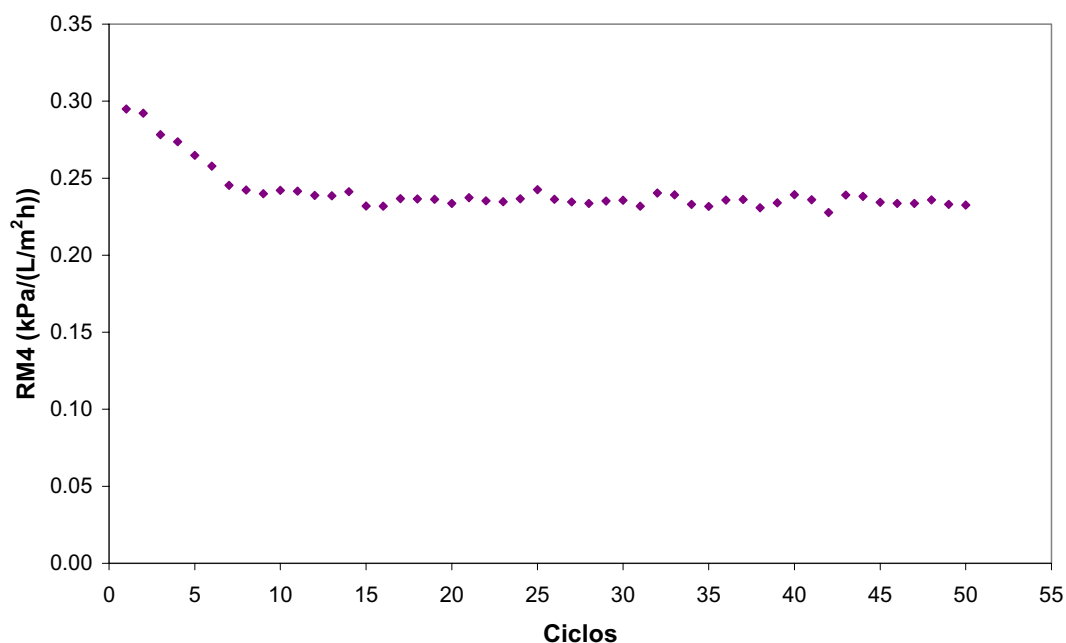


Figura 4.25. Resistencia después de la limpieza con HNO₃ (RM4) en función del número de ciclos.

4.1.3.2.5. Resistencia al final de la limpieza con hipoclorito de sodio.

La resistencia RM5 es la resistencia hidráulica de la membrana después de la etapa de limpieza con hipoclorito de sodio (NaClO). Corresponde a la resistencia de la membrana más la resistencia del material que no ha sido retirado por el NaOH, el HNO₃ o el NaClO. Esta resistencia permite evaluar la eficiencia del NaClO en la limpieza de la membrana y la interacción que pueda presentar con los otros dos agentes de limpieza utilizados. En la Tabla C2 del apéndice se recogen los valores de RM5 por los 50 ciclos.

En la Figura 4.26 se presentan los valores de la resistencia RM5. En primer lugar al comparar los valores de RM5 y RM4 se observa que en general, la limpieza con NaOCl, disminuye la resistencia de la membrana, lo que demuestra la complementariedad que existe entre el HNO₃ y NaOCl. En cuanto a la evolución de RM5 con el número de ciclos, ésta inicia en un valor de 0.28 kPa·m²·h/L (permeabilidad 3.57 L/kPa·m²·h). Se aprecia una tendencia descendente en los primeros ciclos, llegando a un descenso del 19.24 % en los primeros 10 ciclos. Seguidamente parece llegarse a un estado

estacionario que se prolonga hasta el ciclo 25, a partir del cual se observa una tendencia ligeramente ascendente hasta el final.

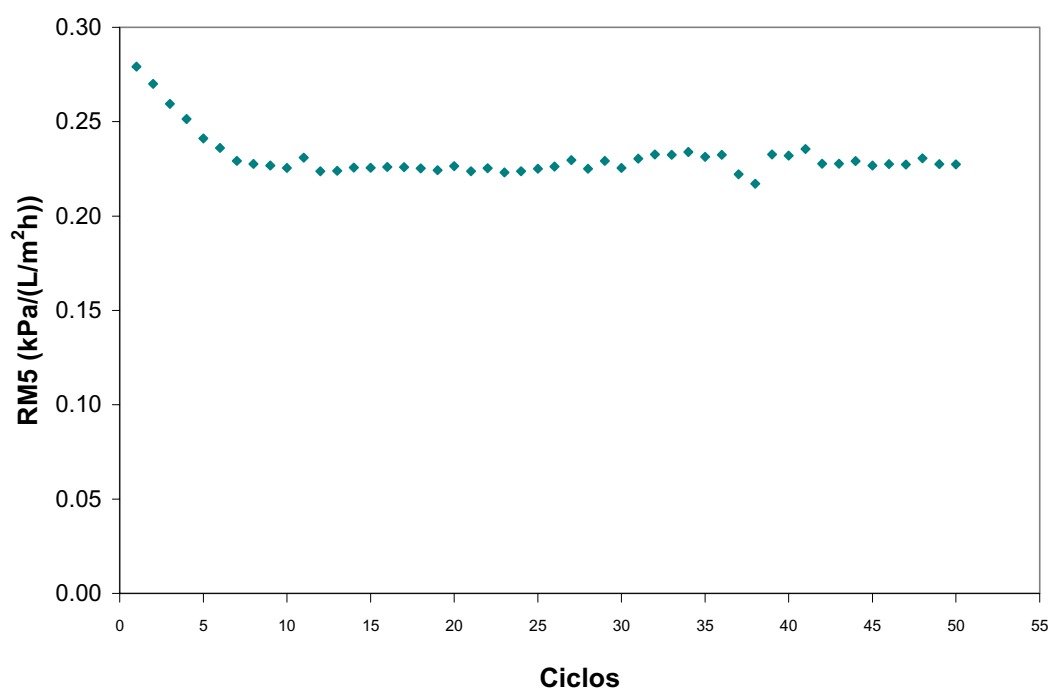


Figura 4.26. Resistencia después de la limpieza con NaOCl (RM5) en función del número de ciclos.

Es importante destacar la gran similitud en la forma de las curvas para RM1, RM3, RM4 y RM5 (Figuras 4.22, No. 4.24, No. 4.25 y No. 4.26), lo cual respalda la hipótesis de la erosión, por su forma inicialmente descendente y la de equilibrio posterior, por su tendencia estable después del ciclo 9, en todos los casos.

No obstante existe una tendencia a ascender en las curvas de RM3 y RM5 en los últimos ciclos (Figuras 4.24 y No. 4.26), que no se observa en RM4 (Figura 4.25), indicando que posiblemente el NaOH y el NaOCl, después de un cierto número de ciclos, pueden perder parte de su capacidad erosionante (levemente), mientras que el HNO₃ continúa igual. Este efecto aunque es leve, se alcanza a reflejar en los valores de RM1 (Figura 4.22).

4.1.3.3. Evolución de la trasmisión de proteína con el número de ciclos filtración-limpieza.

Los datos de transmisión a 1, 60 y 120 min recogidos en las Tablas C3 del apéndice se representa en la Figura 4.27.

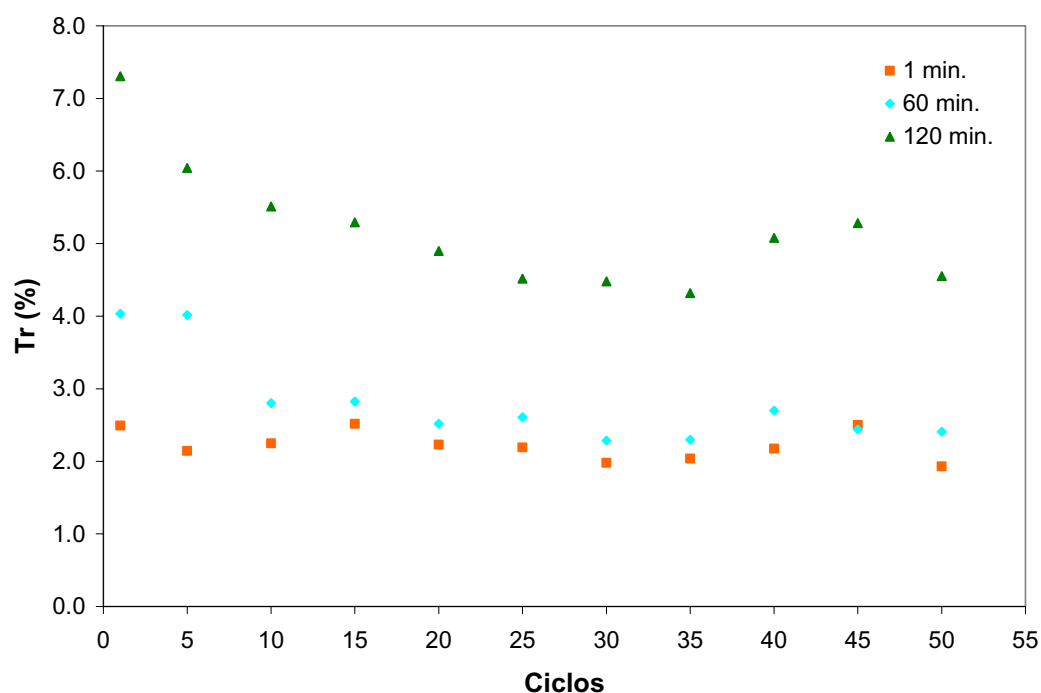


Figura 4.27. Transmisión de proteína en función del número de ciclos y del tiempo de filtración.

La transmisión de proteína a 1 min tiene valores que oscilan entre 2.0 – 2.5 en función del número de ciclos. Para 60 min, las transmisiones se inician en valores de 4.0 en el ciclo 1 y descienden hasta 2.28 en el ciclo 30, después del cual muestran una tendencia ascendente con un descenso final. A los 120 min las transmisiones presentan un marcado descenso en función del número de ciclos, pasando de 7.3 en el ciclo 1 a 4.3 en el ciclo 35, para luego manifestar un ascenso y al final un descenso (Figura 4.27).

Se debe destacar que si la transmisión dependiera solo de la viscosidad, al haber descenso de la transmisión, los flujos deberían subir, por una menor viscosidad del permeado. Teniendo en cuenta que el flujo final de cada ciclo (J_f) se corresponde con la transmisión a 120 min y el flujo inicial (J_o) se corresponde con la transmisión a 1 min,

obsérvese que la transmisión a 1 min, se mantiene constante con el número de ciclos, mientras que el J_o desciende. La transmisión a 120 min desciende, mientras que el J_f también desciende. Esto permite concluir que el descenso de los flujos de permeado con el número de ciclos, no se debe a efectos viscosos (mayor transmisión), sino a una mayor tendencia a la colmatación en la membrana a medida que transcurren los ciclos. Lo que se puede corroborar al contrastar las curvas de DRF y RM2 (Figuras 4.21 y 4.23), parámetros relacionados directamente con la colmatación de la membrana. El descenso en la curva de transmisión a 120 min y a 60 min, se debe a que la membrana aumenta su tendencia a colmatarse, a medida que avanzan los ciclos, lo que afecta el paso de las proteínas. Dicho descenso coincide con el ascenso en las curvas de RM2 y DRF, lo que refleja la relación entre transmisión y colmatación. El comportamiento en los ciclos finales también concuerda, pues el descenso en las graficas de RM2 y DRF (Figuras 4.21 y 4.23) que se observa para los últimos ciclos, está asociado con el ascenso que se observa en las transmisiones a 60 y 120 min (figura 4.28). Este fenómeno no se presenta con la transmisión a 1 min, porque en ese momento del ciclo la colmatación no es considerable.

Por otro lado, en cada ciclo, la transmisión aumentó en todos los casos a medida que transcurría la filtración. Esto se explica, igual que en los casos anteriores, porque a medida que se colmata la membrana, se ocupan los puntos de interacción soluto-membrana y disminuye la carga de la superficie, con lo que la transmisión puede aumentar (Palacio *et al.*, 1998; Ricq *et al.*, 1999).

La relación entre las transmisiones a 1, 60 y 120 min, varía a medida que avanza el número de ciclos. En los primeros ciclos existen diferencias muy marcadas entre las transmisiones a 1, 60 y 120 min. Con el transcurrir de los ciclos y con el descenso de las transmisiones a 60 y 120 min, se aproximan las curvas, siendo muy próximas las de 1 y 60 min. En cambio, las transmisiones a 120 min se mantienen por encima con una diferencia considerable (mayor que 111.27 % con respecto a la transmisión a 1 min). Después del ciclo 35 las tres curvas tienen una forma convexa, es decir un ascenso y posterior descenso, pero las diferencias en las transmisiones no sufren modificaciones considerables. Esta forma final de las tres curvas, manifiesta un intento de recuperación de las transmisiones después de la caída inicial, posiblemente debido a alguna

modificación en la membrana. El descenso en los primeros ciclos, se puede asociar al incremento en los puntos de interacción con proteína, que se generan por la acumulación de Cl, adsorbido sobre la superficie de la membrana, por acción del NaOCl (Moritz *et al.*, 2001). Si los puntos de interacción aumentan con el número de ciclos, la transmisión tenderá a caer, porque mayor cantidad de proteínas serán retenidas en el interior de la membrana. Si después de cierto número de ciclos, algunos puntos de interacción se ven ocupados por proteínas que se retienen de forma residual, las transmisiones podrán manifestar alguna recuperación, como se observa en la Figura 4.27, después del ciclo 35.

4.1.4. Comparación del efecto de las limpiezas químicas ensayadas.

Con el objetivo de comparar la actuación de los distintos agentes de limpieza sobre la membrana y poder hacer una valoración del efecto sobre el proceso de filtración, se normalizaron las variables hidrodinámicas calculadas según se explica en el apartado correspondiente de materiales y métodos. A continuación se presentan los resultados más destacables.

4.1.4.1. Flujos de permeado.

La comparación de los flujos tanto inicial como final permite evaluar el desempeño de cada membrana durante un ciclo y a través de múltiples ciclos.

4.1.4.1.1. Flujo normalizado de permeado inicial.

Los flujos normalizados de permeado iniciales (J_{0n}) en función del número de ciclos, para los tres casos estudiados: membrana A (limpieza química alcalina), membrana B (limpieza química álcalis-ácido) y membrana C (limpieza química álcalis-acido-desinfectante), se representan en la Figura 4.28.

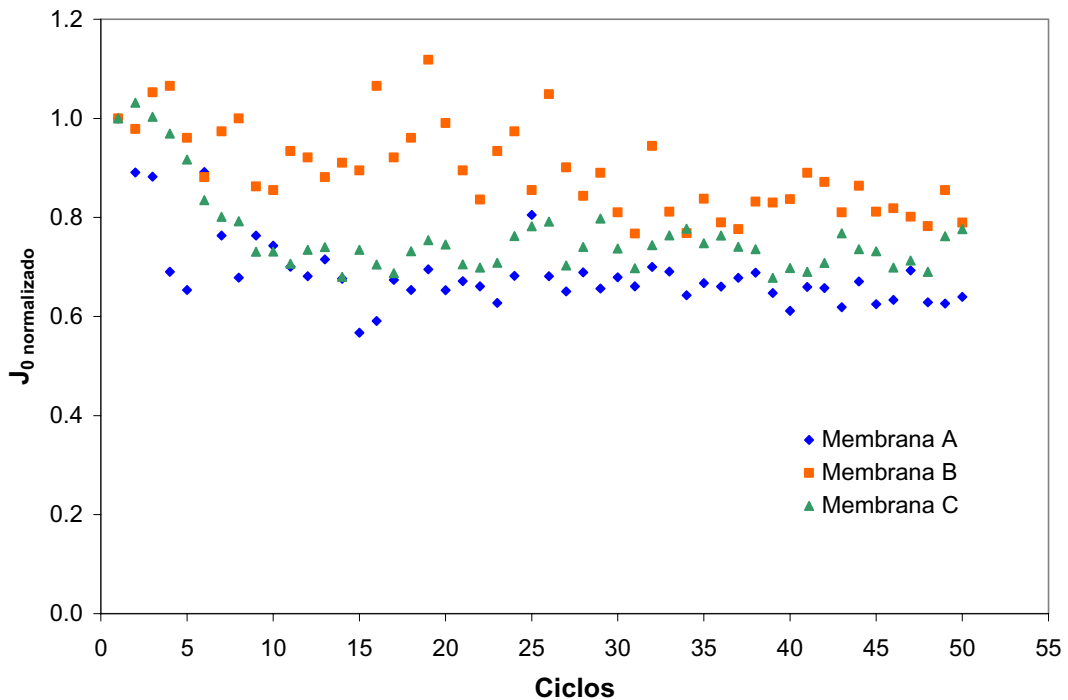


Figura 4.28. Flujo normalizado de permeado inicial en función del número de ciclos.

Se observa que las tres curvas tienen tendencia descendente, pero en diferente grado. La membrana A es la que desciende más rápidamente y hasta un valor más bajo, seguida por la C, mientras que la B mantiene valores por encima de estas dos. La membrana A presenta una caída rápida en los primeros ciclos y luego se estabiliza. La membrana B tiene un descenso gradual, con algunas fluctuaciones, y en los últimos ciclos se estabiliza. La membrana C, en los dos primeros ciclos parece ascender y luego desciende rápidamente, para finalmente estabilizarse en valores por encima, pero cercanos a los de la membrana A e inferiores a los de la membrana B. El mayor descenso porcentual del J_0 lo presenta entonces la membrana A (cerca del 40 %), posiblemente porque en ella actúa el NaOH sólo, mientras que en las otras dos se tiene la acción combinada del NaOH con otros agentes de limpieza, lo que generalmente reporta mejores resultados (Bartlett *et al.*, 1995; Gan *et al.*, 1999). Al comparar las curvas de las membranas B y C, se observa que la adición del NaOCl promueve en los primeros ciclos el descenso brusco del J_0 (en el ciclo 11, es el 30 % para la membrana C mientras que es el 7 % para la membrana B). Dado que la adsorción es el fenómeno que ocurre más rápidamente durante la colmatación de una membrana (D'Souza y

Mawson, 2005), esto lleva a pensar que el NaOCl favorece la adsorción de solutos sobre la membrana, como ya se ha indicado.

4.1.4.1.2. Flujo normalizado de permeado final.

En la Figura 4.29 se presenta el comportamiento gráfico de los flujos finales de permeado normalizados (J_f) para las membranas A, B y C, en función del número de ciclos.

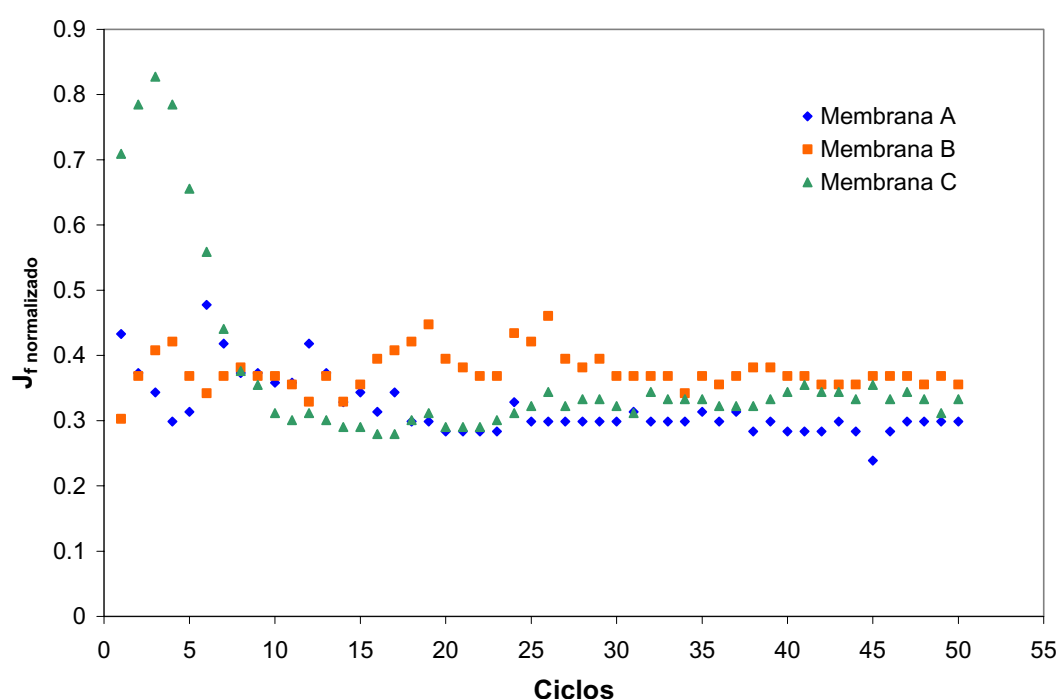


Figura 4.29. Flujo normalizado de permeado final en función del número de ciclos.

Las curvas para las membranas A y B tienen comportamiento estable indicando que la colmatación al final de cada ciclo, no es muy diferente entre ellas. Después del ciclo 12 se detecta un descenso en la curva de la membrana A (cerca al 30 %), mostrando que dicha membrana puede tener una colmatación mayor que la B en los últimos ciclos. Puesto que la membrana B tiene valores de flujo que oscilan en torno a los valores iniciales, presenta un descenso del flujo muy bajo. La membrana C empieza con un comportamiento ascendente (hasta el ciclo 3), como si la colmatación disminuyera, luego cae drásticamente para ubicarse en valores inferiores a las otras dos membranas,

indicando que se produce una elevada colmatación de la membrana al final del proceso de filtración (caída de flujo del 63 % respecto al ciclo 3) y después del ciclo 11 se estabiliza. Este comportamiento indica que la membrana C presenta diferencias en el desarrollo de la colmatación a medida que transcurren los ciclos de filtración - limpieza. Dado que este comportamiento solo se presenta en la membrana C, se puede atribuir a la acción del NaOCl. Tal vez porque este compuesto provoque modificación de la membrana que promueva la adsorción de solutos en su superficie (Moritz *et al.*, 2001).

Nótese la similitud de los flujos normalizados, que se tienen en los últimos ciclos para las tres membranas, a pesar de las diferencias que se tenían en los primeros ciclos. Lo que nos demuestra que con el transcurrir de los ciclos la membrana se desplaza hacia un estado de equilibrio similar en todos los casos, independientemente de las diferencias que se tenían en los primeros ciclos. Esto puede considerarse una generalización de un enunciado de Song en 1998a, quien propone que para una membrana en un ciclo de filtración con unas condiciones de operación dadas, hay un espesor de la capa de torta asociado. Es decir, en función de las condiciones de operación, la capa de torta crece hasta alcanzar un espesor de equilibrio, después de lo cual no sigue creciendo, el flujo de permeado se estabiliza y el sistema alcanza un estado de equilibrio (Song, 1998a).

4.1.4.2. Resistencias hidráulicas.

La evaluación de las resistencias hidráulicas normalizadas, nos permite comparar la permeabilidad de las membranas, la eficiencia de los agentes de limpieza, el grado de colmatación y la posible acumulación de material residual en la membrana a través de múltiples ciclo.

4.1.4.2.1. Resistencia inicial normalizada.

La determinación de las $RM1n$, permite comparar las condiciones de cada membrana antes de cada ciclo de filtración – limpieza, así como calcular la resistencia residual debida al material que se acumula en la membrana ciclo a ciclo. En la Figura 4.30 se presenta gráficamente la evolución de las resistencias normalizadas al principio de cada ciclo ($RM1n$) en función del número de ciclos, para las membranas A, B y C.

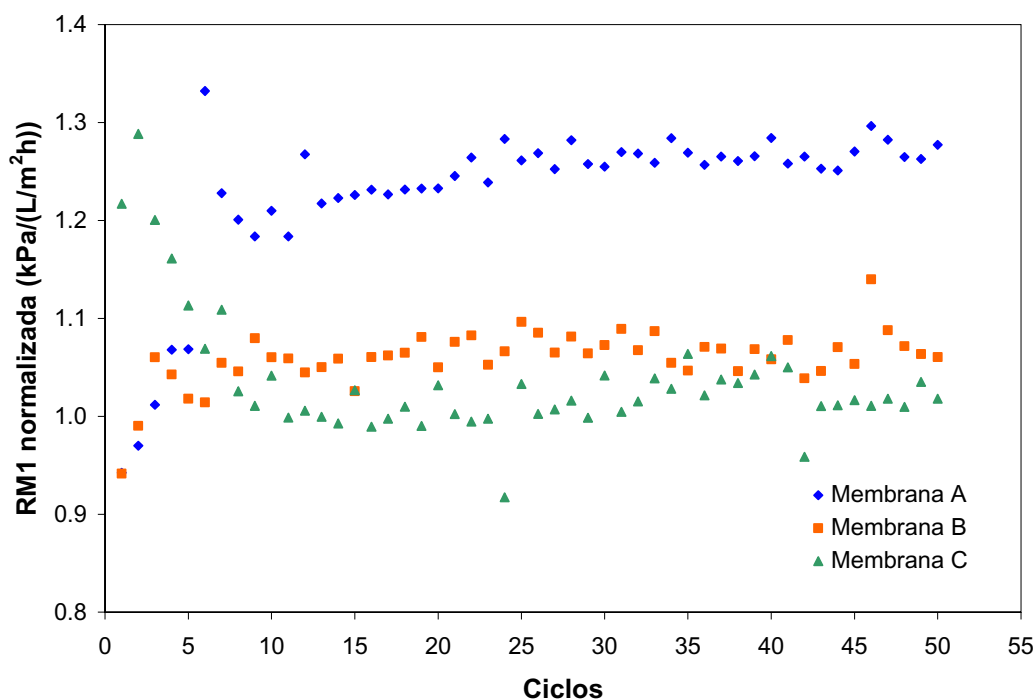


Figura 4.30. Resistencias iniciales normalizadas (RM1n) función del número de ciclos.

El primer punto de cada curva refleja el efecto que tiene el acondicionamiento de la membrana sobre RM1n. En el caso de las membranas A y B, el acondicionamiento (limpieza con NaOH, o con NaOH y HNO₃) disminuye RM1n en un 5%, posiblemente por la eliminación de algún residuo en la superficie de la membrana resultante del proceso de fabricación. Sin embargo, en el caso de la membrana C, RM1n aumenta considerablemente en los primeros ciclos (cerca al 29 %). El mecanismo por el que se desarrolla este comportamiento no está claramente establecido, aunque parece ser que el tratamiento con NaClO provoca algún tipo de efecto en la superficie de la membrana, ya que una alta concentración de iones Cl⁻ modifica la carga superficial de membranas cerámicas y afecta a la permeabilidad (Moritz *et al.*, 2001).

Todas las curvas tienen comportamiento variable en los primeros ciclos, pero luego se estabilizan. La RM1n en la membrana A asciende hasta el ciclo 25 (cerca del 30 % respecto a la membrana virgen), continuando a partir de aquí con comportamiento estable, alcanzando valores por encima de las otras dos membranas. La membrana B

también presenta un ascenso en los primeros ciclos (5 – 8 %) para luego estabilizarse en los ciclos finales. La membrana C empieza con valores muy altos (incrementos del 30 %) y luego desciende para estabilizarse en valores en torno a incrementos del 0 % (esto significa que se consigue la recuperación total de la membrana tras la etapa de limpieza).

Por tanto en las condiciones ensayadas, el NaOH es el que ofrece la recuperación más pobre de la membrana, seguido por la combinación de NaOH y HNO₃. La mejor recuperación de la membrana se alcanza con la combinación de los dos agentes de limpieza anteriores y el NaOCl. Por otro lado, en todos los casos se tiende a una situación de equilibrio.

Obsérvese que a pesar de que la membrana C tiene el menor valor de RM1n normalizada, el Jon de dicha membrana no es el mayor. Esto significa que la interacción entre alimentación (leche desnatada) y membrana, es diferente a la interacción entre agua y membrana. Por algún mecanismo, la membrana C tiene menor flujo de permeado a pesar de tener mayor área para el flujo. Tal vez porque en este caso se potencie la adsorción de solutos. La acción del NaOCl parece que incrementa la carga de la membrana porque favorece la adsorción de Cl en su superficie (Moritz *et al.*, 2001); al aumentar la carga se incrementa también la adsorción de solutos, lo que a su vez puede afectar negativamente al flujo de permeado (Ricq *et al.*, 1999).

4.1.4.2.2. Resistencia normalizada después de la filtración.

La determinación de la resistencia después de la filtración permite evaluar la tendencia y el nivel de colmatación de cada membrana. En la Figura 4.31 se presenta el comportamiento gráfico de estas resistencias (RM2n) en función del número de ciclos para los tres protocolos de limpieza utilizados en esta investigación.

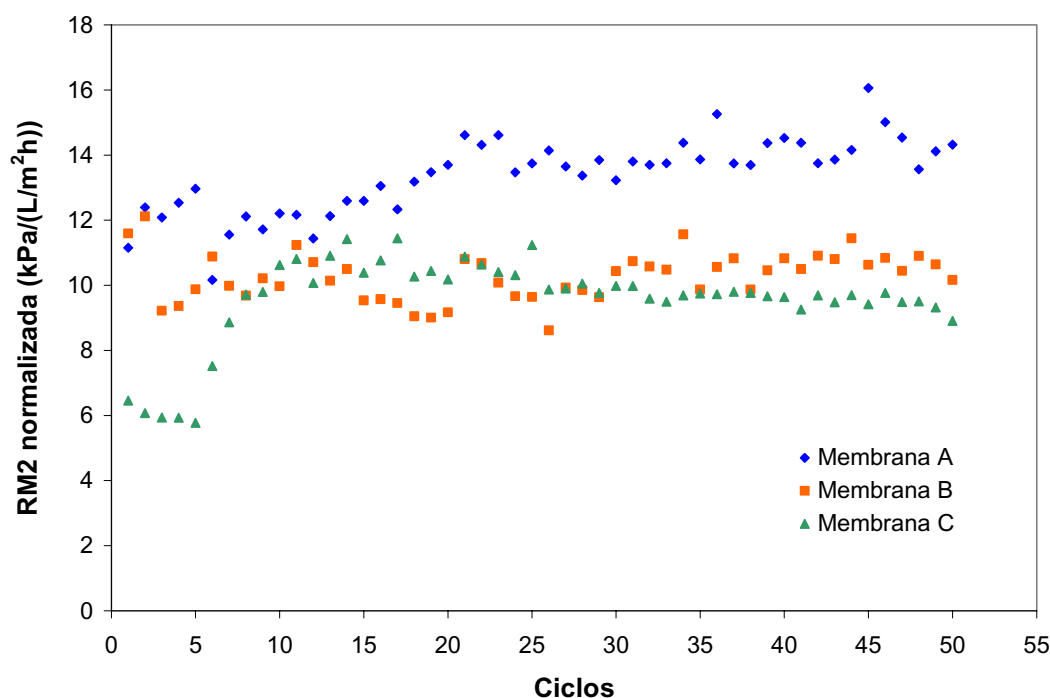


Figura 4.31. Resistencia al final de la filtración normalizada (RM2n).

En primer lugar cabe destacar los mayores valores de colmatación obtenidos con la limpieza química alcalina. Por otro lado, se observa que después de cierto número de ciclos, los valores de RM2n para la membrana C, son menores que para la B, y sin embargo los flujos finales de C, también son menores (Figura 4.29). Es decir a pesar de que la membrana C está menos colmatada que la B, la resistencia al flujo de permeado en C es mayor, tal vez porque en C existe una mayor resistencia al flujo de solvente, lo que sería coherente con el comportamiento de la resistencia RM1 (Figura 4.30), ya que esta es una resistencia hidráulica. Si esta misma comparación se realiza entre las membranas A y B, la diferencia en las RM2n es consistente con la diferencia entre sus flujos J_{fn} , puesto que sus interacciones proteína-membrana deberán ser similares; y si se hace entre la A y la C, se observa que la membrana C tiene una resistencia RM2n considerablemente menor que la A, pero los valores de J_{fn} no son muy diferentes. Es decir, J_{fn} en C está por debajo de lo esperado, lo que se puede deber a la mayor atracción que la superficie de la membrana ejerza sobre el solvente. Tal vez por que la adsorción del Cl, presente en la solución de limpieza usada en esta membrana,

incremente la carga de la membrana y modifique su permeabilidad hidráulica (Moritz *et al.*, 2001).

Por otro parte el cálculo de la colmatación, como la diferencia de las resistencias RM_{2n} y RM_{1n} , permite determinar la acumulación de material en cada membrana y en cada ciclo, lo que está asociado con la tendencia a retener material que tenga cada membrana en cada ciclo. En la Figura 4.32 se recogen los datos de la colmatación alcanzada después de cada filtración ($RM_{2n} - RM_{1n}$), en función del número de ciclos, para las membranas A, B y C.

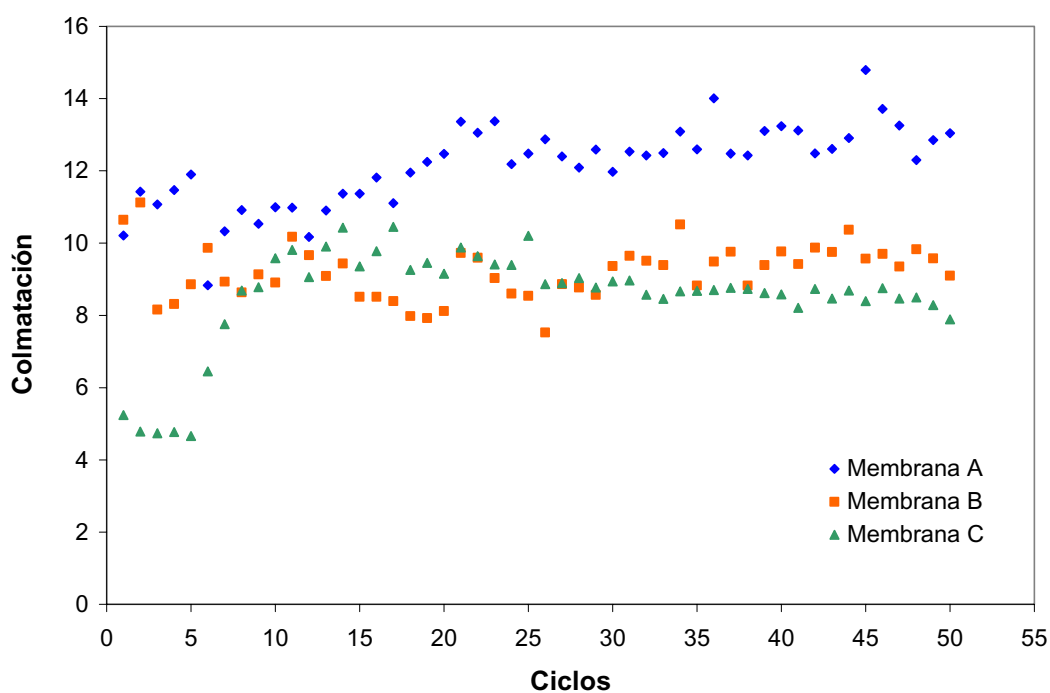


Figura 4.32. Colmatación de la membrana en función del número de ciclos.

Durante la filtración, las tres membranas presentan incrementos de más de un orden de magnitud con respecto a la resistencia inicial de la membrana por efecto de la colmatación. La mayor colmatación se presenta en la membrana A, mientras que B y C tienen valores muy cercanos entre si y menores a A. La membrana C comienza con valores muy bajos respecto de las otras dos, luego asciende por encima de B y al final termina siendo la de menor RM_{2n} . Las membranas A y B, mantienen valores muy estables. Todas las membranas tienden a condiciones de equilibrio al final de los 50

ciclos. En el caso de la A, se observa una tendencia ascendente igual que se observaba en la RM1n. El incremento en la colmatación durante los primeros ciclos de la membrana A, podría deberse a que solo se somete a la limpieza con NaOH. Este incremento es concordante con el observado en las curvas de DRF (Figura 4.4), que también es un parámetro asociado a la tendencia a colmatarse que tenga la membrana.

4.1.4.2.3. Efecto de la limpieza con NaOH.

A partir de los datos de RM1, RM2 y RM3 de cada membrana se determinaron los valores de eficiencia de limpieza del NaOH ($E_{I,NaOH}$) en cada ciclo:

$$E_{I,NaOH} = \frac{RM2 - RM3}{RM2 - RM1}$$

Este parámetro sirve para evaluar el efecto de la limpieza con NaOH sobre la resistencia de la membrana. En la Figura 4.33 se muestran los valores de $E_{I,NaOH}$ en función del número de ciclos para las tres membranas (A, B y C).

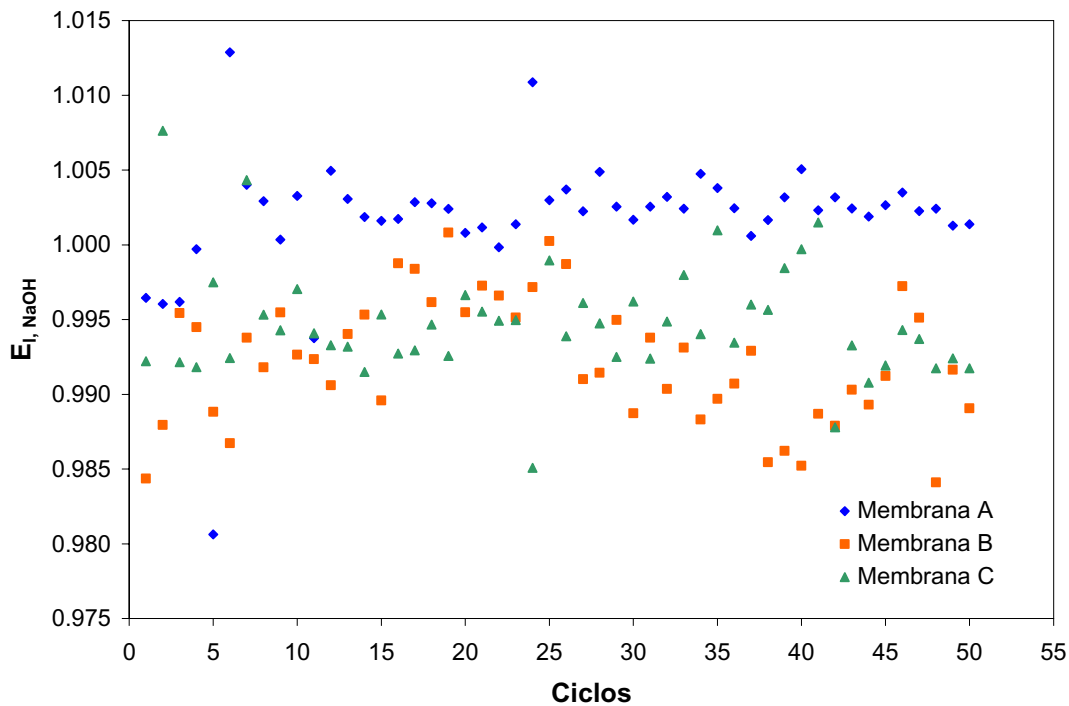


Figura 4.33. $E_{I,NaOH}$ en función del número de ciclos.

La limpieza con NaOH en todos los casos genera reducción de la resistencia de la membrana en valores cercanos a un orden de magnitud. Como puede observarse, todos los valores de eficiencia están alrededor de 1, lo que indica que la limpieza con NaOH realiza la recuperación del mayor porcentaje del flujo en las tres membranas. La membrana A, tiene durante los primeros cinco ciclos valores de E_1 inferiores a 1, lo que indica que la limpieza es insuficiente en esos ciclos y eso permite la formación de una capa de material residual. Después del ciclo 5, la membrana A presenta el mayor nivel de eficiencia en cuanto al NaOH, lo que se explica porque es la que tiene mayor nivel de colmatación de las tres (Figura 4.32). Al poseer la mayor capa de material residual, el NaOH tiene más material sobre el que actuar, llegando incluso en algunos ciclos a eliminar más material que el acumulado en ese ciclo. Es decir, se llega a eliminar parte de la capa residual acumulada durante los primeros ciclos, lo que se muestra con los valores de eficiencia mayores que 1.

Por otro lado, en las membranas B y C no se aprecia mucha diferencia en cuanto a la eficiencia del NaOH, aunque parece que los valores obtenidos para el protocolo C son ligeramente superiores, lo que podría indicar algún tipo de efecto sinérgico entre el NaOH y el NaOCl. Es de destacar que en estas dos membranas, el NaOH no es completamente eficiente en la remoción del material acumulado en cada ciclo, por eso sus valores de eficiencia son inferiores a 1.

4.1.4.2.4. Efecto de la limpieza con HNO_3 .

De forma análoga, a partir de los datos de RM1, RM2, RM3 y RM4 de cada membrana, se determinaron los valores de eficiencia de limpieza del HNO_3 ($E_{\text{L,HNO}_3}$) en cada ciclo. Este parámetro sirve para evaluar el efecto de la limpieza con HNO_3 sobre la resistencia de la membrana. En la Figura 4.34 se presentan los valores de $E_{\text{L,HNO}_3}$ en función del número de ciclos para las membranas B y C.

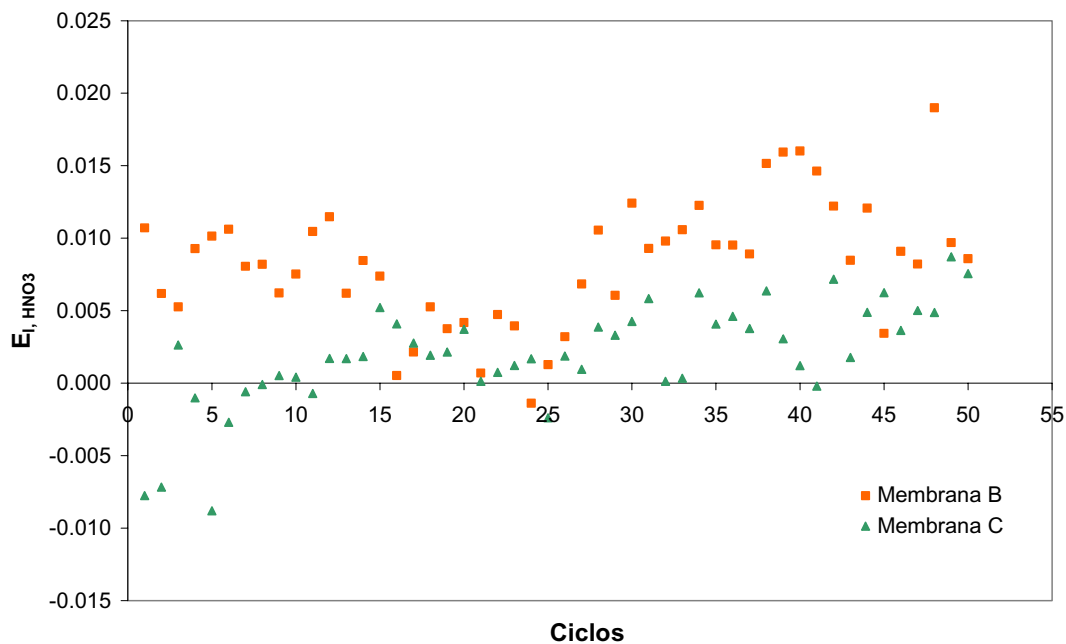


Figura 4.34. E_{1,HNO_3} en función del número de ciclos.

La limpieza con HNO_3 representa una reducción de la resistencia del orden de $0.02 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h/L}$. En el caso de la membrana B, las eficiencias son mayores que para la membrana C. Posiblemente porque es la que tiene mayor colmatación de las dos, por lo menos en los últimos ciclos. Además en la membrana B, casi la totalidad de los ciclos tienen eficiencias de HNO_3 mayores que cero, es decir, el HNO_3 aumenta en todos los casos la permeabilidad hidráulica de la membrana. Esto es contrario a lo publicado por Blanpain-Avet *et al.* en 2004, quienes observaron que la resistencia de membranas cerámicas aumentaba al aplicar HNO_3 , después de $NaOH$. Pero es concordante con lo reportado por Bartlett *et al.* en 1995 que respalda al sinergia existente entre el HNO_3 y el $NaOH$, en la limpieza de membranas cerámicas colmatadas con productos lácteos.

Se debe resaltar la leve tendencia a disminuir que tienen los valores de E_1 para la membrana B en los primeros ciclos, los cuales luego presentan una tendencia ascendente. El tramo descendente de la eficiencia se puede asociar al crecimiento de la capa de material residual (hasta el ciclo 25), después de lo cual dicha capa se estabiliza, lo que se aprecia con el ascenso de los valores de eficiencia. Con esto se indica que el proceso de acumulación de material residual en la membrana B llega a un valor límite.

Para la membrana C, durante los primeros ciclos se observa que la eficiencia es inferior a cero, es decir el HNO_3 , aumenta la resistencia de la membrana. Teniendo en cuenta que para la membrana B, el comportamiento fue contrario, se puede atribuir esta tendencia a un efecto desfavorable por la interacción del HNO_3 y el NaOCl . En la membrana C, se ve que con el aumento del número de ciclos, la eficiencia del HNO_3 se va incrementando. Del ciclo 10 en adelante, la eficiencia del HNO_3 , es siempre mayor que cero, lo que indica que en esos ciclos con la aplicación del HNO_3 se disminuye la resistencia de la membrana.

Al comparar las Figuras 4.33 y 4.34 se observa que existe una relación inversa entre la eficiencia del NaOH y la del HNO_3 . Es decir, en los ciclos en que la eficiencia del NaOH es alta, la del HNO_3 tiende a ser baja y viceversa. Esto parece sugerir que lo que no es eliminado por el primer agente limpieza, es eliminado por el segundo, poniendo de manifiesto nuevamente la complementariedad que existe entre el NaOH y el HNO_3 en la limpieza de membranas colmatadas con productos lácteos (Bartlett *et al.*, 1995).

4.1.4.2.5. Efecto de la limpieza con NaClO .

Para el protocolo de limpieza química alcalino-ácido-oxidante, a partir de los datos de RM1, RM2, RM4 y RM5 se determinaron los valores de eficiencia de limpieza del NaOCl ($E_{l,\text{NaOCl}}$). Este parámetro sirve para evaluar el efecto de la limpieza con NaOCl sobre la resistencia de la membrana. Los valores de $E_{l,\text{NaOCl}}$ en función del número de ciclos se recogen en la Figura 4.35.

En este caso, la eficiencia de la limpieza con NaOCl va del 0-23% según el ciclo. En términos generales, en casi todos los ciclos es mayor que cero, es decir el NaOCl contribuye a disminuir la resistencia de la membrana. Durante los primeros 5 ciclos se detecta un incremento considerable de E_l , tras el cual desciende hasta alcanzar valores estables.

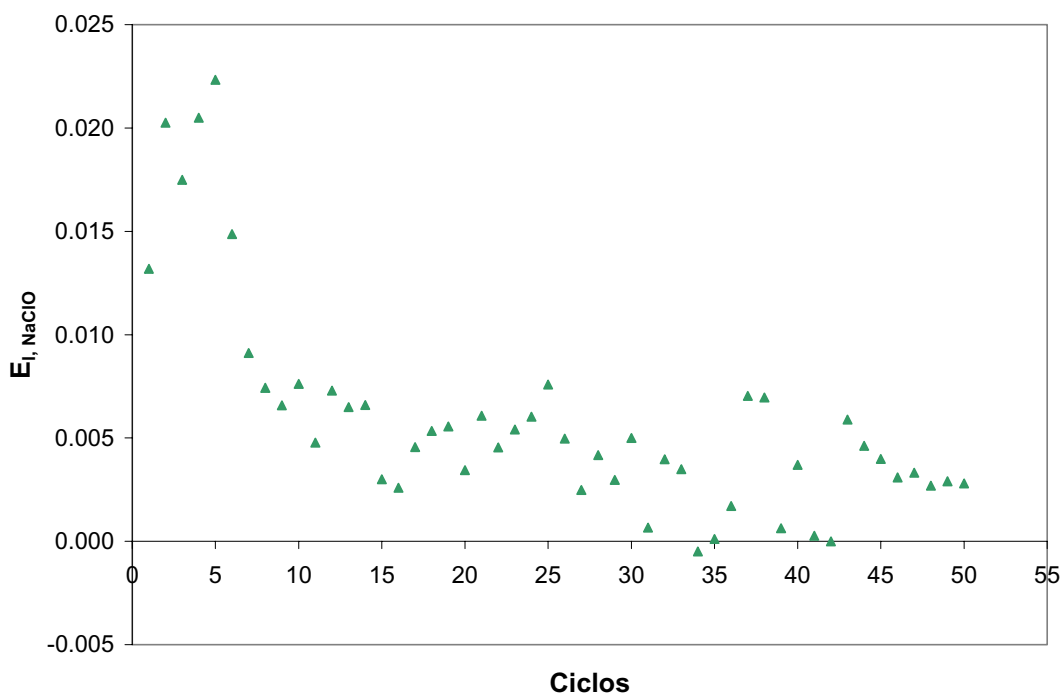


Figura 4.35. $E_{i, NaClO}$ en función del número de ciclos.

De igual forma que entre el NaOH y el HNO₃, existe una relación inversa entre la eficiencia del HNO₃ y del NaOCl (Figuras 4.34 y No. 4.35). Es decir, en los ciclos en que la eficiencia del HNO₃ es alta, la del NaOCl tiende a ser baja y viceversa, dando la impresión que lo que no es eliminado por el primero, lo elimina el segundo y poniendo de manifiesto también, la complementariedad que existe entre estos dos agentes en la limpieza de membranas colmatadas con productos lácteos (Daufin *et al.*, 1991).

El comportamiento oscilante en la eficiencia de los agentes de limpieza, puede estar asociado con fluctuaciones en la carga superficial de la membrana, es decir, al cambiar de forma periódica la carga superficial de la membrana, cambiará de la misma forma la naturaleza de los agentes de colmatación y con ellos también será diferente la acción de los agentes de limpieza. Es necesario desarrollar trabajos futuros, que permitan esclarecer este comportamiento.

4.1.4.2.6. Resistencia residual.

La resistencia residual R_{rs} representa la resistencia adicional que se obtiene en la membrana después de cada ciclo como resultado de la modificación de la membrana, posiblemente por la presencia de material residual. Según la ecuación (2.30):

$$R_{rs} = R_{wc} - R_m$$

La resistencia residual es la diferencia entre la resistencia al final de cada ciclo y la resistencia de la membrana. Al hacer estas diferencias entre las resistencias normalizadas, el valor obtenido corresponde a la fracción de incremento respecto a la resistencia de la membrana.

En la Figura 4.36 se recoge la evolución de las resistencias residuales en función del número de ciclos para las membranas A, B y C.

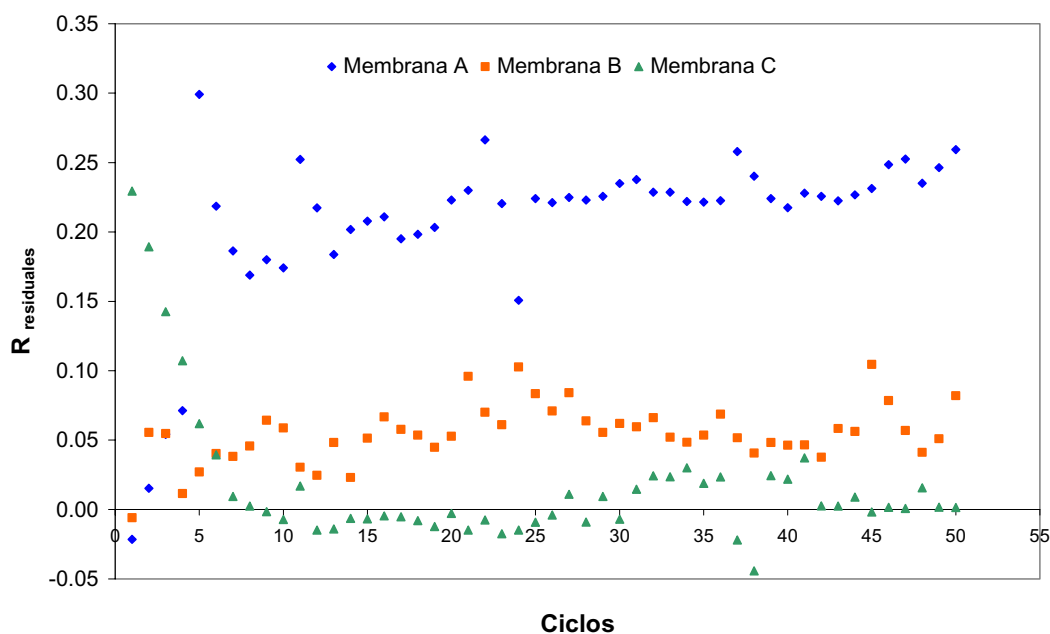


Figura 4.36. Resistencia residual en función del número de ciclos.

La membrana A, presenta la limpieza más pobre, con una resistencia residual que llega hasta el 25 %. La membrana B es la segunda con una R_{rs} de hasta 10 % y la C es la más eficiente en la recuperación de la permeabilidad hidráulica, con valores de R_{rs} menores del 4 %.

En los casos en que se obtienen valores negativos de R_{rs} , significa que no solo se recuperó la permeabilidad hidráulica de la membrana, sino que se superó la permeabilidad que tenía la membrana virgen. Es decir, la resistencia al final del ciclo filtración-limpieza es menor que al principio. Esto refuerza la hipótesis a cerca de la posible erosión del material de membrana en el protocolo C, teniendo en cuenta que una forma de que la permeabilidad hidráulica aumente por encima del 100 %, es que se incremente el tamaño de los poros de la membrana o el número de ellos.

4.1.4.3. Transmisión de proteína.

4.1.4.3.1. Transmisión al principio de la filtración.

En la Figura 4.37 se presentan las transmisiones al inicio de cada ciclo en función del número de ciclos, para las membranas A, B y C.

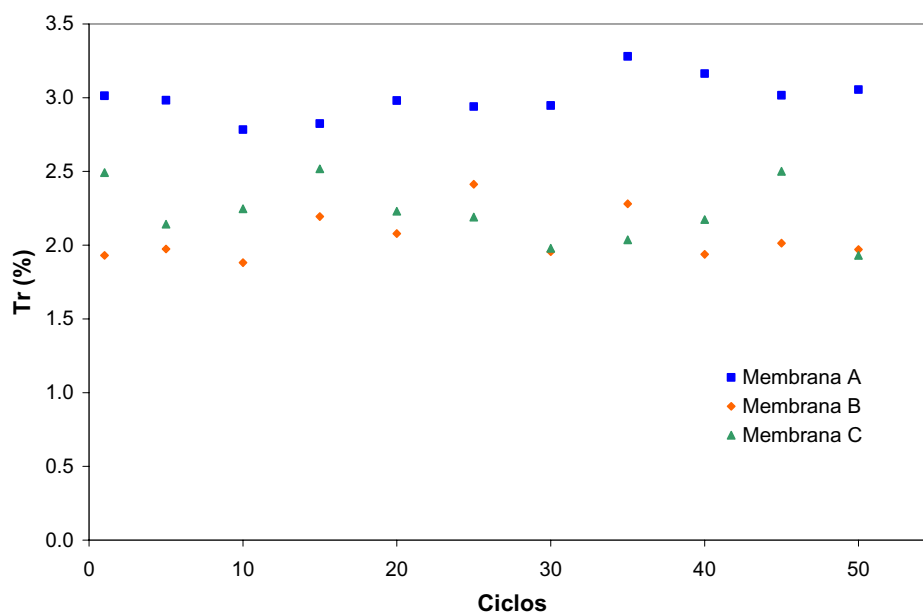


Figura 4.37. Transmisión de proteína al principio de la filtración en función del número de ciclos.

En la Figura 4.37 se observa que la membrana A tiene transmisiones mayores que las otras dos a través de los 50 ciclos, mientras que la C está un poco por encima de la B. Este comportamiento denota que la presencia de una capa de proteína cubriendo la membrana puede favorecer la transmisión, pues como se ha determinado antes, la

membrana A acumula una capa de material residual mayor que la B y la C, a través de los ciclos de filtración – limpieza y debe poseer menor carga superficial al principio de cada ciclo por estar más colmatada (Ricq *et al.*, 1999; Palacio *et al.*, 1998). Mientras que la membrana C puede tener mayor porosidad que la B, pero también puede tener mayores interacciones electrostáticas que hacen que la diferencia en transmisiones no sea tan notoria. Por un lado puede pasar más proteína al tener mayor tamaño de poro y por otro se disminuye el paso por las atracciones electrostáticas.

4.1.4.3.2. Transmisión al intermedio de la filtración.

En la Figura 4.38 se presenta el comportamiento gráfico de las transmisiones a los 60 minutos de iniciado el ciclo, en función del número de ciclos, para las membranas A, B y C.

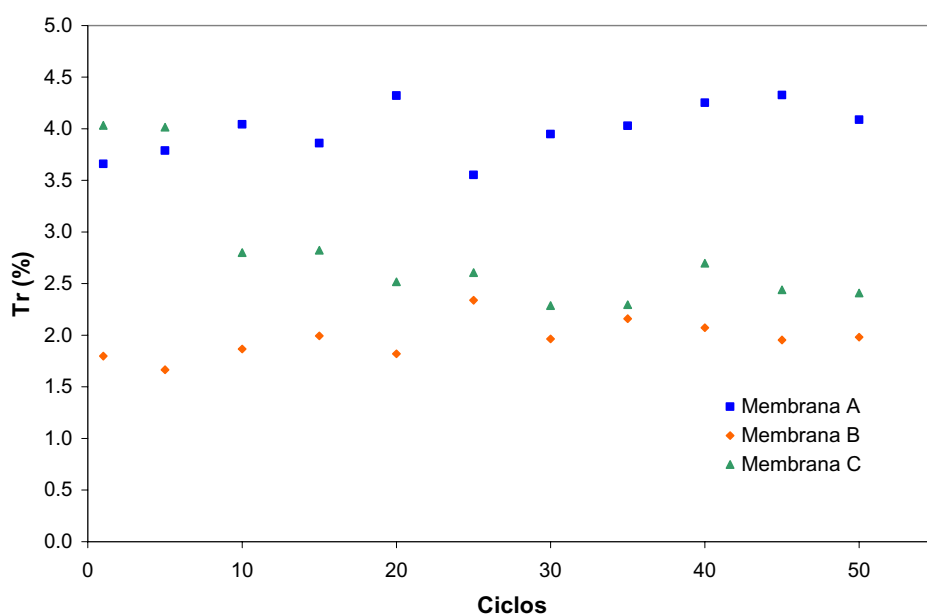


Figura 4.38. Transmisión de proteína a los 60 min de filtración en función del número de ciclos.

Se observa que la membrana A sigue teniendo transmisiones mayores que las otras dos a través de los 50 ciclos. La transmisión de C está claramente por encima de la B, debido a que la membrana C sigue teniendo mayor porosidad que la B, pero ambas ya se han colmatado parcialmente. La membrana C presenta un cambio en la transmisión, desde valores muy altos en los primeros ciclos hasta valores más bajos en los siguientes

ciclos, lo que parece indicar que la membrana incrementa las interacciones electrostáticas con los solutos a través de los ciclos, y por eso la transmisión disminuye en esos ciclos.

4.1.4.3.3. Transmisión al final de la filtración.

En la Figura 4.39 se presenta el comportamiento gráfico de las transmisiones al final de cada ciclo en función del número de ciclos, para las membranas A, B y C.

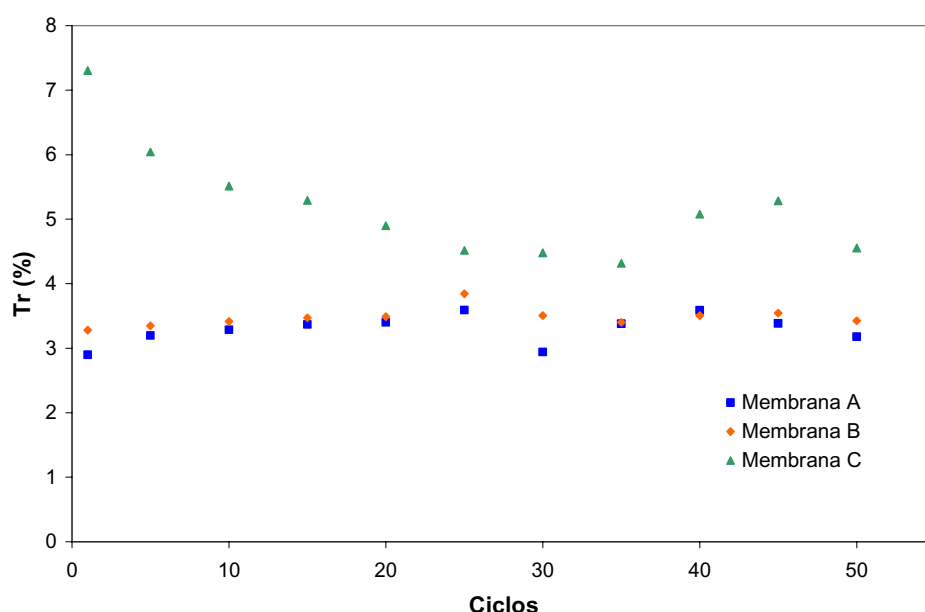
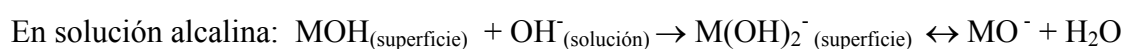
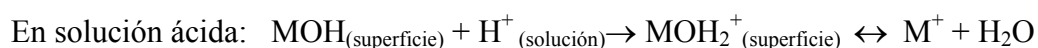


Figura 4.39. Transmisión de proteína a los 120 min de filtración, en función del número de ciclos.

Se observa que la membrana A es la de menor transmisión, debido posiblemente a que, aunque los puntos de interacción están más taponados, la colmatación de la membrana es tan alta que el efecto estérico hace que se disminuya la transmisión. Las membranas B y C, las cuales tienen mayores porosidades que la A, presentan mayores transmisiones que esta, siendo la transmisión de la C mayor que la de B, por efecto de la mayor porosidad. Se sigue observando el mismo comportamiento en la membrana C, desde valores altos en los primeros ciclos, hasta valores más bajos en los siguientes ciclos. Esto parece indicar que aunque la membrana C puede sufrir incremento en la carga superficial por efecto del NaOCl, al final de los ciclos siempre ofrece el mayor área de flujo y en ese momento ya los puntos de interacción electrostática están bloqueados. Por

eso la mayor transmisión de proteína entre las tres membranas evaluadas, se presenta en la membrana C cuando se encuentra en un avanzado estado de colmatación.

Como se evidencia a partir de los resultados, el material cerámico del que están constituidas las membranas utilizadas en este estudio, tiene un comportamiento dependiente del protocolo de limpieza utilizado. Esto se debe a que en los materiales cerámicos existen grupos anfotéricos MOH, los cuales son capaces de disociarse cuando la superficie está en contacto con líquidos polares. Esta disociación, depende fuertemente del pH de la solución y las reacciones involucradas en la creación de cargas superficiales son (Moritz *et al.*, 2001; Ricq *et al.*, 1996):



Mientras la primera reacción provoca una carga positiva, la segunda provoca una carga negativa sobre la superficie del sólido. Hay un pH, para el cual las partículas no tienen carga (o como mínimo, las cargas positivas son iguales a las negativas), denominado “Punto de carga cero de la membrana”. Los iones hidronio e hidróxilo, pueden ser adsorbidos sin disociación de los grupos MOH en la superficie. Ambos mecanismos, la disociación de grupos en la superficie y la adsorción de iones desde la solución, pueden actuar simultáneamente y es difícil en la práctica, distinguir entre estos dos mecanismos. Adicionalmente, otros iones (diferentes a hidronios e hidróxilos) pueden también ser adsorbidos y cambiar, algunas veces fuertemente, la carga superficial del sólido (Moritz *et al.*, 2001).

Si la membrana se coloca en presencia de una alta concentración de iones (ej. Cl⁻), estos serán específicamente adsorbidos, provocando la compresión de la doble capa eléctrica en la superficie, en función de la concentración de iones en la solución. Esta adsorción de iones, puede modificar el pH del punto de carga cero de la membrana, alterando su carga superficial a un pH dado (Moritz *et al.*, 2001). Con lo cual la interacción de la membrana con otros solutos cargados (ej. Ca²⁺) se afecta, así como sus propiedades de separación y su resistencia de colmatación (Moritz *et al.*, 2001). Lo más significativo de este efecto, es que no es reversible con solo aplicar un enjuague con agua, o con

soluciones de pH diferente. La alteración de la carga superficial de la membrana puede durar desde varias horas, e incluso llegar hasta varias semanas (Moritz *et al.*, 2001).

Es posible que la acción del NaOCl (membrana C) o del NaOH (membrana A), como últimas etapas de limpieza, provoquen un incremento de cargas negativas, llevando a una mayor adsorción de especies cargadas positivamente (ej. iones Ca^{2+}) durante la filtración, por lo que las membranas A y C, presentan menores flujos de permeado que la membrana B (Figuras 4.29 y No.4.30), la cual tiene limpieza con HNO_3 como última etapa y podría tener tendencia a cargarse positivamente (Daufin *et al.*, 1991), minimizando las posibilidades de adsorción de este tipo de especies (ej. iones Ca^{2+}). Este comportamiento además evidenciaría que el pre-tratamiento al que se somete la membrana antes de una filtración, afecta la carga superficial y por ende sus parámetros hidrodinámicos (Moritz *et al.*, 2001).

También es importante destacar que en todos los casos los parámetros hidrodinámicos presentan una tendencia a llegar a condiciones de equilibrio, sólo que el número de ciclos requeridos en cada caso fue diferente. Esto nos lleva a la premisa enunciada por Song en 1998^a: “La colmatación de una membrana es en realidad un proceso para alcanzar un estado de equilibrio, a partir de un estado de no-equilibrio, más que un proceso de deterioro de la operación normal”. Ésta fue enunciada para el desempeño de una membrana durante un ciclo de filtración, pero podría generalizarse a la utilización de una membrana a través de múltiples ciclos de filtración y limpieza, como se observa en este caso. Se debe tener en cuenta que el hecho de que las condiciones de estabilidad en cada membrana se obtuvieran con diferente número de ciclos, significa que el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio depende del protocolo de limpieza que se utilice.

4.2. VISUALIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS POR MEDIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA FESEM.

El uso de la Microscopía Electrónica de Emisión de Campo (FESEM), suministró detalles visuales del estado de las membranas al final de los 50 ciclos de filtración-limpieza y permitió su comparación con una membrana completamente nueva (virgen). Se tomaron imágenes de forma perpendicular (frontal) a la superficie de la membrana y también en forma transversal. A continuación se muestran por separado las imágenes frontales y transversales de cada tramo de membrana.

4.2.1. Membrana virgen.

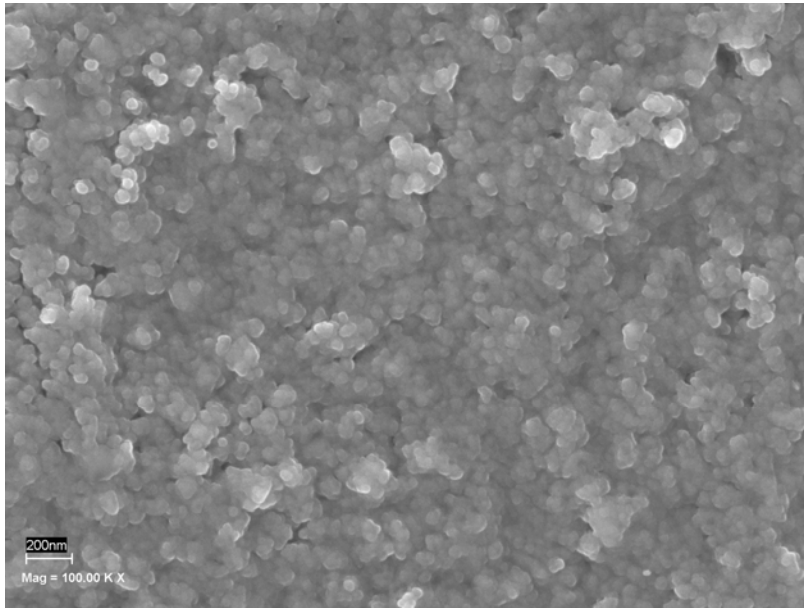
4.2.1.1. Imágenes frontales.

En la Figura 4.40 se presenta una micrografía de la capa activa de la membrana virgen. En la imagen se ve la rugosidad de la superficie y se alcanza a apreciar que los poros tienen formas y tamaños irregulares, lo que revela la asimetría de los mismos. Esta imagen permite apreciar las características de las partículas aglomeradas en la capa activa, mostrando que su tamaño es del orden de decenas de nm, al igual que los poros que se forman por los espacios vacíos entre ellas.

4.2.1.2. Imágenes transversales.

Las Figuras 4.41 y 4.42 muestran micrografías de la sección transversal de la membrana virgen. En la primera se ven con claridad los diferentes estratos de la membrana y se puede aproximar los tamaños de partícula de cada uno: decenas de μm para el soporte, del orden de $1 \mu\text{m}$ para la capa intermedia y de mucho menor tamaño para la capa activa. En la imagen la capa intermedia tiene un espesor aproximado de $7.19 \mu\text{m}$, mientras que el de la capa activa es de $4.17 \mu\text{m}$. La micrografía presentada muestra

como la capa intermedia elimina los defectos del soporte y suaviza la superficie para la ubicación de la capa activa, que es el principio básico en el diseño de este tipo de membranas (Benito *et al.*, 2005).



**Figura 4.40. Micrografía FESEM. Imagen frontal de la membrana virgen, Ceran Incide 50 KDa.
Aumento 100kx.**

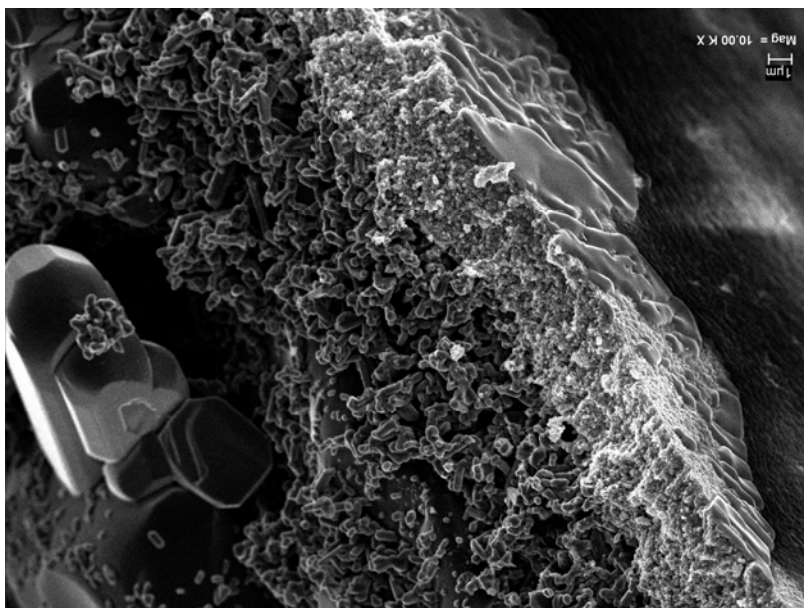


Figura 4.41. Micrografía FESEM. Imagen transversal de la membrana virgen. Aumento 10 kx.

En la Figura 4.42 se hace un acercamiento a una de las zonas de la Figura 4.41, que permite apreciar mejor la estructura de la capa activa y el tamaño de las partículas que la constituyen. Se compone de aglomerados de partículas de forma esferoidal con varios nm de diámetro, que dejan entre si poros del mismo orden de magnitud. Se muestra la tortuosidad de la capa y se ve con mucha claridad la asimetría de los poros, debido a que aunque las partículas son de forma esférica los aglomerados no lo son. En la superficie se detecta presencia de un líquido, posiblemente de la solución conservante en que se impregna la membrana para su transporte y almacenamiento (en algunos casos se trata de glicerina mezclada con algún tipo de conservante).

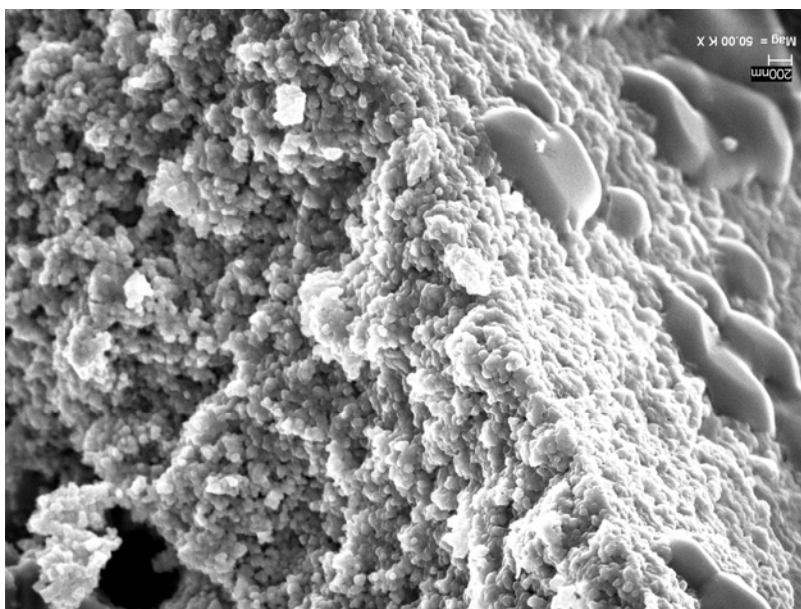


Figura 4.42. Micrografía FESEM Imagen transversal de la membrana virgen. Aumento 50 kx.

4.2.2. Membrana A. Limpieza química alcalina.

Como se ha indicado en Materiales y métodos (véase sección 3.4.3), tras finalizar el ensayo correspondiente se cortaron muestras de la membrana de la zona de entrada de alimentación (tramo 1), central (tramo 2) y de salida (tramo 3) para su análisis por microscopía electrónica. A continuación se muestran las micrografías tomadas de la

membrana Ceram Inside MWCO 50 kDa. tras 50 ciclos de filtración-limpieza con NaOH.

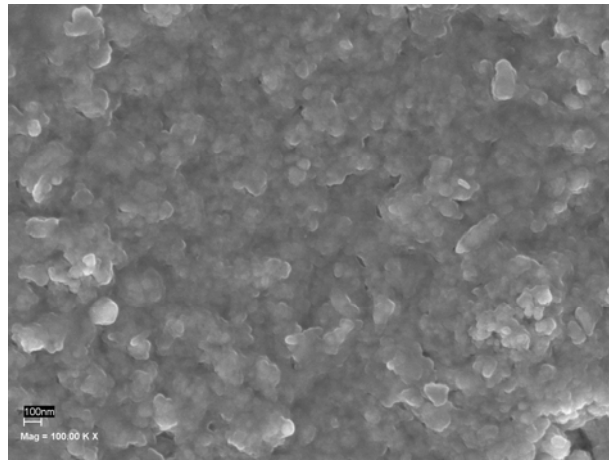
4.2.2.1. Imágenes frontales.

Las Figura 4.43 (a, b y c) corresponden a micrografías de la superficie de la membrana en los tramos de entrada, central y final respectivamente. Se observa diferencia en la textura de las tres superficies con respecto a la membrana virgen. En el caso del tramo 1 (Figura 4.43 a) la alteración no es muy notoria. Se aprecian nítidamente las partículas que constituyen la capa activa, aunque se alcanza a detectar una capa adicional de material depositado en la superficie y disminución de rugosidad. Estas alteraciones de la superficie sugieren la presencia de una capa de material residual aunque no muy significativa en este tramo de la membrana. En el tramo 2 (Figura 4.43 b), la capa depositada es mucho más notoria, incluso se observa claramente la pérdida de rugosidad de la superficie. Se hace evidente la presencia de una capa de material residual y el posible taponamiento de los poros.

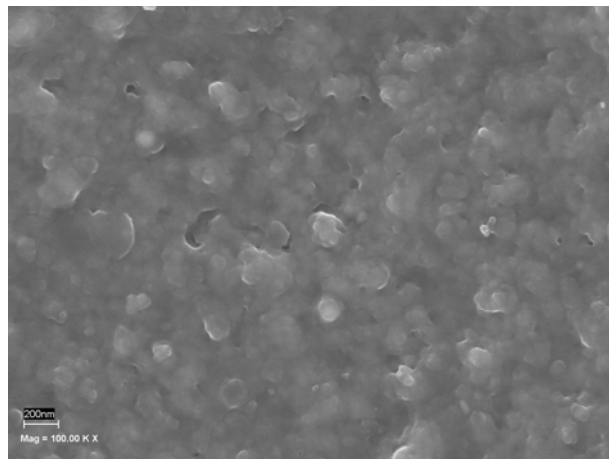
En el tramo 3 (Figura 4.43 c) se observa una estructura superficial diferente a los tramos 1 y 2, con depósitos de material en forma de láminas, como si parte de la capa acumulada en el tramo 2 se hubiera arrastrado y quedará un residuo de estructura diferente, con los poros un poco más abiertos.

4.2.2.2. Imágenes transversales.

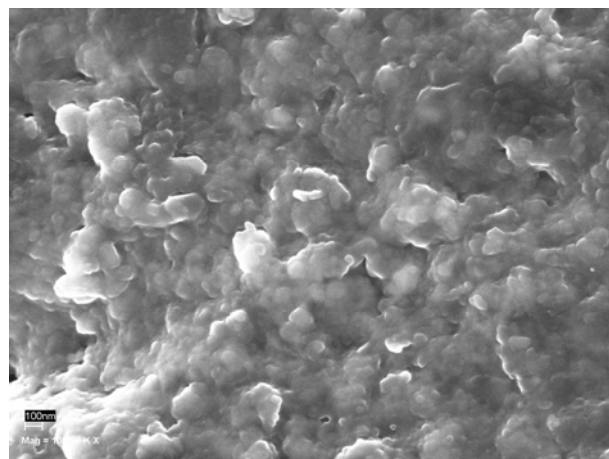
En la Figura 4.44 se muestra la micrografía de una sección transversal del tramo 1 de la membrana A. Se observa una cierta estratificación a nivel de la capa activa, posiblemente por la penetración de material al interior de los poros y la formación de una capa adicional en la superficie de la membrana. El espesor de la capa activa que se obtiene de estas imágenes es aproximadamente de 4 μm , muy cercano al de la membrana virgen, por lo que se puede decir que la presencia en este tramo de una capa residual es mínima. El estrato superior es de 2.4 μm y presenta una porosidad muy baja. Esta posible acumulación de material residual en los poros, podría explicar el descenso del flujo de permeado observado.



(a) Tramo 1

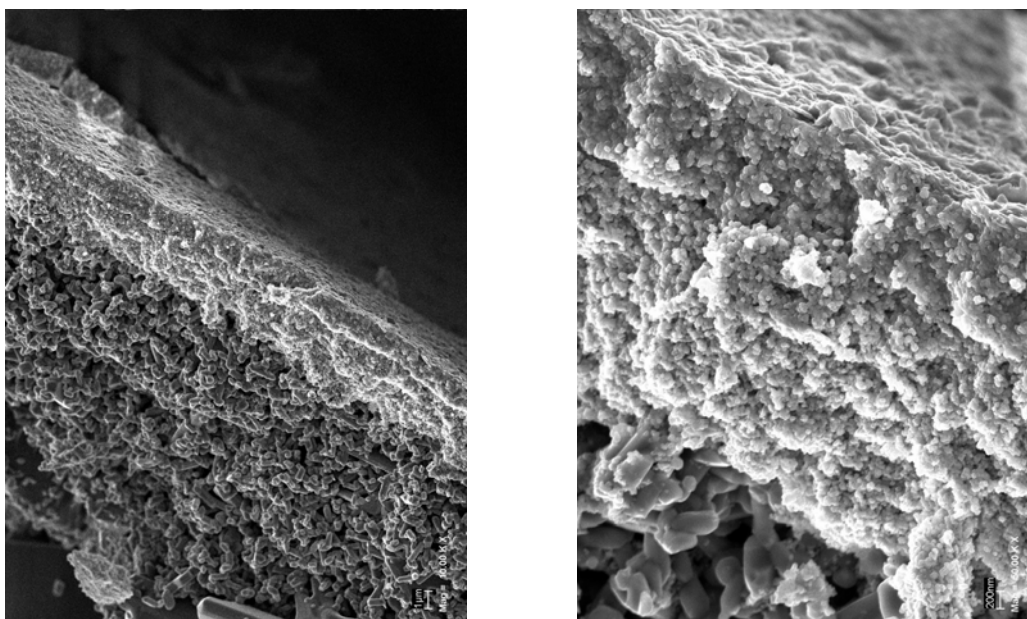


(b) Tramo 2



(c) Tramo 3

Figura 4.43. Micrografía FESEM. Imagen frontal de la membrana A. Aumento 100 kx.



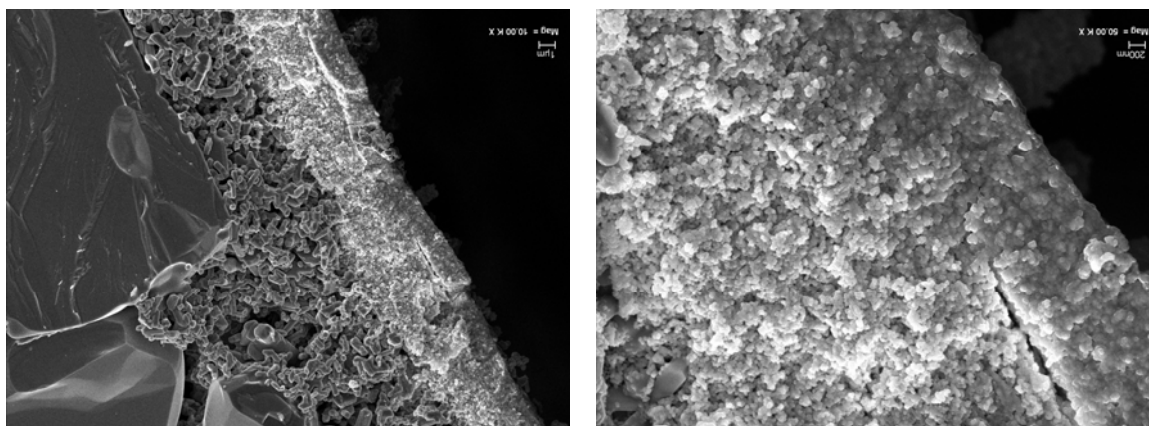
(a) Aumento 10 kx

(b) Aumento 50 kx

Figura 4.44. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 1 de la membrana A.

En la Figura 4.45 se muestra la micrografía de una sección transversal del tramo 2 de la membrana A. En este tramo, el espesor de la primera capa de la membrana se ve claramente incrementado, llegando a valores de 5.42 μm . Se aprecia una capa de material residual, acumulado en forma de torta de aproximadamente 1.84 μm , la cual en algunos tramos, intenta desprenderse de la superficie de la membrana. (Figura 4.45 b). Por otro lado, también se aprecia una menor porosidad en la capa activa, posiblemente debido a la adsorción y/o deposición de material en las paredes de los poros.

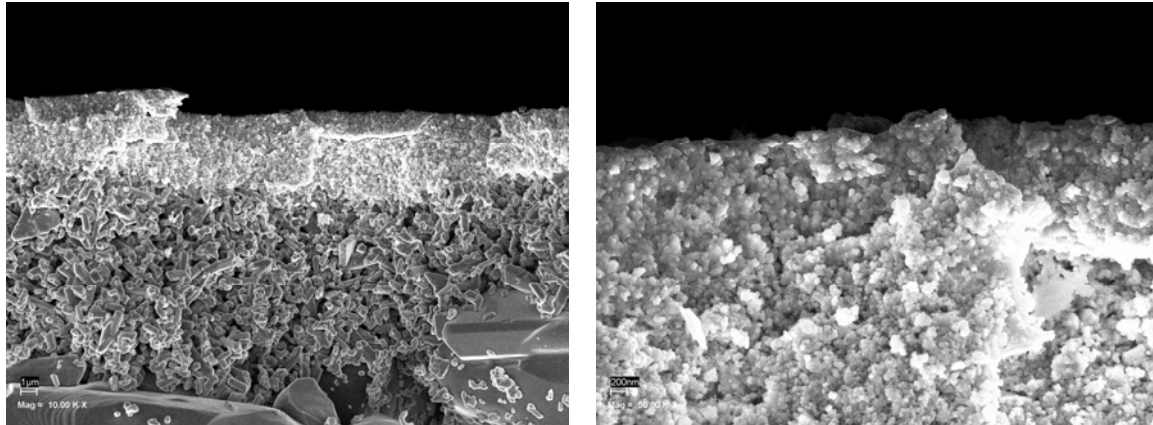
La presencia de una capa de material residual concuerda con los resultados de los datos hidrodinámicos, ya que se incrementa la resistencia de la membrana y disminuye el flujo de permeado. Además, parece que las partículas que forman esta capa residual tienen tamaños levemente por encima de las partículas de la capa activa de la membrana y están agrupadas de forma mucho más compacta, con escasa porosidad, por lo que esta región debe ser la mayor responsable en la disminución del flujo de permeado en el proceso de filtración.

**(a) Aumento 10 kx****(b) Aumento 50 kx****Figura 4.45. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 2 de la membrana A.**

La Figura 4.46 corresponde a la micrografía de una sección transversal del tramo 3 de la membrana A. El espesor de la capa residual en este tramo es ligeramente menor que en el tramo 2, con valores de 1.6 μm ; mientras que el total de la primera capa de membrana tiene un espesor aproximado de 4.57 μm , por tanto, mucho menor que el del tramo 2. Existen zonas con capas de material depositado en forma de láminas, que están parcialmente despegadas de la superficie de la membrana y tienen tamaños de partícula mayores que los de la capa activa. Las capas observadas superficialmente son similares a las descritas por Bird y Bartlett en 2002, quienes después de la filtración de concentrados de proteínas del suero, observaron depósitos consistentes de material orgánico en estructuras en forma de láminas, ricos en proteínas, presentes incluso en los poros de la membrana. Estos depósitos podían ser eliminados a nivel superficial por la limpieza con hidróxido de sodio, pero persistía un residuo a un nivel más interno.

Es de destacar que el tramo 2 de la membrana (tramo central) tiene un aspecto diferente al tramo 1 y 3. En la zona 2, se aprecian unas estructuras arbóreas en la superficie, que no se observan en el tramo 1, algunas de ellas incrustadas en la capa de torta residual. Estas estructuras podrían ser de composición salina, análogas a las mencionadas por Bird y Bartlett en su trabajo publicado en 1995 “An experimental study for development of a qualitative membrana clearing model”, en el que indican que la limpieza con hidróxido de sodio principalmente elimina la capa superficial de proteínas y descubre

una superficie consistente de agregados de fosfato de calcio, embebidos en laminas de proteínas y que pueden llegar también hasta el interior de los poros de la membrana.



(a) Aumento 10 kx

(b) Aumento 50 kx

Figura 4.46. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 3 de la membrana A.

Según Song en 1998, durante la ultrafiltración tangencial, existe una región denominada región de equilibrio, que va creciendo desde la entrada del canal hacia el otro extremo de este, debido a que las partículas son arrastradas hacia la membrana o la torta, pero el flujo de permeado no es suficiente para depositarlas todas en esta región. Las partículas rechazadas son arrastradas por la corriente tangencial hasta el frente de equilibrio, que es el punto en el que se termina la región de equilibrio y se inicia la región de no-equilibrio. En la región de equilibrio, el flujo de permeado y el espesor de la torta son funciones únicamente de la posición longitudinal en el canal. El espesor de la capa de torta va creciendo en sentido axial, generando el desplazamiento del frente de equilibrio (Figura 4.47). En la región de no-equilibrio, el flujo de permeado y el espesor de la torta son funciones del tiempo. El frente de equilibrio también es una zona que se mueve corriente abajo con el tiempo, en el interior del canal (Song, 1998a).

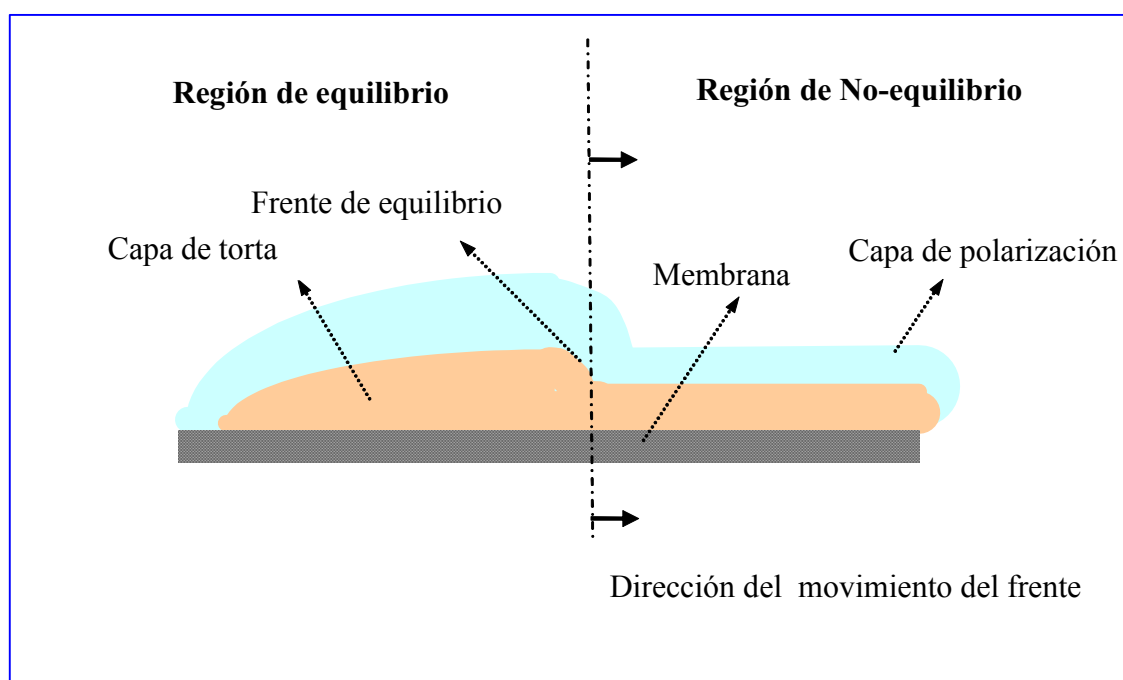


Figura 4.47. Descripción esquemática del espesor de la capa en las regiones de equilibrio y no-equilibrio, en el interior de un canal de filtración tangencial.

Si el proceso de filtración se detiene antes de que el canal completo alcance el equilibrio, se podría tener un tramo intermedio en el canal, en el que el espesor de la torta sea mayor que en los otros dos tramos. En el primero porque dicho espesor crece en el sentido del flujo y en el tercero, porque esta en la región de no equilibrio, y en este tramo el espesor de la torta es menor. Al aplicar un proceso de limpieza sobre este canal, su acción no será igual en todas las posiciones longitudinales y podrían generarse a largo plazo, efectos diferentes en cada sección del canal. El efecto global a largo plazo, sobre el flujo y la resistencia, será el resultado de la distribución de esos tamaños de poro y de los depósitos a través del área total de membrana.

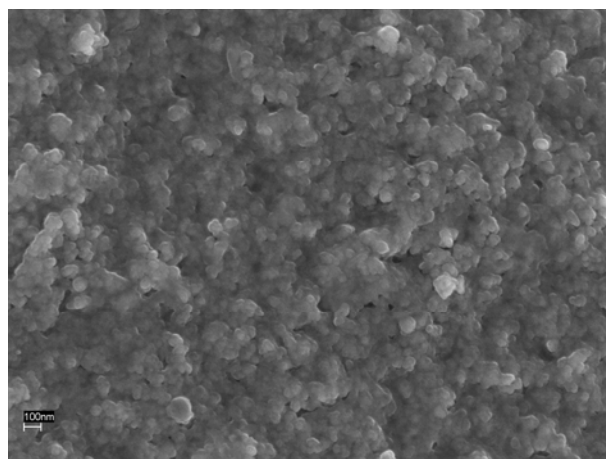
La existencia de regiones de equilibrio y de no equilibrio podría explicar lo observado al evaluar los tramos 1, 2 y 3 de la membrana A. Las micrografías realizadas inducen a pensar que la capa de material residual no es homogénea a lo largo de la membrana. Parece existir una pequeña capa residual en el tramo 1, una mayor en el tramo 2 y de un menor espesor en el tramo 3. Por otro lado, los datos hidrodinámicos obtenidos para esta membrana (apartado 4.1.1), parecen ser más consistente con la formación de una capa residual de espesor considerable, lo que pudiera indicar que la mayor parte del área

de la membrana se encontraría en las condiciones observadas para el tramo central (tramo 2) (Figuras 4.43 b y 4.45). Es decir, que durante el tiempo de filtración (120 min), el frente de equilibrio atravesaría casi la totalidad del canal, depositando en él una capa residual que afecta al desempeño hidrodinámico del sistema.

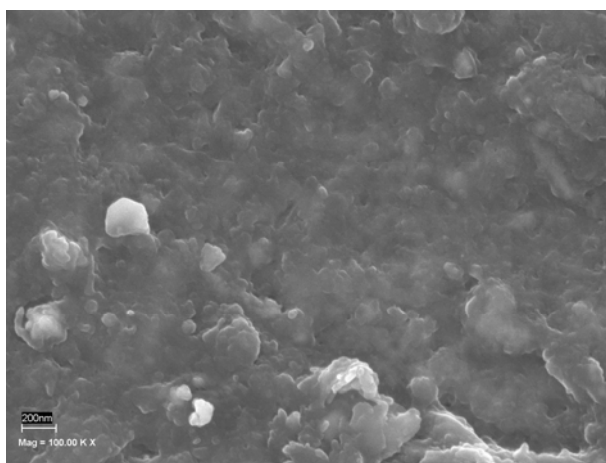
4.2.3. Membrana B. Limpieza química alcalina-ácida.

4.2.3.1. Imágenes frontales.

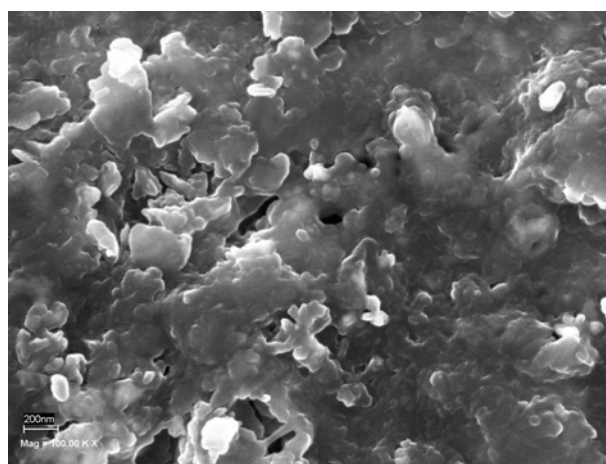
Las micrografías de la superficie para los tres tramos de la membrana B se muestran en la Figura 4.48 (a, b y c). El tramo 1 (Figura 4.48 a) presenta un aspecto muy similar a la membrana virgen, con poros visiblemente abiertos y rugosidad en la superficie. No es apreciable la presencia de depósitos. En el tramo 2 (Figura 4.48 b) se detecta la presencia de material residual conformando una capa compacta, sin poros visibles y con mucha menor rugosidad que el tramo 1 y que la membrana virgen. En el tramo 3 (Figura 4.48 c) la estructura de la superficie es muy diferente a la del 2 y el 1, con poros en algunos casos mayores que los de la membrana virgen (del orden de 200 nm), color y aspecto general diferente. Se alcanza apenas a detectar la presencia de las partículas aglomeradas de la capa activa. En general parece haber un mayor nivel de acumulación de material residual en el tramo 2 que en los otros dos tramos de la membrana.



(a) Tramo 1



(b) Tramo 2

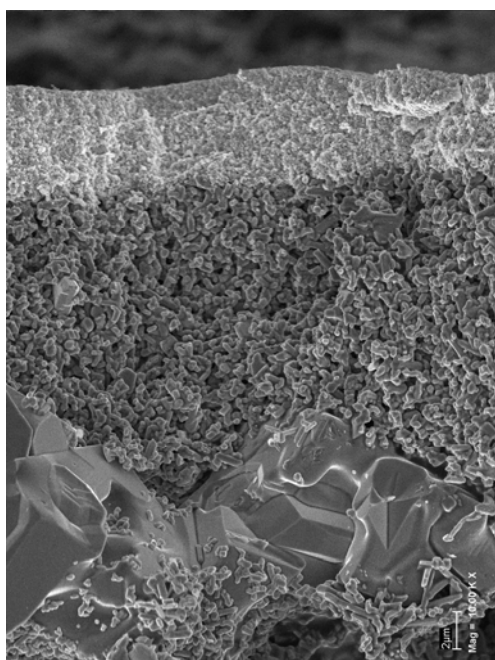


(c) Tramo 3

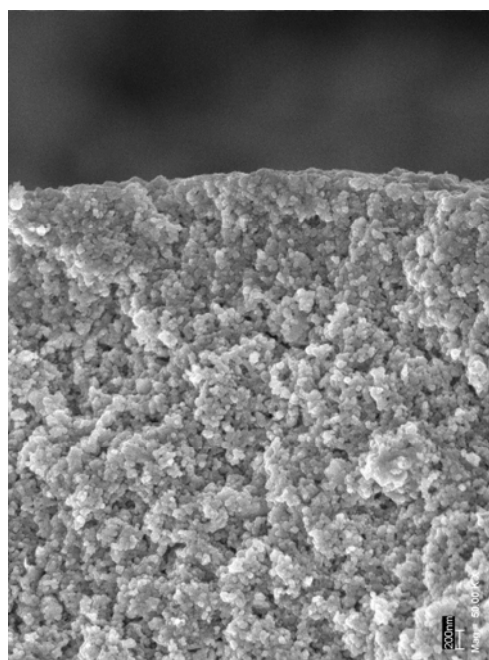
Figura 4.48. Micrografía FESEM. Imagen frontal de la membrana B. Aumento 100 kx.

4.2.3.2. Imágenes transversales.

En la Figura 4.49 se muestra la micrografía de una sección transversal del tramo 1 de la membrana B. Se encuentra que la primera capa en su totalidad tiene un espesor aproximado de $5.69\ \mu\text{m}$ y aparece estratificada, por lo que se detecta la presencia de una capa residual, responsable del incremento de espesor. La capa residual tiene un espesor aproximado de $2.21\ \mu\text{m}$, está formando una torta en la parte superior de la capa activa y además parece penetrar hasta el interior de los poros de ésta, por lo que la capa activa está dividida en dos zonas, una (no visible) impregnada por parte de la capa residual y otra zona (visible) libre de material residual.



(a) Aumento 10 kx

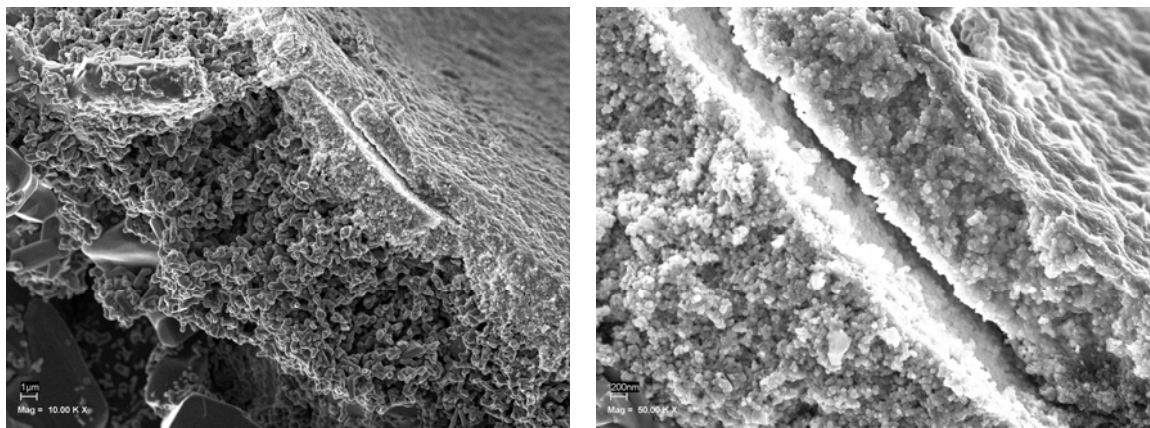


(b) Aumento 50 kx

Figura 4.49. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 1 de la membrana B.

La micrografía de una sección transversal del tramo 2 de la membrana B se presenta en la Figura 4.50. El espesor de la capa activa es de $2.14\ \mu\text{m}$, mostrando una reducción con respecto al tramo 1 y a la membrana virgen. En algunas secciones se observa una separación en dos capas, posiblemente la capa activa y la capa residual. La capa de material acumulado en la superficie parece no penetrar en los poros; tiene espesor de

1.71 μm y un aspecto ligeramente diferente (más oscuro) al de las capas acumuladas en el tramo 1.



(a) Aumento 10 kx

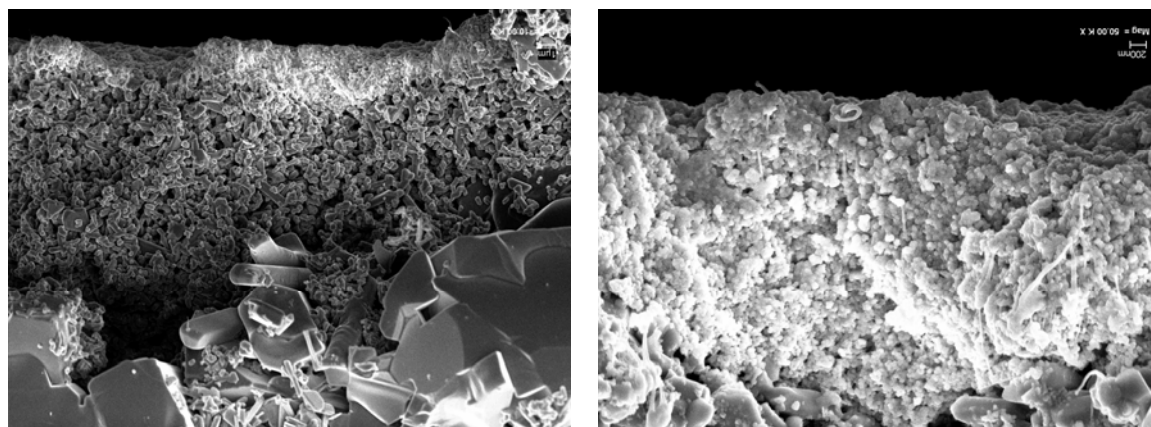
(b) Aumento 50 kx

Figura 4.50. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 2 de la membrana B.

La Figura 4.51 corresponde con la micrografía de una sección transversal del tramo 3 de la membrana B. El espesor de la primera capa en este tramo es 2.75 μm , mucho menor que en los dos anteriores. Además parece mostrar un desgaste más marcado que el observado en el tramo 2, congruente con la imagen frontal de este tramo (Figura 4.49 b) donde se veían poros más grandes que los de la membrana virgen y una superficie con un alto grado de erosión. No se detecta la formación de capa residual en la superficie de la capa activa de la membrana. En la Figura 4.51 b se hace un acercamiento a una de las regiones de la Figura 4.51 a. En ella parece apreciarse la presencia de material de textura plástica en formas alargadas, adherido a los aglomerados de partículas de la capa activa. La porosidad de la capa activa, parece no sufrir disminución considerable por este tipo de material.

La diferencia en los tres tramos es análoga a la encontrada en la membrana A, pero con un menor nivel de colmatación residual y un cierto desgaste de la capa activa, debido quizás a la acción del HNO_3 . En este caso se puede estar presentando un fenómeno similar al de la membrana A, con un frente de equilibrio en cada ciclo, que genera diferencias en los tramos de la membrana a través de múltiples ciclos. Los tramos 1 y 2 estarían ubicadas en la región de equilibrio (Figura 4.47). Tendrían mayor espesor en la capa de colmatación en cada ciclo (o en la capa residual ciclo a ciclo), por lo que

presentarían un menor desgaste en la capa activa, ya que el material acumulado actuaría como protección. El tramo 3, por el contrario, estaría ubicado en la región de no-equilibrio, con una capa de colmatación menor en cada ciclo (o residual ciclo a ciclo), por lo que estaría expuesto a una acción más agresiva de los agentes de limpieza y por eso presentaría un mayor desgaste en la capa activa.



(a) Aumento 10 kx

(b) Aumento 50 kx

Figura 4.51. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 3 de la membrana B.

La existencia de una capa residual en los tramos 1 y 2 de la membrana (Figuras 4.43 – 4.50) está de acuerdo con los datos hidrodinámicos (pérdida de flujo e incremento de la resistencia de la membrana). Esto indicaría que la mayor parte del área de la membrana se encuentra en las condiciones observadas para estos dos tramos. Así, durante el tiempo del ensayo (120 min), es muy posible que el frente de equilibrio atravesase casi la totalidad del canal de filtración, dejando una capa de material residual con características similares en su mayor extensión.

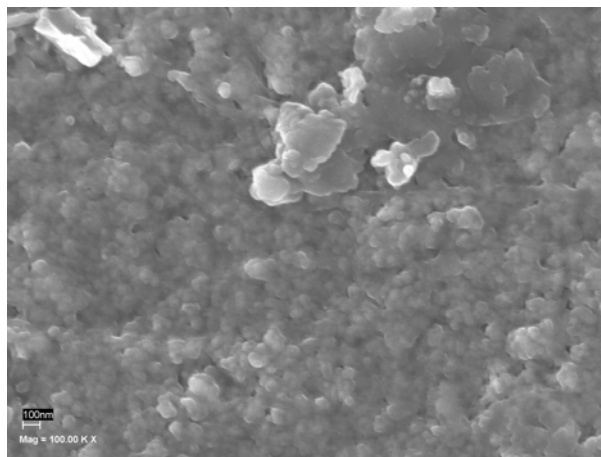
4.2.4. Membrana C. Limpieza química alcalina-ácida-oxidante.

4.2.4.1. Imágenes frontales.

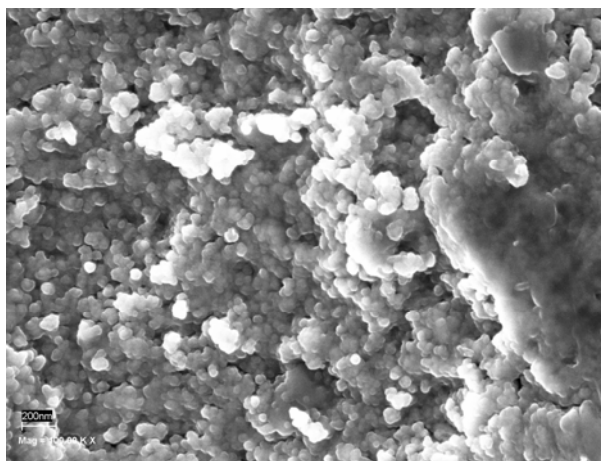
En la Figura 4.52 se presentan las micrografías de la superficie para los tres tramos de la membrana C. En el tramo 1 (Figura 4.52 a) se detecta una capa de material residual, que reduce la porosidad e incluso alcanza a formar láminas que cubren por completo los aglomerados de partículas de la capa activa. El tramo 2 (Figura 4.52 b) tiene un aspecto general muy diferente al del tramo 1. Presenta una superficie mucho más rugosa, aunque se pueden detectar aún la presencia de grandes placas de material en forma de láminas que cubren los aglomerados e incluso penetran por debajo del primer nivel de partículas. El tramo 3 (Figura 4.52 c) presenta una superficie aparentemente menos rugosa y porosa que el tramo 1 y 2. Se evidencia el posible taponamiento de poros y la presencia de material acumulado en la superficie. Se observa una capa continua de color oscuro, cubriendo la superficie.

4.2.4.2. Imágenes transversales.

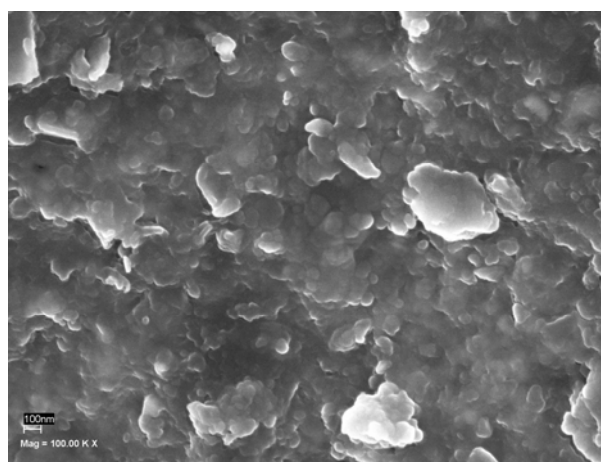
La Figura 4.53 corresponde a la micrografía de una sección transversal del tramo 1 de la membrana C. La primera capa tiene espesor de 4.73 μm , sin estratificación notoria, con cúmulos puntuales y formas arbóreas en su superficie. Parece que la porosidad de la capa activa se conserva y que la presencia de residuos es baja, aunque el tamaño de partícula de la capa activa parece ser menor que el de la capa activa de la membrana virgen. Esto podría ser consistente con la existencia de una delgada capa residual y con la presencia en el interior de los poros de restos de material.



(a) Tramo 1

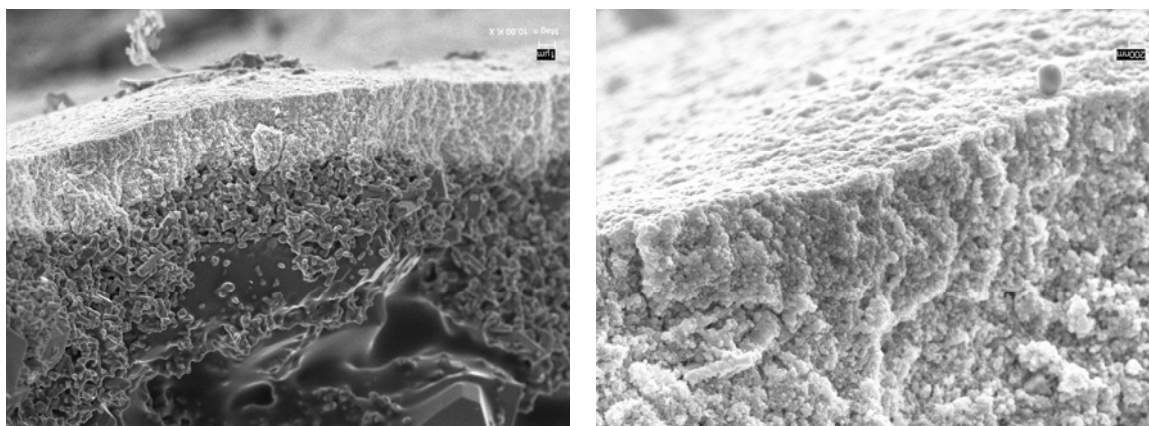


(b) Tramo 2



(c) Tramo 3

Figura 4.52. Micrografía FESEM. Imagen frontal de la membrana C. Aumento 100kx.



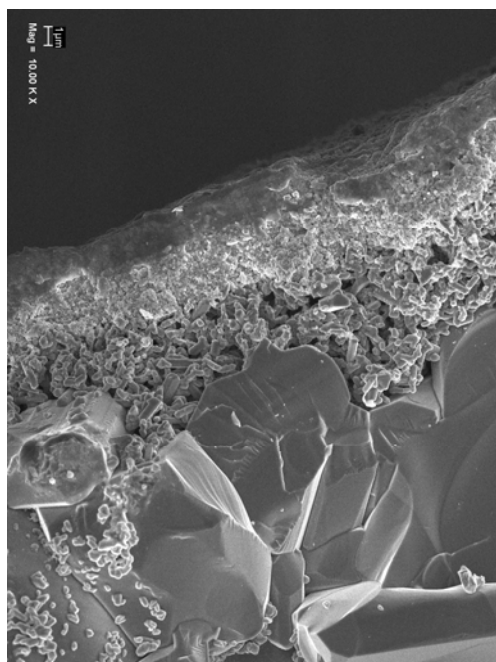
(a) Aumento 10 kx

(b) Aumento 50 kx

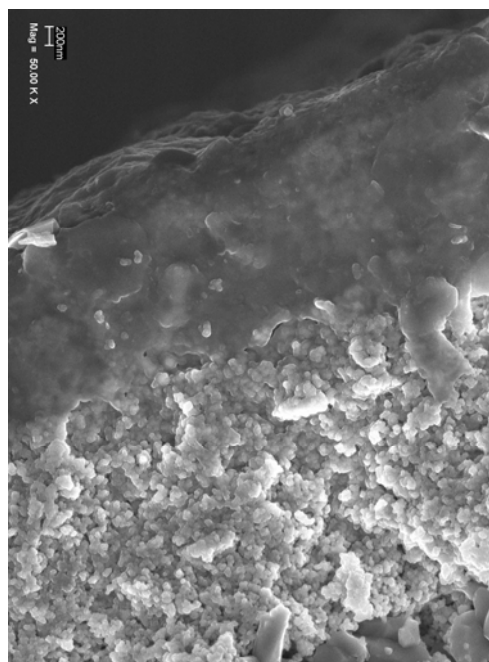
Figura 4.53. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 1 de la membrana C.

En la Figura 4.54 se muestra la micrografía de una sección transversal del tramo 2 de la membrana C. La capa activa parece estar impregnada en la parte superior por una capa residual que cubre la superficie y además penetra en los poros hasta una profundidad de $2.71 \mu\text{m}$, teniendo el conjunto un espesor total de $5.00 \mu\text{m}$. La capa residual tiene un color oscuro, translucido, con algunas partículas de color blanquizco y una textura compacta. En la micrografía de la Figura 4.54 b se aprecia que la capa activa parece no sufrir desgaste, y que además presenta una corona de residuo oscuro por encima de ella, que se transluce a través del material acumulado, con un espesor aproximado de $0.50 \mu\text{m}$. Asociando esta imagen con la de la Figura 4.52 b, en la que se observa una gran rugosidad superficial, se puede pensar, que a pesar de la penetración de material en la capa activa de la membrana, está conserva parte de su porosidad, lo que solo puede suceder si los poros han incrementado su tamaño.

La micrografía de una sección transversal del tramo 3 de la membrana C se presenta en la Figura 4.55. La primera capa tiene un espesor de $4.81 \mu\text{m}$, con cúmulos de material en la superficie, y no está estratificada. La Figura 4.55 b muestra la presencia de material en el interior de los poros (en una franja cerca al borde) y la posible existencia de una capa superficial muy delgada, con porosidad menor que en el resto de la capa activa. La existencia de esta capa residual vendría también sustentada por la imagen frontal (Figura 4.55 c) y por el mayor espesor de la última capa.

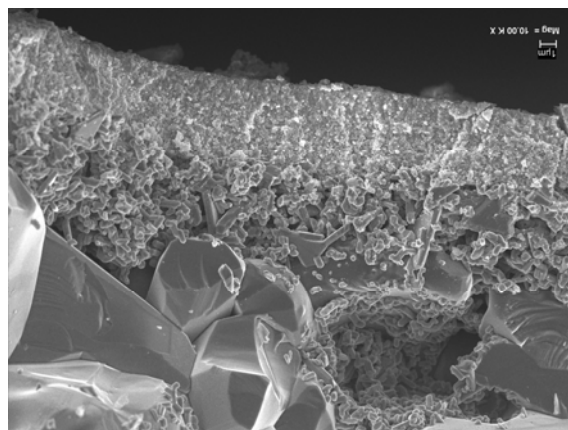


(a) Aumento 10 kx

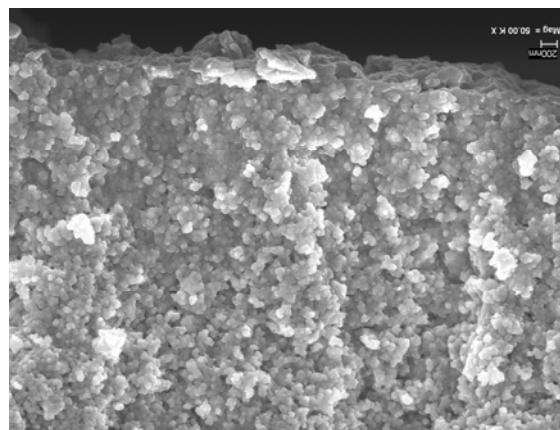


(b) Aumento 50 kx

Figura 4.54. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 2 de la membrana C..



(a) Aumento 10 kx



(b) Aumento 50 kx

Figura 4.55. Micrografía FESEM. Imagen transversal del tramo 3 de la membrana C.

En general, la diferencia en los tres tramos es análoga a la encontrada en la membrana A y B. En este caso se puede estar presentando un fenómeno similar, con un frente de equilibrio en cada ciclo, que daría lugar a diferencias en los tramos de la membrana a través de múltiples ciclos. Los tramos 1 y 2, por estar en la región de equilibrio (Figura

4.47), tendrían mayor espesor en la capa de colmatación en cada ciclo (o en la capa residual ciclo a ciclo). El tramo 3 por el contrario, estaría ubicado en la región de no-equilibrio, con una capa de colmatación menor en cada ciclo (o residual ciclo a ciclo).

El análisis de los tres tramos de esta membrana parecen poner de manifiesto que no hay un desgaste de la capa activa como ocurrió con la membrana B, a pesar de estar usando en este caso un agente de limpieza adicional, que debe ser manejado siempre con mucho cuidado (Cheryan, 1998; D'Souza y Mawson, 2005).

Al estudiar las Figuras 4.20 y 4.23, se observa que en los primeros ciclos las curvas presentan un cambio de tendencia brusco, la RM2 baja y los flujos de permeado (J_o y J_f) suben, como indicando que los poros de la membrana se estuvieran abriendo. En los siguientes ciclos la tendencia cambia, RM2 sube y los flujos bajan, como si los poros se rellenaran de nuevo con algún tipo de material. Estas tendencias se conservan así hasta llegar a un cierto nivel de estabilidad, posiblemente porque el material acumulado actúe como protector de la capa activa y evite la posterior erosión de los poros. Es decir, los poros se abrirían hasta un punto en el que permitirían la entrada de cierto tipo de material (ej. caseínas). Una vez este material entra, recubriría los poros y en los ciclos siguientes evitaría que estos sigan abriéndose y deteriorándose indefinidamente. El proceso global es en realidad el resultado de dos fenómenos contrarios, la erosión y el ensanchamiento de los poros por un lado y la deposición de material residual, por otro. En los primeros ciclos se impone la erosión, en los siguientes se impone la deposición y luego se alcanza el equilibrio. La mayor presencia de material residual en el tramo 2, se debe a que se encuentra en la zona que corresponde al frente de equilibrio en cada ciclo y por eso, ciclo a ciclo, se acumula más residuo en este tramo.

El comportamiento descrito para el tramo 2 de esta membrana es el más representativo de sus resultados hidrodinámicos (apartado 4.1.3), en los que se explicó la mayor tendencia a colmatación de la membrana, por efecto de la erosión en los poros, que a su vez luego permitía la entrada de proteínas que terminaba por detener la erosión de los poros. Por esto se puede pensar que la mayor parte de la membrana se encuentra en las condiciones del tramo 2, es decir igual que en las membranas A y B, el frente de equilibrio atraviesa casi todo el canal durante los ensayos de filtración.

4.2.5. Comparación del efecto de las limpiezas químicas ensayadas.

Al comparar los tramos 1 de cada membrana se detecta que estos tramos en todas las membranas presentan pocas modificaciones respecto de la membrana virgen. En general se observa la morfología típica de las partículas aglomeradas en la capa activa de la membrana. En cuanto al espesor total de la primera capa (activa más residual) respecto a la membrana virgen, no cambia mayormente en la membrana A (3.97 μm), en la B aumenta notoriamente (5.69 μm) y en la C aumenta levemente (4.73 μm). En todos los casos esta primera capa muestra estratificación. Además, en las membranas A y B se aprecia penetración de material residual en el interior de los poros, mientras que en la C no se ve con mucha claridad este fenómeno.

En el tramo 2, las diferencias con respecto a la membrana virgen son más evidentes. En todos los casos se forma una capa de material residual. El espesor de la capa residual en la membrana C es el mayor (2.71 μm), con una gran penetración en los poros de la capa activa, hasta una profundidad de 2.22 μm y una capa superficial de 0.50 μm . Seguidamente está la membrana A, con una capa residual de 1.84 μm y una pequeña penetración en los poros de la capa activa. Por último está la membrana B, con una capa residual de 1.71 μm y un aparente desgaste de la capa activa. Las membranas A y B presentan separación de la capa residual en algunos puntos de la capa activa.

En el tramo 3 las tres membranas muestran modificaciones de su superficie. En la membrana B se observa un drástico descenso del espesor de su capa activa (2.75 μm) e incremento del tamaño de sus poros. Las membranas A y C presentan acumulación de material con algo de taponamiento de poros. La membrana A ofrece acumulación de material en sus poros con una capa residual de 1.57 μm , mientras que la membrana C no muestra estratificación pero indica un leve incremento en el espesor global (4.81 μm), lo que sugiere la existencia de materia residual.

Por tanto, al comparar las tres membranas después de los 50 ciclos de filtración-limpieza, se observa que el efecto de la limpieza química ha sido diferente en todos los

casos. En general, al adicionar etapas de limpieza, la intensidad de ésta se incrementa, afectando tanto a la capa residual como al material de la capa activa.

Con la limpieza alcalina (membrana A) el desgaste de la capa activa es bajo, pero hay formación de capa residual externa a la capa activa y acumulación de material en los poros de la misma. El NaOH parece respetar la integridad del material de la membrana, pero permite la acumulación de material residual en su estructura.

La limpieza álcalis-ácido (membrana B) conlleva desgaste de la capa activa, formación de capa residual (aunque de menor grado que en la A) y muy poca acumulación de material en los poros. La adición de una etapa con HNO₃ tiene poco efecto en la eliminación de la capa residual, y a través de los 50 ciclos afecta negativamente al material de la membrana, ya que puede erosionar la capa activa.

Con la inclusión de NaOCl (membrana C), el desgaste del espesor de la capa activa disminuye y el espesor de la capa residual externa es menor que en el caso de las membranas A y B, pero hay una mayor penetración de material residual en el interior de los poros. La adición de una etapa de limpieza con NaOCl parece estimular el ingreso de material en los poros de la capa activa. Posiblemente en los primeros ciclos se produzca erosión de la membrana y por tanto un ensanchamiento de los poros, permitiendo el ingreso de proteínas de mayor tamaño (ej. caseínas), las cuales pudieran adherirse protegiendo la integridad de la capa activa.

4.3. ANÁLISIS DE POROSIMETRÍA POR DESPLAZAMIENTO LÍQUIDO-LÍQUIDO.

El uso de la Porosimetría por Desplazamiento Líquido - Líquido (LLDP) suministró información sobre las condiciones de los poros de las membranas al final de los 50 ciclos de filtración-limpieza y permitió su comparación con una membrana virgen.

Como se ha indicado en la Introducción, esta técnica se basa en el hecho de que la presión P que se debe aplicar a un líquido dado, para desplazar a otro líquido que está

impregnando un material poroso, está relacionada con la tensión interfacial (γ) entre los dos líquidos inmiscibles y con el radio de los poros, r (Calvo et al., 2004). Para desplazar el líquido impregnante del poro de radio r_i es necesario aplicar una presión P_i , según se definió en la ecuación (2.3):

$$P_i = \frac{2\gamma}{r_i}$$

A esta presión el flujo del líquido permeante que atraviesa el poro de radio r_i será J_i . De esta forma partiendo de datos experimentales flujo/presión, se puede obtener a través de la ecuación (2.3) y de la definición de permeabilidad ($L = J/P$), la distribución de permeabilidades, L en función del radio de poro, r .

A continuación se presentan las gráficas de J vs. P y L vs. r , obtenidas para una membrana virgen y para las tres membranas usadas después de 50 ciclos de filtración limpieza. El análisis porosimétrico se realizó en dos tramos de cada membrana (véase el apartado 3.4.3), por lo que para cada tramo se presentan los resultados obtenidos. Además, se realizaron repeticiones de los análisis de algunas de las muestras, obteniéndose resultados diferentes para la membrana nueva y las membranas usadas. Mientras que en la membrana virgen la reproducibilidad fue buena, en las membranas usadas se obtuvo muy baja reproducibilidad, posiblemente por compresión de la capa que controla el flujo durante el primer ensayo. A continuación se exponen los resultados obtenidos con cada membrana.

4.3.1. Membrana virgen.

De esta membrana se obtuvieron resultados de LLDP en dos tramos (1 y 2) y en el tramo 1 se hizo repetición del análisis para evaluar la reproducibilidad de los resultados durante un segundo ensayo de LLDP, sobre un mismo trozo de membrana. La buena reproducibilidad de los resultados de la membrana virgen, nos muestran que la capa que controla el flujo durante el ensayo, no se afecta significativamente con el procedimiento seguido durante el análisis LLDP. Teniendo en cuenta que lo más posible es que sea la

capa activa de la membrana, por ser la de menor tamaño de poro, podemos suponer que dicha capa activa no sufre modificaciones detectables en este tipo de ensayos.

La curva flujo – presión para los dos tramos de membrana virgen y para la repetición del tramo 1, se muestran en la Figura 4.56 (a, b y c). Los resultados ofrecen una buena reproducibilidad y las curvas tienen la forma típica de “S” que se obtiene en este tipo de ensayos (Kenneth *et al.*, 1995). Esta forma característica de la curva indica que no hay una excesiva dispersión en la distribución de tamaños de poro (Calvo *et al.*, 2004). El punto de inflexión esta asociado con el agrupamiento de los datos en torno a un cierto rango de valores, como se puede apreciar más adelante.

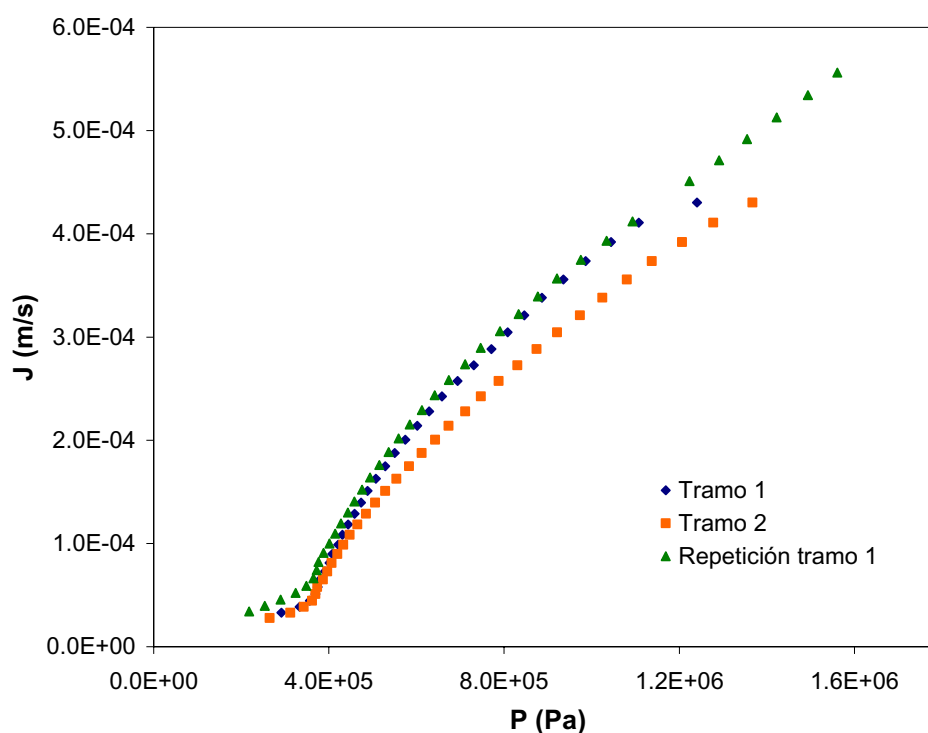


Figura 4.56. Curva flujo - presión para la membrana virgen.

El análisis de la curva flujo – presión, se realiza normalmente con un método gráfico que lleva a un histograma (McGuire *et al.*, 1995), la pendiente de la curva en cada punto define la permeabilidad y el máximo valor de esta corresponde a la permeabilidad asintótica, que es la permeabilidad cuando todos los poros de la membrana están abiertos, es decir la máxima permeabilidad de la membrana. La curva flujo - presión debe tener forma lineal por encima del punto de permeabilidad asintótica. De no ser así

se asociaría con una posible compresión de la capa que define las características porosimétricas. Como se observa en la Figura 4.56 las curvas flujo – presión se ajustan bastante bien a una recta en el último tramo (a altas presiones), lo que se corresponde con la baja compresibilidad de las membranas cerámicas, gracias a su alta resistencia a la presión (Scout y Hughes, 1996).

En la Figura 4.57 (a y b) se presentan las distribuciones del tamaño de poro frente a la permeabilidad, para los dos tramos de membrana evaluados. Esta Figura muestra la contribución porcentual de cada radio de poro a la permeabilidad total. Los valores del radio medio de poro, r_m , (basado en permeabilidad) y permeabilidad asintótica, $L_{asintótica}$, para cada tramo, se presentan en la Tabla 4.4. Obsérvese la mayor dispersión de tamaños de poro, para valores inferiores al valor del radio medio de poro (Figura 4.57).

Tabla 4.4. Características porosimétricas de la membrana virgen.

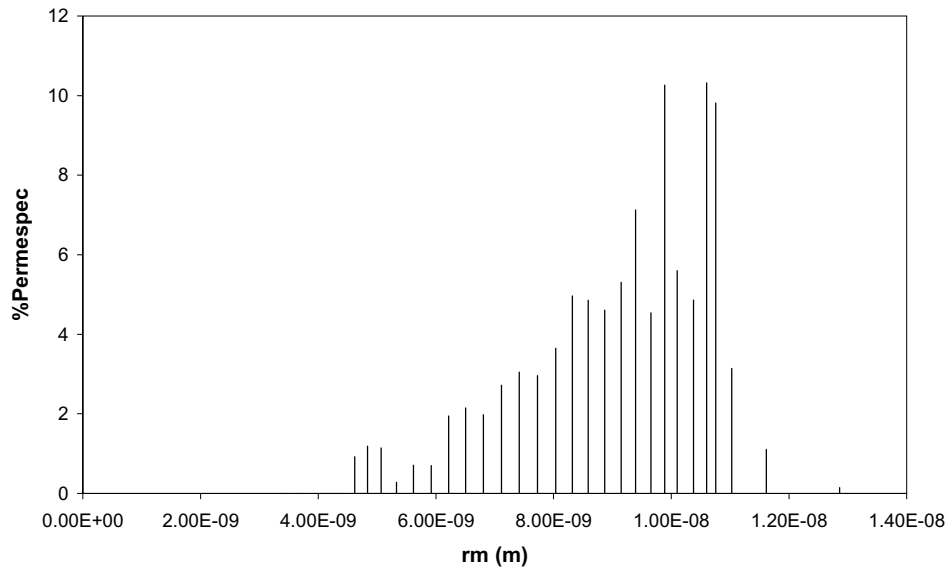
Tramo	r_m , m	$L_{asintótica}$, m/(Pa·s)
1	9.45×10^{-9}	3.88×10^{-10}
2	9.29×10^{-9}	3.82×10^{-10}
Rept. 1	9.39×10^{-9}	3.31×10^{-10}

El análisis de los resultados de la Tabla 4.4 pone de manifiesto la homogeneidad de los tramos desde el punto de vista de la permeabilidad asintótica y el radio medio de poro

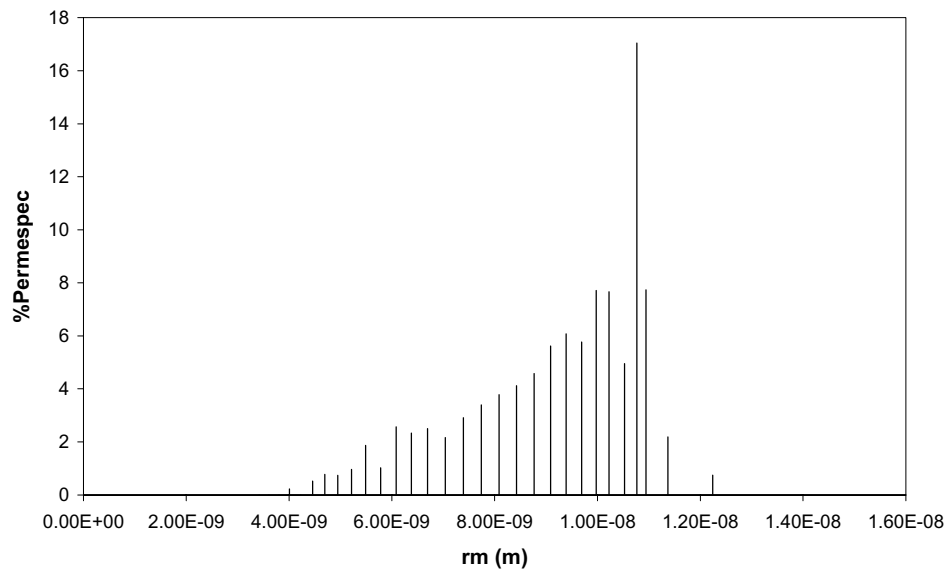
Para hacer el análisis de la Figura 4.57, se dividió el rango de r_m en intervalos y se determinó el porcentaje de permeabilidad correspondiente a cada intervalo. En la Tabla 4.5 se presentan los intervalos de r_m seleccionados y los valores de % de permeabilidad asociados a cada intervalo.

Tabla 4.5. Permeabilidad por intervalos de r_m para la membrana virgen.

Intervalo de r_m (m)		Permeabilidad (%)	
Tramo 1	Tramo 2	Tramo 1	Tramo 2
4,452E-09 - 6,9984E-09	4,6204E-09 - 6,219E-09	8,55	4,93
6,9984E-09 - 9,5049E-09	6,219E-09 - 8,0372E-09	34,66	14,79
9,5049E-09 - 1,1913E-08	8,0372E-09 - 9,654E-09	55,32	30,50
1,1913E-08 - 1,4795E-08	9,654E-09 - 1,1028E-08	1,41	45,39
1,4795E-08 - 1,7065E-08	1,1028 E-08- 1,286 E-08	0,06	4,39



(a) tramo 1



(b) tramo 2

Figura 4.57. Distribuciones de tamaño de poro contra permeabilidad para la membrana virgen.

Como puede observarse, los dos tramos de membrana tienen la mayor permeabilidad en poros con tamaño entre 9.5×10^{-9} y 1.1×10^{-8} , con aportes cercanos al 50 % de permeabilidad. Estos tamaños de poro, aunque no son los mayores deben ser los que están en mayor número en la membrana, para hacer un aporte tan considerable a la permeabilidad. Además son los más representativos y por eso su proximidad con el r_m que se obtuvo. Los resultados de la Tabla 4.5 muestran además la similitud de la distribución de los poros en cada tramo, lo que indica que hay cierta homogeneidad en los dos tramos de membrana, algo lógico porque la membrana está completamente nueva.

4.3.2. Membrana A. Limpieza química alcalina.

De esta membrana se obtuvieron resultados de LLDP en dos tramos (1 y 2). Del tramo 1, se realizó un segundo ensayo LLDP, para evaluar el efecto de la repetición del análisis. En la Figura 4.58 (a, b y c) se muestran las curvas flujo – presión para los dos tramos de membrana A y para la repetición.

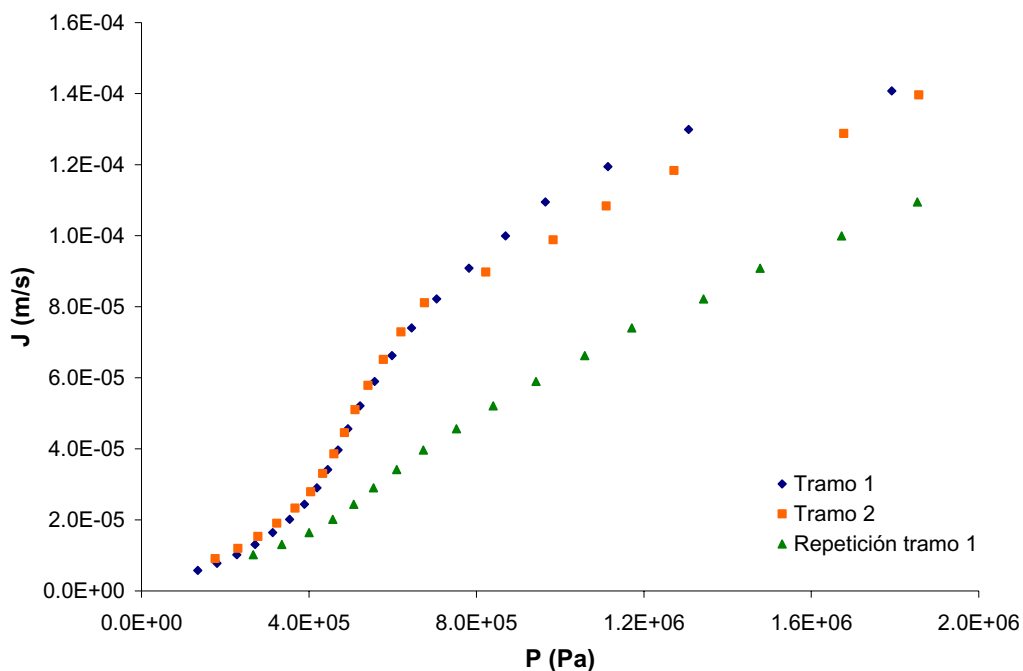


Figura 4.58. Curva flujo presión para la membrana A.

Las curvas del tramo 1 y 2 (primer análisis) tienen la forma típica de “S”, indicando que no hay una excesiva dispersión en la distribución de tamaños de poro (Calvo *et al.*, 2004). Se observa un punto de inflexión, el cual se asocia con el agrupamiento de los datos en torno a un cierto rango de valores. Ambas curvas presentan un descenso de la pendiente por encima del punto de permeabilidad asintótica, lo que se asocia con la compresión de la capa que define las características porosimétricas. Este comportamiento da la idea de que la capa que define la permeabilidad en esta membrana no es la capa activa, que posee baja compresibilidad (Scout y Hughes, 1996), sino la capa de material residual que se encuentra cubriendo la capa activa, como se observa en las micrografías (Figura 4.46). Esta capa al estar compuesta básicamente por proteínas y sales (Bartlett *et al.*, 1995; Blanpain-Avet *et al.*, 2004), puede tener alta compresibilidad.

Al analizar la curva de la repetición del análisis del tramo 1 (Figura 4.59), se observa que no hay caída notoria de la permeabilidad en los últimos puntos, como se observaba en el primer ensayo realizado a este tramo de membrana. Esto refleja un cambio en la estructura de la capa que controla la permeabilidad de esta membrana. Indicando que una vez compactada la capa en el primer ensayo, la modificación que sufre durante el segundo no es tan significativa, haciendo parecer que la capa no es compresible. Estos resultados confirman que la capa que controla la permeabilidad en esta membrana, es la capa de material residual que posee un mayor grado de compresibilidad que la capa activa de la membrana.

A partir de los datos flujo – presión se calculan los valores de permeabilidad para diferentes tamaños de poro y se determina la permeabilidad asintótica, la cual se consigna en la Tabla 4.6. En la Figura 4.59 (a y b) se presentan las distribuciones del tamaño de poro en función de la permeabilidad. Los valores del radio medio de poro (basado en permeabilidad) para cada tramo, se presentan también en la Tabla 4.6. Obsérvese la mayor dispersión de tamaños de poro, para valores superiores al valor del radio medio, posiblemente porque los poros de menor tamaño, no se recuperan con el protocolo de limpieza aplicado a esta membrana, puesto que después de una limpieza alcalina los depósitos de material residual que permanecen en la membrana son

básicamente sales (Bartlett *et al.*, 1995), las cuales pueden llegar a taponar completamente los poros de menor tamaño.

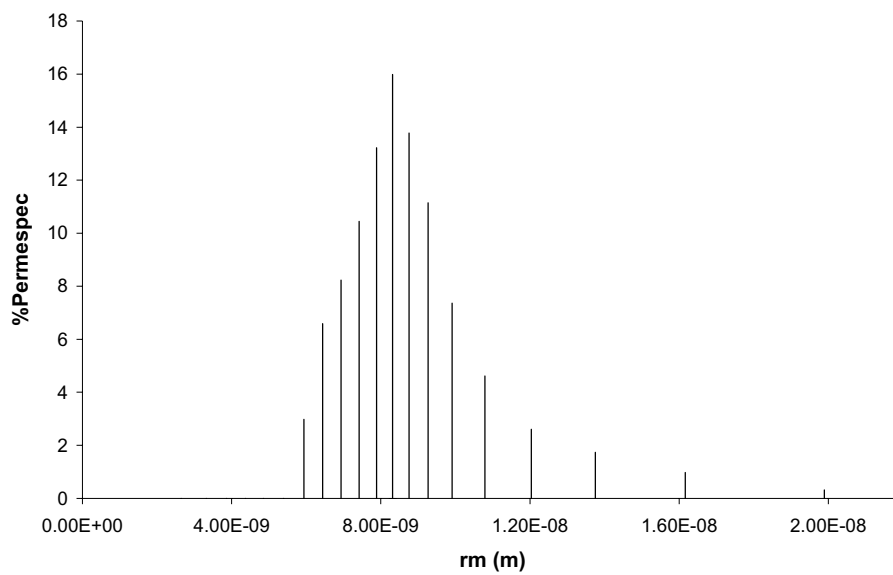
Esta membrana presenta un radio medio de poro (basado en permeabilidad) menor que la membrana virgen, al igual que la permeabilidad asintótica. La amplia diferencia en los valores de permeabilidad asintótica con respecto a la membrana virgen, indican que los poros de la membrana A, no solo son más pequeños que los de la virgen, sino que su cantidad es considerablemente inferior. Lo que indica que el protocolo de limpieza aplicado, permite la presencia de material residual de manera significativa en la membrana, concordando con lo observado a partir de los resultados hidrodinámicos.

Tabla 4.6. Características porosimétricas de la membrana sometida a la limpieza con álcalis (A).

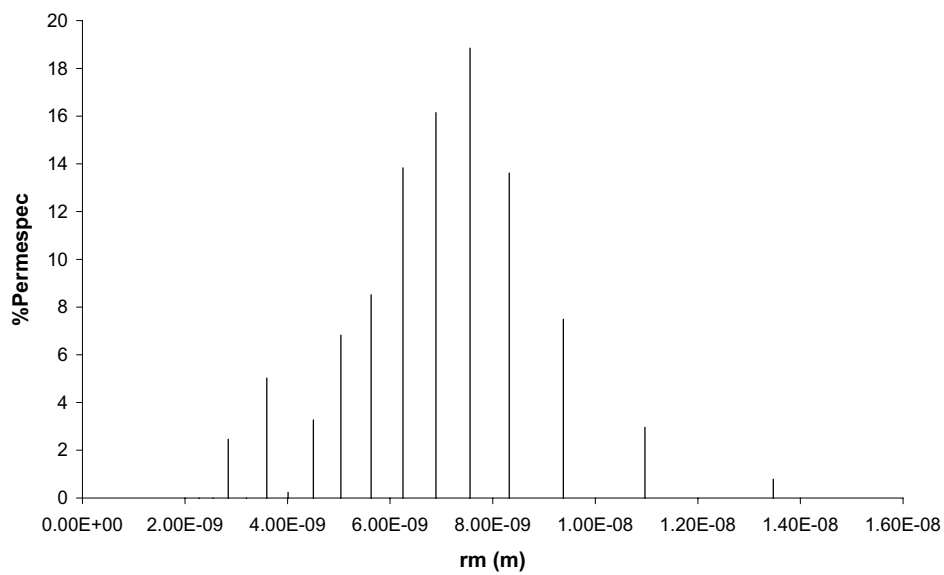
Tramo	r_m , m	L asintótica, m/(Pa·s)
1	8.61×10^{-9}	1.17×10^{-10}
2	8.36×10^{-9}	1.20×10^{-10}
1 rept.	6.97×10^{-9}	0.63×10^{-10}

En la Tabla 4.6 (tercera fila) se presentan los datos porosimétricos obtenidos de repetir el análisis LLDP del tramo 1 de la membrana A. Como se puede ver, la mayoría de las características tienen valores inferiores a los obtenidos en el primer análisis LLDP de los dos tramos. Esto refuerza la idea de que la capa que define la permeabilidad ha sufrido una modificación durante el primer análisis y eso ha afectado los resultados del segundo. En efecto, la capa de material residual, de ser compresible, puede sufrir una reducción de su espesor por efecto de la alta presión aplicada en las últimas etapas del primer ensayo. Esto provoca que al someterla al segundo ensayo, se obtenga como resultado unas características porosimétricas que no son representativas del estado de la membrana al final de los 50 ciclos de filtración – limpieza. Por lo que estos resultados no son útiles para evaluar el estado de la membrana A en ese punto, pero si para demostrar que la capa que controla la permeabilidad de esta membrana es una capa compresible, es decir la capa de material residual.

La división del rango de r_m en intervalos y sus respectivos % de permeabilidad entregó los resultados que se recogen en la Tabla 4.7.



(a) tramo 1



(b) tramo 2

Figura 4.59. Distribuciones de tamaño de poro contra permeabilidad para la membrana A.

Tabla 4.7. Permeabilidad por intervalos de r_m para la membrana de limpieza con álcalis (A).

Intervalo de r_m (m)		Permeabilidad (%)	
Tramo 1	Tramo 2	Tramo 1	Tramo 2
5,9358E-09 - 9,9138E-09	6,1856E-09 - 8,9716E-09	82,37	68,53
9,9138E-09 - 1,3752E-08	8,9716E-09 - 1,1642E-08	14,59	26,31
1,3752E-08 - 1,6161E-08	1,1642E-08 - 1,3391E-08	1,74	2,56
1,6161E-08 - 1,9891E-08	1,3391E-08 - 1,5887E-08	0,97	1,67
1,9891E-08 - 2,5999E-08	1,5887E-08 - 2,0064E-08	0,33	0,93

Obsérvese que el mayor aporte a la permeabilidad lo presentan los poros con menor tamaño en todo el rango, los cuales tienen r_m entre 6×10^{-9} y 9×10^{-9} m, estos además de ser los que están en mayor número, representan un tope en tamaño, por debajo del cual existe una dificultad para recuperar la permeabilidad con la limpieza y por eso no se observa flujo para poros con tamaños inferiores, a pesar de que en la membrana virgen existían poros con radio inferior a este rango. Se denota cierta homogeneidad en los dos tramos de membrana con base en las permeabilidades que corresponden a cada uno de los intervalos de r_m . Esta homogeneidad induce a pensar que los dos tramos usados para el análisis porosimétrico, pueden haber alcanzado la región de equilibrio a la que se hace alusión en el apartado 4.2.2.2. en el que se analizan los resultados de la microscopia FESEM para esta membrana.

4.3.3. Membrana B. Limpieza química alcalina-ácida.

Se realizaron análisis de LLDP en dos tramos (1 y 2), de los cuales se obtuvieron los resultados flujo – presión que se muestran en la Figura 4.60 (a y b). Igual que para las membranas ya mencionadas, se observó la forma típica de “S” en las dos curvas, mostrando la poca dispersión en la distribución de tamaños de poro. También se tiene agrupamiento de los datos en torno a un cierto rango de valores, lo que se denota por el punto de inflexión.

La curva flujo - presión presenta un cierto descenso de la pendiente por encima del punto de permeabilidad asintótica, un poco menor que en el caso de la membrana A, lo que indica que la capa que controla la permeabilidad es menos compresible en este caso. Puede ser porque tiene menor espesor, correspondiéndose con lo observado en las

micrografías FESEM (Figura 4.45 y Figura 4.50) o por que cambia su morfología y adquiere mayor resistencia mecánica (Blanpain – Avet *et al.*, 2004). De todas formas, según estos datos la capa que define la permeabilidad de la membrana es la capa de material residual, la cual se encuentra cubriendo la capa activa, como se observa en las micrografías (Figura 4.50).

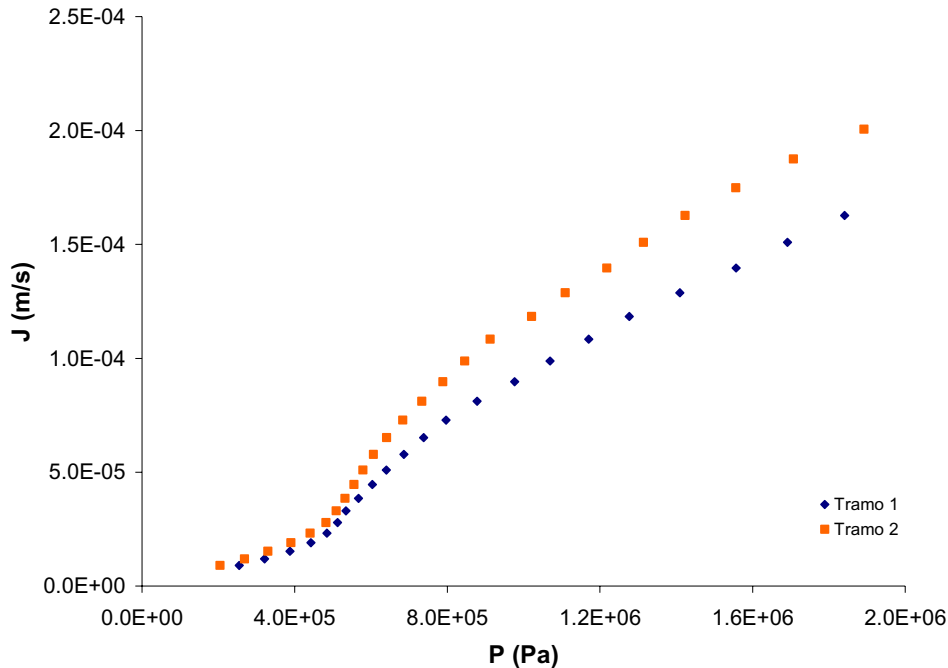
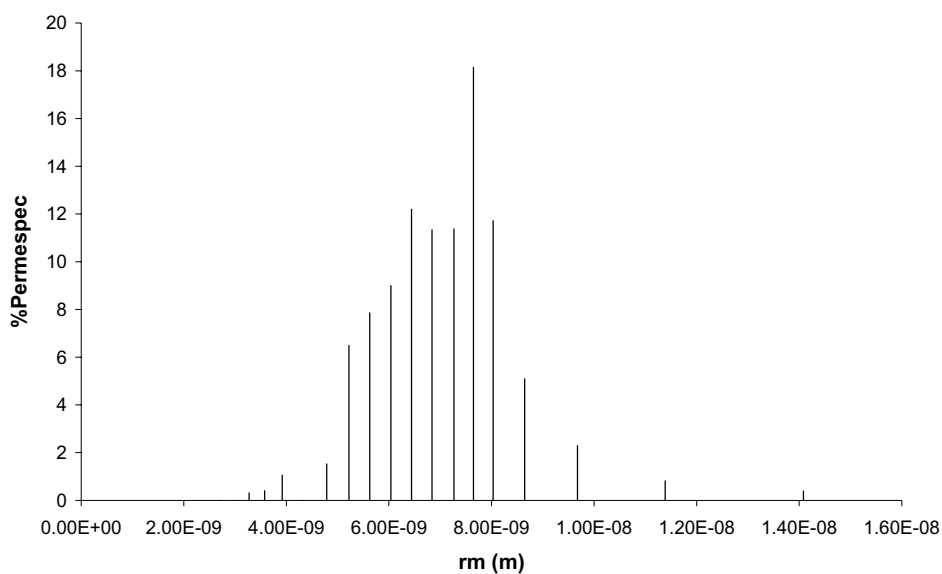


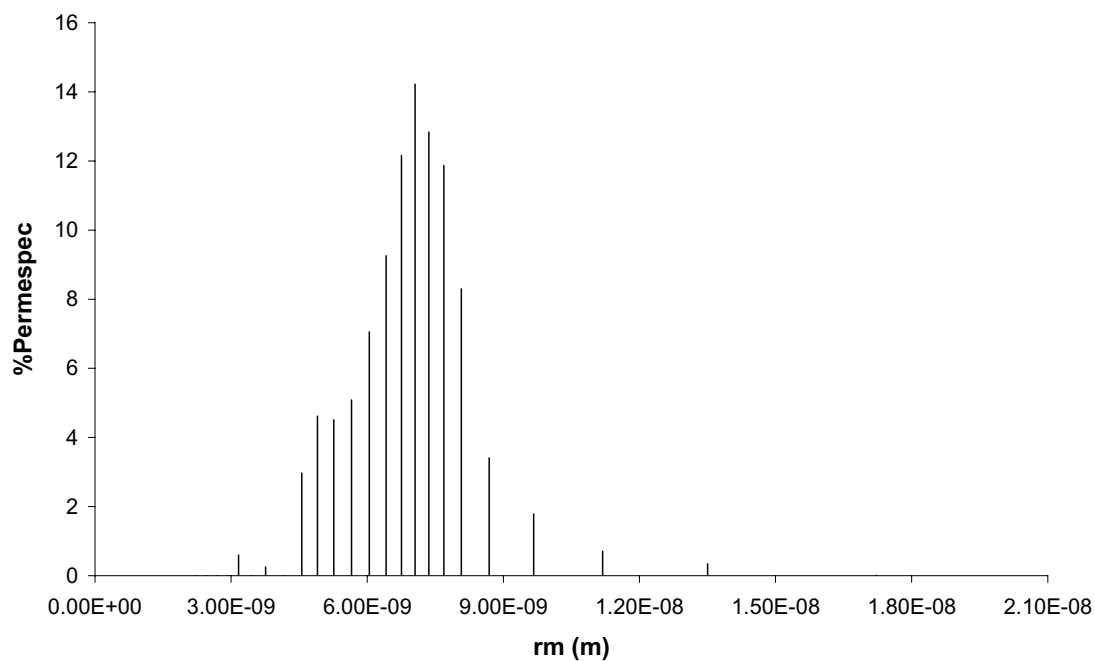
Figura 4.60. Curva flujo presión para la membrana B.

A partir de los datos flujo – presión se calculan los valores de permeabilidad para diferentes tamaños de poro y se determina la permeabilidad asintótica, la cual se consigna en la Tabla 4.8. En la Figura 4.61 (a y b) se presentan las distribuciones del tamaño de poro frente a la permeabilidad, para los tramos 1 y 2 de la membrana B.

Obsérvese en la Figura 4.61, que se tiene la presencia de poros de tamaño pequeño, al igual que poros de mayor tamaño, respecto al radio medio de poro, lo que indica que el protocolo de limpieza utilizado tiene un efecto favorable en la recuperación de los poros de todos los tamaños. Posiblemente por que los poros de menor tamaño son obstruidos por sales principalmente, las cuales tienden a ser retiradas por acción del HNO_3 (Daufin *et al.*, 1991), mientras que los de mayor tamaño obstruidos por proteínas y sales, se pueden recuperar por la acción combinada de NaOH y HNO_3 (Bartlett *et al.*, 1995).



(a) tramo 1



(b) tramo 2

Figura 4.61. Distribuciones de tamaño de poro contra permeabilidad para la membrana B.

Los valores del radio medio de poro (basado en permeabilidad) y la permeabilidad asintótica para cada tramo, se presentan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Características porosimétricas de la membrana con limpieza álcalis – ácido (B).

Tramo	r_m , m	L asintótica, m/(Pa·s)
1	6.98×10^{-9}	0.93×10^{-10}
2	6.90×10^{-9}	1.19×10^{-10}

Esta membrana tiene sus características porosimétricas en valores menores que la membrana virgen, lo que significa que con el protocolo de limpieza aplicado, no se recupera completamente la membrana. Resultados concordantes con los hidrodinámicos obtenidos para esta misma membrana. Al igual que en el caso de la membrana A, el número de poros debe ser menor que en la membrana virgen, por sus diferencias en permeabilidad asintótica. Por otro lado, su radio de poro medio es menor que el de la membrana A, mientras que su permeabilidad asintótica tiene valores similares. Estos dos datos determinan que la membrana tendría que tener mayor número de poros y mayor porosidad que la membrana A. Con tales resultados se aprecia que la adición de una etapa de limpieza con HNO_3 , mejora la remoción de material acumulado en la membrana, sin lograr recuperarla completamente.

En la Tabla 4.9. se presentan diferentes intervalos de r_m y sus respectivos % de permeabilidad.

Tabla 4.9. Permeabilidad por intervalos de r_m para la membrana con limpieza álcalis – ácido (B).

Intervalo de r_m (m)		Permeabilidad (%)	
Tramo 1	Tramo 2	Tramo 1	Tramo 2
3,2752E-09 - 5,221E-09	3,1642E-09 - 6,0473E-09	3,30	18,04
5,221E-09 - 7,2679E-09	6,0473E-09 - 8,6901E-09	46,87	75,69
7,2679E-09 - 9,6784E-09	8,6901E-09 - 1,1187E-08	46,33	5,20
9,6784E-09 - 1,1388E-08	1,1187E-08 - 1,3502E-08	2,29	0,71
1,1388E-08 - 1,4085E-08	1,3502E-08 - 1,7223E-08	1,21	0,35

En este caso los dos tramos de membrana no son tan homogéneos como en los dos casos anteriores, en el tramo 1 el mayor aporte a la permeabilidad se obtiene en un intervalo más amplio que en el tramo 2. Mientras el tramo 1 tiene el 93 % de la permeabilidad en poros con r_m entre 5.2×10^{-9} y 9.7×10^{-9} m, el tramo 2 posee el 75.7 % entre 6.0×10^{-9} y 8.7×10^{-9} m. Estas pequeñas diferencias podrían asociarse a la presencia de un frente de equilibrio, como se mencionó en el apartado 4.2.3. El tramo 1

de porosimetría en la región de equilibrio y el 2 en la de no equilibrio (por lo menos parcialmente).

En el tramo 2, se tiene un buen aporte a la permeabilidad (18%) por poros que tienen tamaños relativamente pequeños, tal vez porque la limpieza elimina partículas de tamaño pequeño (tipo sales), que pueden ser retiradas por el HNO_3 (Daufin *et al.*, 1991).

4.3.4. Membrana C. Limpieza química alcalina-ácida-oxidante.

De esta membrana se obtuvieron resultados de LLDP en dos tramos (1 y 2), los cuales se resumen en la Figura 4.62.

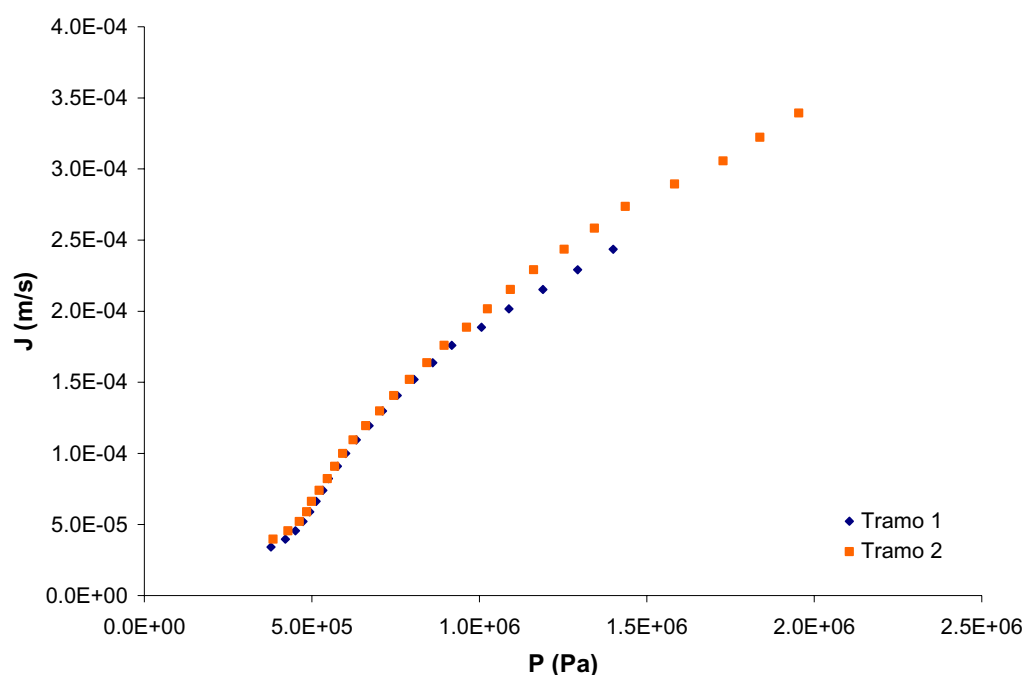


Figura 4.62. Curva flujo presión para la membrana C.

Las curvas flujo – presión siguen mostrando poca dispersión en la distribución de tamaños de poro, además del agrupamiento de los datos en torno a un cierto rango de valores. También se detecta un cierto descenso de la pendiente por encima del punto de permeabilidad asintótica, menor que en el caso de la membrana A y la B, lo que indica

que la capa que controla la permeabilidad es mucho menos compresible en este caso. Al observar las micrografías FESEM (Figura 4.54) se observa que efectivamente, la capa de material residual ha penetrado casi totalmente en la capa activa de la membrana, por lo que se hace menos compresible.

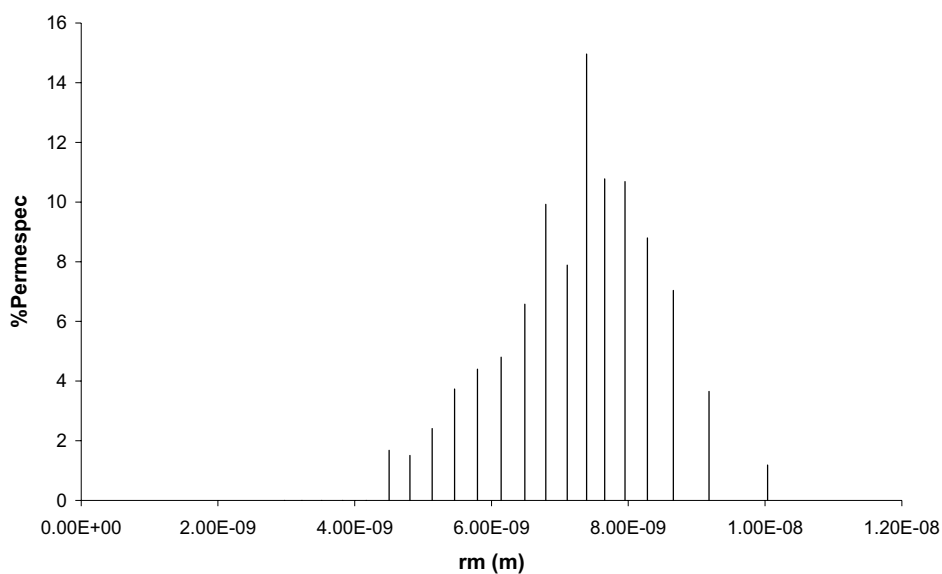
A partir de los datos flujo – presión se calculan los valores de permeabilidad en función del tamaño de poro y se determina la permeabilidad asintótica, la cual se consigna en la Tabla 4.10. En la Figura 4.63 (a y b) se presentan las distribuciones del tamaño de poro contra la permeabilidad. Obsérvese que al igual que en la membrana B, se tiene una buena distribución de tamaños de poro por encima y por debajo del radio medio obtenido. Esto podría interpretarse como que el protocolo de limpieza utilizado tiene un efecto favorable en la recuperación de los poros de todos los tamaños, evidenciando la complementariedad entre el NaOH, el HNO₃ y el NaOCl (Daufin *et al.*, 1991; Bartlett *et al.*, 1995).

Los valores del radio medio de poro (basado en permeabilidad) y permeabilidad asintótica para cada tramo, se presentan en la Tabla 4.10.

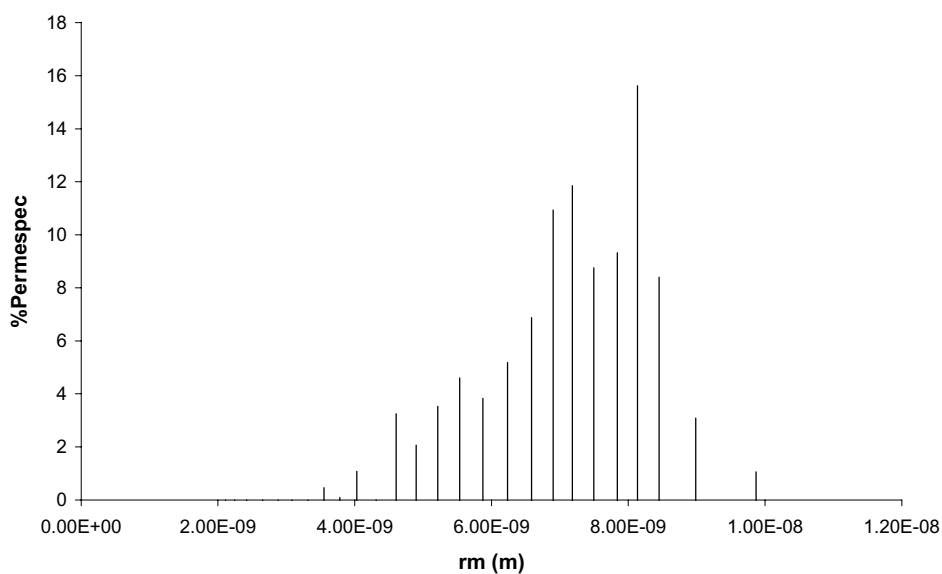
Tabla 4.10. Características porosimétricas de la membrana sometida a la limpieza con álcalis – ácido – desinfectante (C).

Tramo	r_m, m	L asintótica, m/(Pa·s)
1	7.25×10^{-9}	1.92×10^{-10}
2	7.14×10^{-9}	1.97×10^{-10}

Los resultados de r_m y $L_{asintótica}$ indican que el protocolo de limpieza aplicado, no recupera completamente la membrana, por lo que esta membrana tiene sus características porosimétricas con valores inferiores a los de la membrana virgen. Las diferencias en la permeabilidad asintótica con la membrana virgen, muestran que los poros además de ser más pequeños se encuentran en menor cantidad. Estos resultados se corresponden con los obtenidos en el estudio hidrodinámico, en los que se describió la presencia de una capa residual. La comparación de esta membrana con las otras dos usadas en ciclos de filtración – limpieza, se realiza en el apartado siguiente.



(a) tramo 1



(b) tramo 2

Figura 4.63. Distribuciones de tamaño de poro contra permeabilidad para la membrana C.

La división del rango de r_m en intervalos y sus respectivos % de permeabilidad se recogen en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Permeabilidad por intervalos de r_m para la membrana sometida a la limpieza con álcalis – ácido – desinfectante (C).

Intervalo de r_m (m)		Permeabilidad (%)	
Tramo 1	Tramo 2	Tramo 1	Tramo 2
4,5035E-09 - 5,4623E-09	3,5516E-09 - 4,899E-09	5,59	4,89
5,4623E-09 - 6,4862E-09	4,899E-09 - 6,2359E-09	12,93	14,03
6,4862E-09 - 7,6548E-09	6,2359E-09 - 7,4952E-09	39,35	34,84
7,6548E-09 - 8,6598E-09	7,4952E-09 - 8,987E-09	30,26	42,09
8,6598E-09 - 1,0038E-08	8,987E-09 - 9,8698E-09	11,87	4,15

En la Tabla 4.11 se aprecia homogeneidad en los dos tramos de membrana y una amplia participación en permeabilidad, en cuanto a tamaños de poro se refiere. Mientras los menores porcentajes de permeabilidad están alrededor del 4 %, los mayores no superan el 40 %, lo que indica que la acción de los agentes de limpieza usados, logran recuperar poros de un amplio rango de tamaños. En ambos tramos los intervalos con mayor aporte a la permeabilidad son muy similares, entre 6.2×10^{-9} y 9×10^{-9} m, pero por fuera de este rango también se tienen aportes significativos, con un comportamiento parecido al observado para la membrana virgen.

4.3.5. Comparación del efecto de las limpiezas químicas ensayadas.

Al comparar con base en los resultados de LLDP la membrana virgen con las tres membranas usadas en los ciclos de filtración – limpieza, se observa lo siguiente:

- ✓ Ninguna de las membranas usadas en los 50 ciclos recupera el radio de poro ni la permeabilidad que tenía la membrana virgen, lo que indica que los poros además de estar más obstruidos, también se reducen en número por el uso en la filtración de leche.
- ✓ Los radios de poro de la membrana A, son mayores que los de la B y la permeabilidad asintótica de A es similar a la de B. Lo que significa que la membrana A debe tener menor número de poros y menor porosidad que la B.
- ✓ De igual manera, los radios de poro de la membrana A son mayores que los de C, pero sus permeabilidades asintóticas son considerablemente menores, lo que lleva a

concluir que la porosidad y el número de poros de A, debe ser significativamente inferiores que los de C.

- ✓ El radio de poro de la membrana C es similar al de la membrana B, pero la C, tiene mayor permeabilidad asintótica. Es decir, debe tener mayor número de poros y mayor porosidad que la B.
- ✓ Al pasar de la membrana A, a la B y luego a la C, se observa que las etapas de limpieza adicionales (ácido y desinfectante) promueven la aparición de poros de menor tamaño.
- ✓ De igual forma, mientras en la membrana A, los poros de mayor aporte a la permeabilidad están en el extremo inferior del rango de r_m , en la C están hacia el centro, asemejándose a la distribución que se tenía en la membrana virgen.
- ✓ Es notorio que en las tres membranas usadas, los intervalos de r_m que más aportan a la permeabilidad están entre 6×10^{-9} y 9×10^{-9} m. Mientras que para la membrana virgen están entre $9,5 \times 10^{-9}$ y $1,1 \times 10^{-8}$ m, lo cual denota la reducción en el radio de poro sufrido por las membranas en el transcurso de los 50 ciclos de filtración limpieza.
- ✓ Entre las membranas usadas, la de mayor porosidad y mayor número de poros es la membrana C, seguida por la B y en última posición la A. Esto concuerda perfectamente con la conclusión obtenida de los datos hidrodinámicos respecto al valor de la resistencia residual (Figura 4.37).
- ✓ En general se aprecia que la adición de una etapa de limpieza, mejora la remoción de material residual en la membrana, porque incrementa el valor de todas las características porosimétricas después de los 50 ciclos de filtración limpieza, pero no logra restaurarla completamente y por eso no se alcanzan los valores que se tienen para la membrana virgen.

4.4. DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA.

A partir de los resultados fluidodinámicos y de la información obtenida por FESEM y LLDP, se esquematiza la fenomenología que podría gobernar el desempeño de la membrana durante los diferentes ciclos de filtración/limpieza.

4.4.1. Membrana A. Limpieza alcalina.

Los fenómenos que se desarrollan durante los 50 ciclos de filtración de leche y limpieza alcalina, se pueden esquematizar como se presenta a continuación. En la Figura 4.64 se propone un esquema de lo que ocurre durante el primer ciclo de filtración- limpieza. Inicialmente se tiene la membrana completamente limpia (Figura 4.64 a); una vez iniciada la filtración se desarrolla una capa de colmatación por acumulación de proteínas y sales fundamentalmente (Figura 4.64 b). Al aplicar la etapa de limpieza (NaOH), se obtiene una recuperación de la membrana por eliminación de la gran mayoría de la proteína depositada, aunque la mayoría de las sales no se retiran quedando algunas partículas residuales en la superficie de la membrana (Figura 4.64 c), lo cual hace que la resistencia de la membrana se incremente, es decir la resistencia inicial (RM1) para el siguiente ciclo tendrá un valor más alto, con lo que el flujo de permeado inicial en el siguiente ciclo, tendrá un valor un poco más bajo. Pero puede ser que la transmisión se vea algo favorecida al haber menos interacciones atractivas entre la membrana y las proteínas que circulan por su interior, porque estas partículas residuales pueden estar ocupando sitios de interacción electrostática.

Al avanzar el número de ciclos, la acumulación de material hará que la superficie de la membrana antes de la filtración en cada ciclo, tenga un comportamiento como el que se propone en la Figura 4.65. El residuo acumulado, va creciendo con el consiguiente incremento en RM1 y el descenso en J0 (Figura 4.65 a y b).

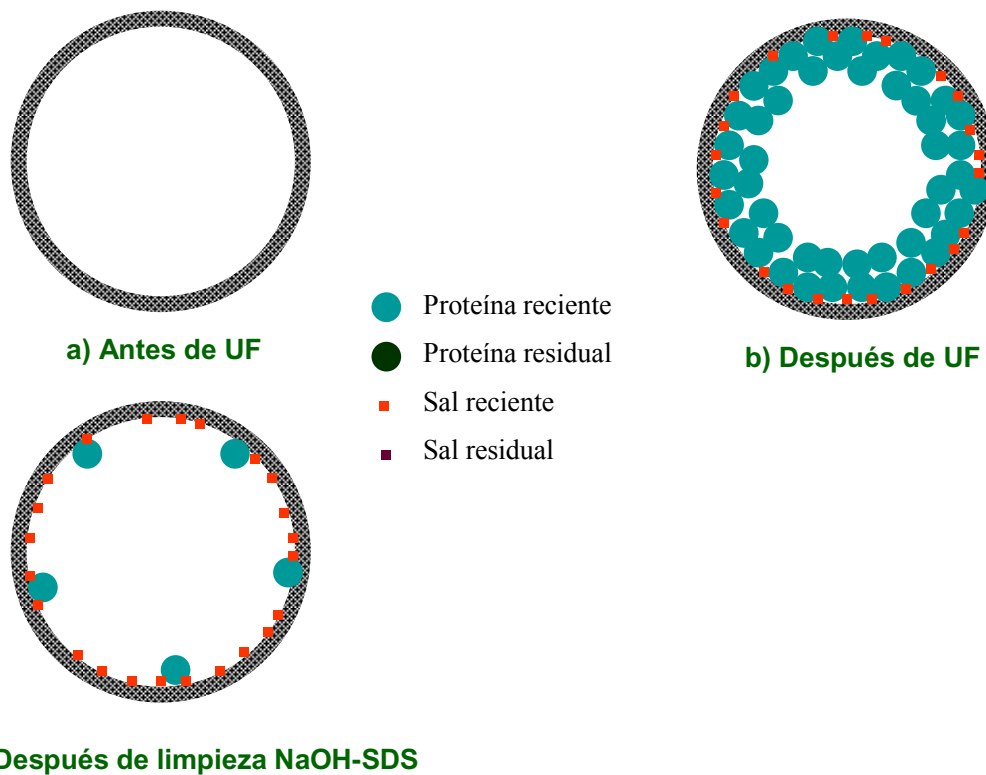


Figura 4.64. Secuencia de fenómenos que se desarrollan en el primer ciclo de filtración-limpieza, para la membrana A.

Esta acumulación de material llegará a un cierto estado en el que los puntos de interacción más fuerte en la membrana, estarán completamente ocupados y la capa residual crecerá en menor medida ciclo a ciclo, porque las proteínas adicionales que se adhieran, lo hacen de forma leve y pueden ser retiradas en su mayoría por el NaOH que se aplique en ese mismo ciclo (Figuras 4.65 b y c). A partir de este punto, la membrana tendrá ciclo a ciclo, recuperaciones cercanas al 100 %, porque la capa residual permanecerá en un punto muy estable aumentando solo por adición de sales (Figuras 4.65 c y d), con lo que la RM1 no sigue creciendo y el J0 no sigue descendiendo.

La Figura 4.66 esquematiza lo que ocurriría en la superficie de la membrana después de cada ciclo de filtración. La colmatación de la membrana irá creciendo poco a poco a medida que transcurran los primeros ciclos (Figuras 4.66a y 4.66b), fundamentalmente por la aparición de la capa residual, debido a la acumulación de proteínas y principalmente de sales que no son retiradas por la etapa de limpieza.

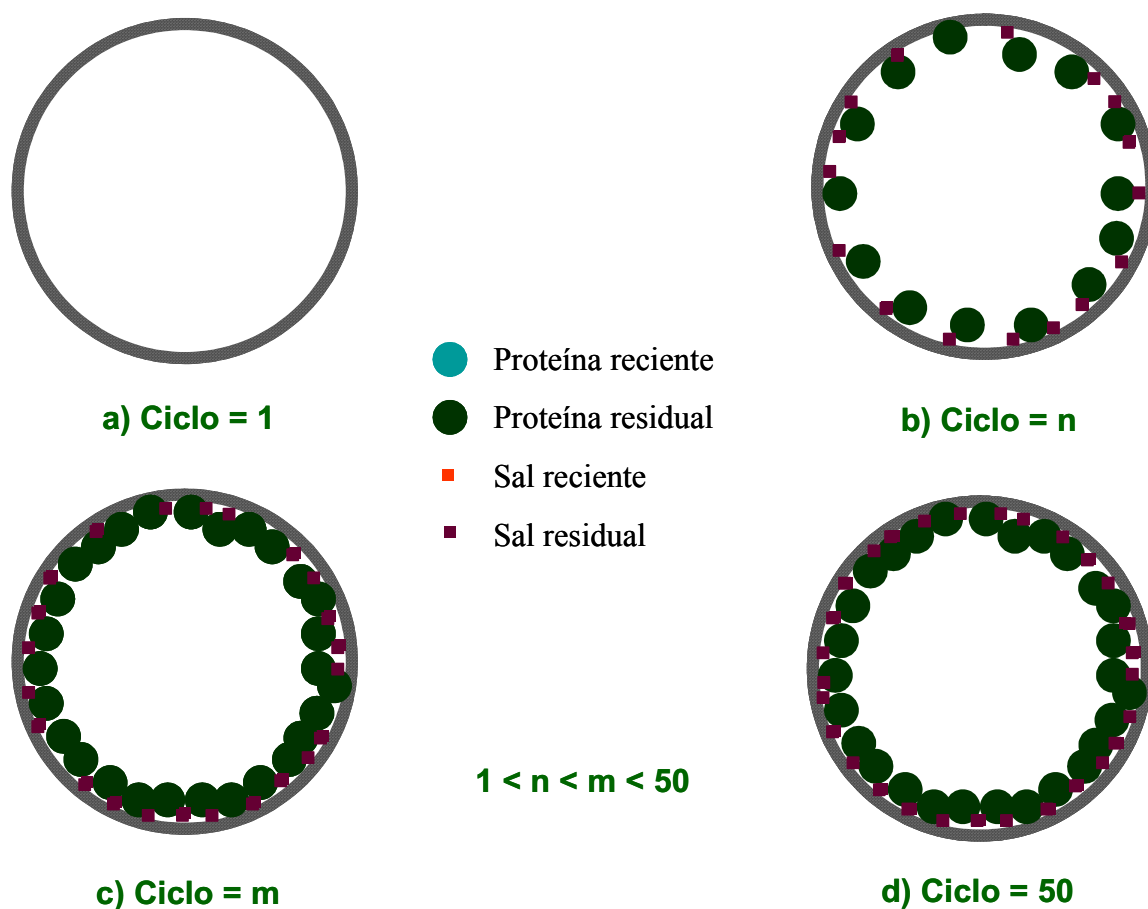


Figura 4.65. Comportamiento de la membrana A ciclo a ciclo antes de la filtración.

Después de un cierto punto, la colmatación de la membrana crece mucho más lentamente (Figuras 4.66c y 4.66d), debido a que la capa residual no cambia mucho en su espesor pero sí lo hace en su composición química, con lo que las resistencias hidráulicas (RM1 y RM3) no se ven muy afectadas, pero la colmatación sí puede sufrir alguna alteración, reflejada en el incremento de RM2 en los últimos ciclos, puesto que las trazas de impurezas afectan principalmente el comportamiento durante la filtración y no de igual manera el flujo hidráulico (Porter y Zhuang, 1996).

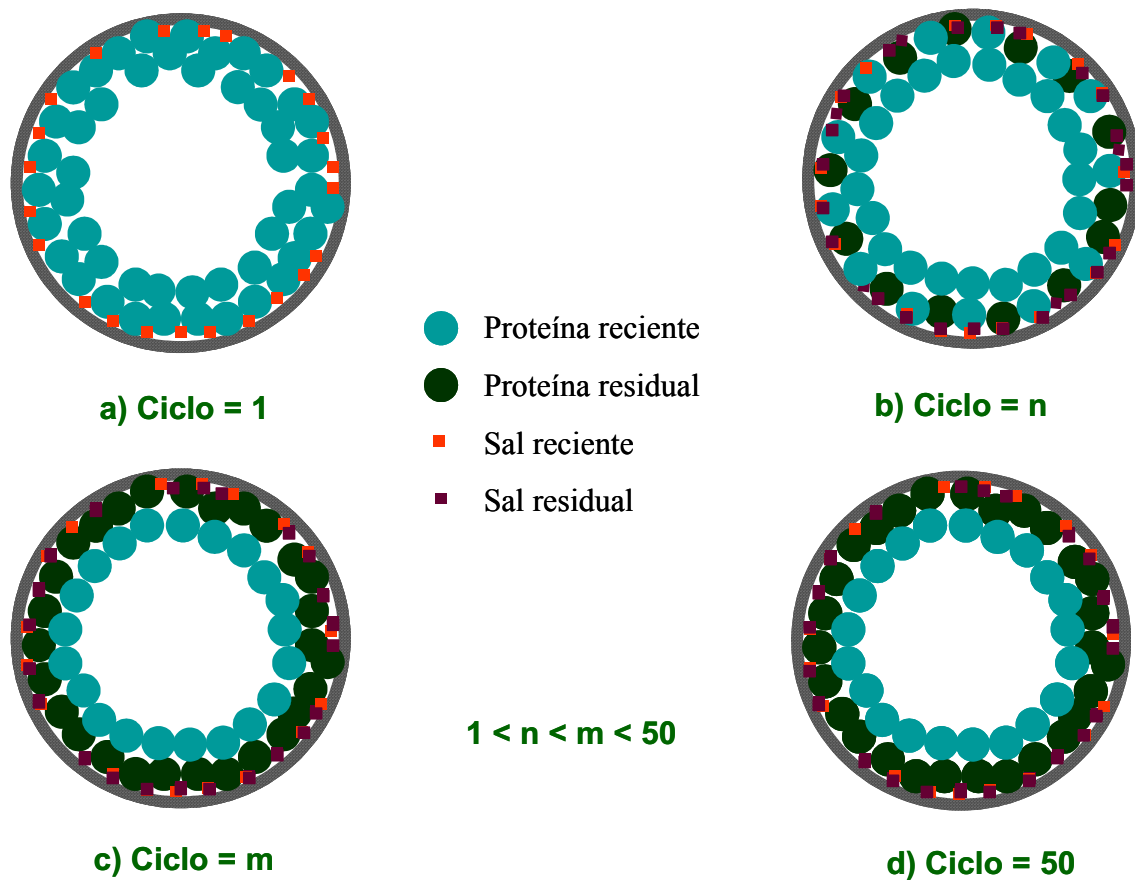


Figura 4.66. Estado de la membrana A ciclo a ciclo después de la filtración.

4.4.2. Membrana B. Limpieza alcalina-ácida.

Los resultados experimentales obtenidos durante la filtración de leche y la limpieza con NaOH y HNO₃ permiten proponer un desempeño de la membrana en forma cualitativa, como se presenta a continuación. En la Figura 4.67 se esquematiza lo que ocurre durante el primer ciclo de filtración-limpieza. Inicialmente se tiene la membrana completamente limpia (Figura 4.67 a); una vez iniciada la filtración se desarrolla una capa de colmatación por efecto fundamentalmente, de la acumulación de proteínas y sales (Figura 4.67 b). Al aplicar la primera etapa de limpieza (NaOH), se obtiene una recuperación de la membrana por eliminación de la gran mayoría de la proteína depositada, aunque la mayoría de las sales no se retiran de la superficie (Figura 4.67 c).

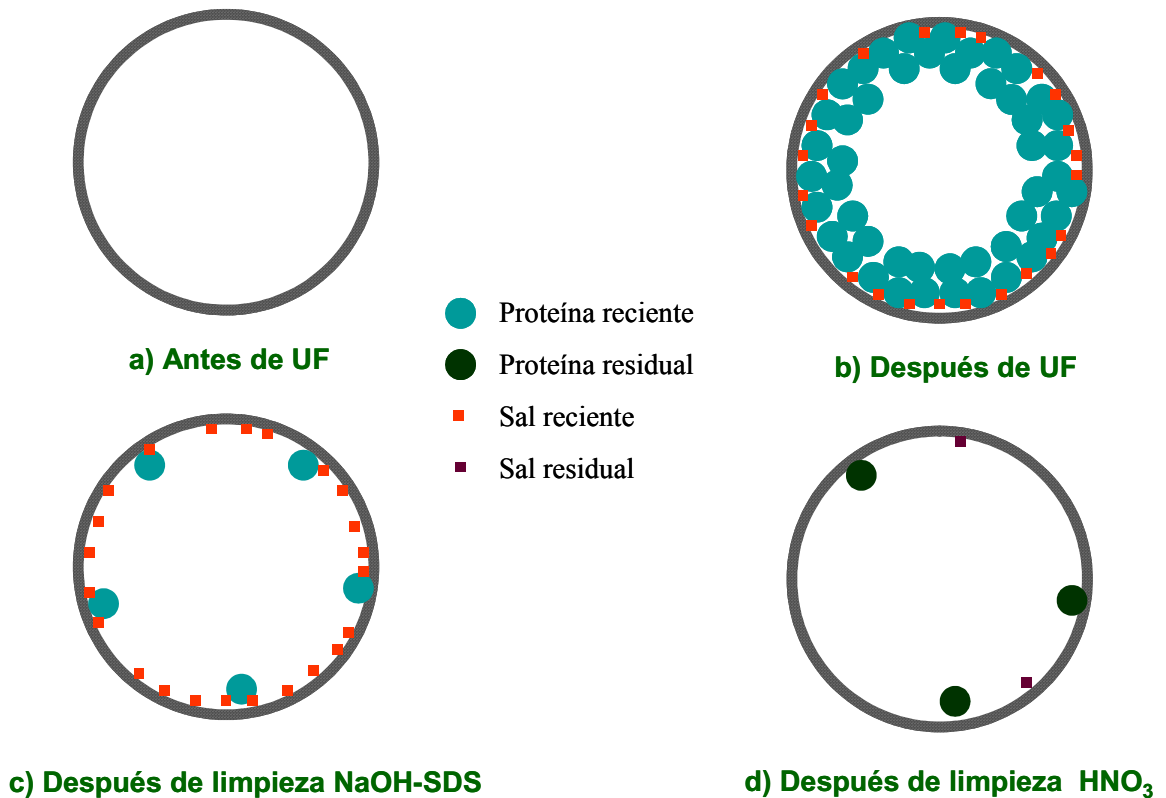


Figura 4.67. Secuencia de fenómenos que se desarrollan en el primer ciclo de filtración-limpieza, para la membrana B.

Con la aplicación de la segunda etapa de limpieza (HNO_3), se elimina la mayor parte de las sales y parte de las proteínas remanentes, pero queda aún una pequeña fracción de los depósitos acumulados sobre la membrana de forma residual (Figura 4.67 d), lo cual hace que la resistencia de la membrana se incremente un poco, es decir la resistencia inicial (RM1) para el siguiente ciclo tendrá un valor levemente más alto, con lo que el flujo de permeado inicial, J_0 , en el siguiente ciclo tendrá un valor un poco más bajo. Por otro lado la transmisión se ve un tanto favorecida al haber menos interacciones atractivas entre la superficie de la membrana y las proteínas que circulan cerca de ella.

Si este proceso se repite ciclo a ciclo, la membrana irá acumulando material en su superficie, con el paso de los ciclos. Por lo que el comportamiento de la membrana en cada ciclo antes de iniciar la filtración, se puede esquematizar como aparece en la Figura 4.68. El residuo acumulado ciclo a ciclo, va creciendo con el consiguiente incremento en la RM1 y el descenso en el J_0 , a la vez que aumenta la transmisión por menores atracciones electrostáticas para las proteínas en los poros (Figura 4.68 a y b).

Esta acumulación de material llegará a un cierto estado en el que los puntos de interacción más fuerte, estarán completamente ocupados y la capa residual no crecerá más ciclo a ciclo (Figuras 4.68 c y d), porque las proteínas y sales adicionales que se adhieran, lo harán en forma leve y pueden ser retiradas en su totalidad por el NaOH y HNO₃ que se aplique en ese mismo ciclo. A partir de este punto la membrana tendrá una recuperación casi del 100 % entre ciclo y ciclo, porque la capa residual permanecerá en un punto estable sin aumentar ni disminuir, con lo que la RM1 no sigue creciendo, el J0 no sigue descendiendo y la transmisión de proteínas no aumenta, pero puede haber un impedimento estérico considerable, por lo que la transmisión puede seguir manifestando un leve descenso, a partir de este punto.

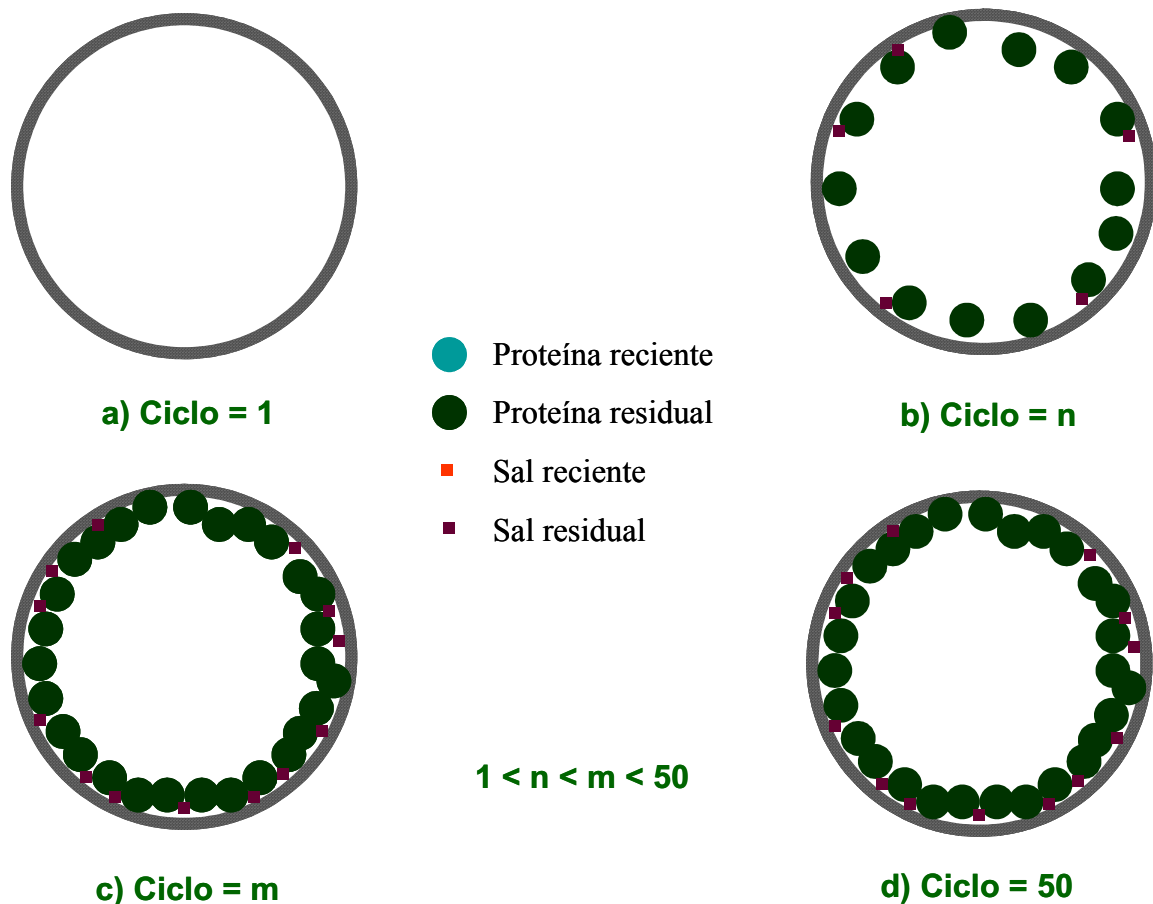


Figura 4.68. Comportamiento de la membrana B ciclo a ciclo antes de la filtración.

La Figura 4.69 esquematiza lo que ocurriría ciclo a ciclo, en la superficie de la membrana después de cada proceso de filtración. La colmatación de la membrana será muy similar independientemente de cómo esté por de bajo la capa residual, pues las

condiciones de operación definen el espesor de la capa de colmatación y su crecimiento hasta alcanzar un espesor de equilibrio, después de esto la capa no sigue creciendo, el flujo de permeado se estabiliza y el sistema alcanza un estado de equilibrio (Song, 1998a). Por esta razón, el J_f y la RM_2 no variarían con el paso de los ciclos, incluso la transmisión en este punto en cada ciclo, presentará cambios muy leves.

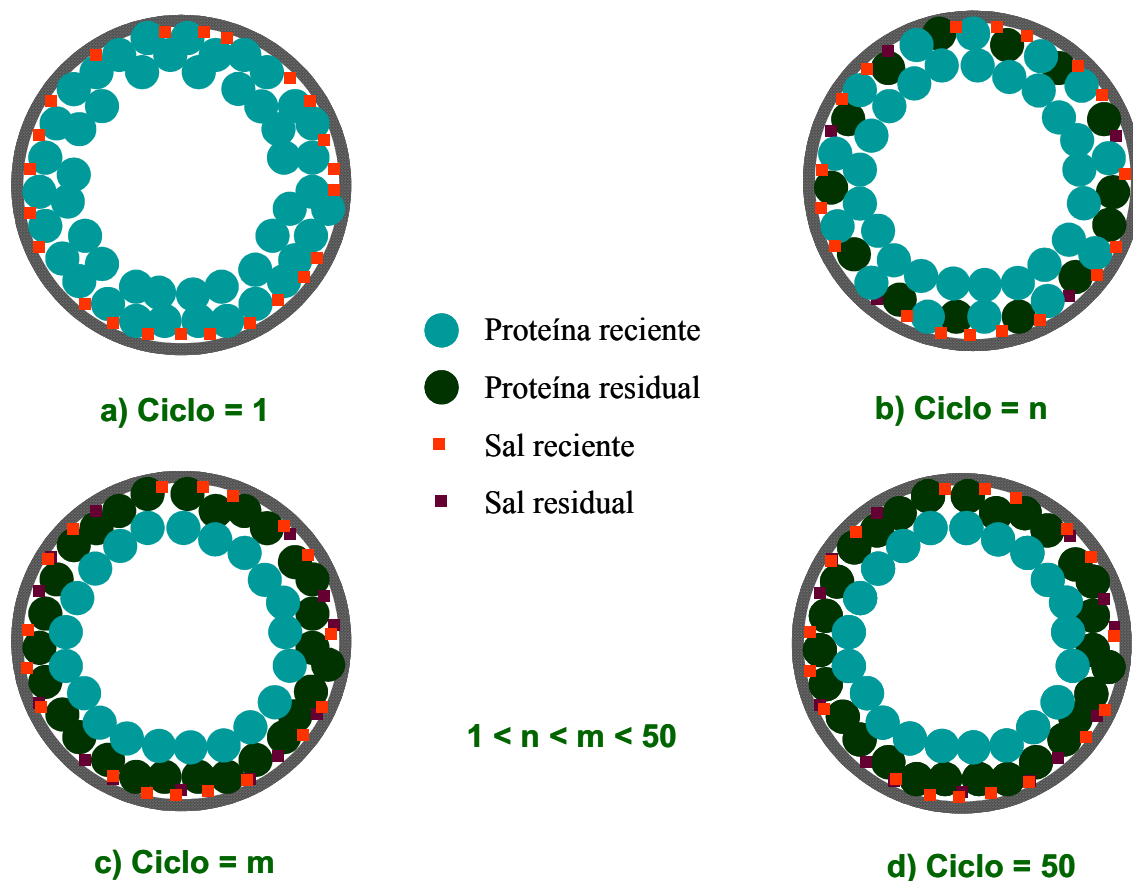


Figura 4.69. Estado de la membrana B ciclo a ciclo después de la filtración.

4.4.3. Membrana C. Limpieza alcalina-ácida-desinfectante.

A partir de los resultados experimentales se ha propuesto un modelo cualitativo para describir el desempeño de la membrana durante la filtración de leche y la limpieza con tres agentes de limpieza, NaOH, HNO₃ y NaClO. En la Figura 4.70 se esquematiza lo que ocurre durante el primer ciclo de filtración limpieza. Inicialmente se tiene la

membrana completamente limpia (Figura 4.70 a); al desarrollar la filtración se forma una capa de colmatación fundamentalmente por la acumulación de proteínas y sales (Figura 4.70 b). Con la aplicación de la primera etapa de limpieza (NaOH), se obtiene una recuperación de la membrana por eliminación de la gran mayoría de la proteína depositada, aunque las sales en la mayor parte, no se retiran de la superficie (Figura 4.70 c). Con la aplicación de la segunda etapa de limpieza (HNO_3), se elimina un alto porcentaje de sales y parte de las proteínas remanentes, pero queda aun, una pequeña fracción de los depósitos acumulados sobre la membrana (Figura 4.70 d). La aplicación de la limpieza con NaClO retira casi toda la proteínas y sales, y muy posiblemente, tenga efecto abrasivo sobre el material de la membrana, incrementando el área de los poros, además de provocar la aparición de un mayor número de puntos de interacción para los solutos en la membrana (Figura 4.70 e). Esto resultaría lógico, dado que al haber muy poca cantidad de material depositado en la superficie, se favorece el contacto del agente de limpieza con el material de membrana. Esta hipótesis se sustenta en el descenso de las resistencias hidráulicas (RM1, RM3, RM4 y RM5), asociado con un mayor área de flujo; por otro lado en el descenso de los flujos de permeado (J_o y J_f) y el incremento de la resistencia después de la colmatación (RM2), asociados con el aumento de los puntos de interacción de sustrato en la membrana. Lo más probable es que después de la última etapa de limpieza, aun permanezca algo de material residual, pero que al mismo tiempo también haya erosión del material de la membrana. Es decir que se presenten los dos fenómenos simultáneamente.

La aplicación de varios ciclos de filtración – limpieza provocaría que el comportamiento de la membrana ciclo a ciclo antes de iniciar la filtración, sea como el que se esquematiza en la Figura 4.71. Entre el ciclo 1 y el “n” (Figura 4.71 a y b), por un lado, la membrana irá aumentando el tamaño de los poros y el número de puntos de interacción con el paso de los ciclos. Por otro lado, se establecerá una capa de material residual, intentando limitar los puntos de interacción y el tamaño de los poros.

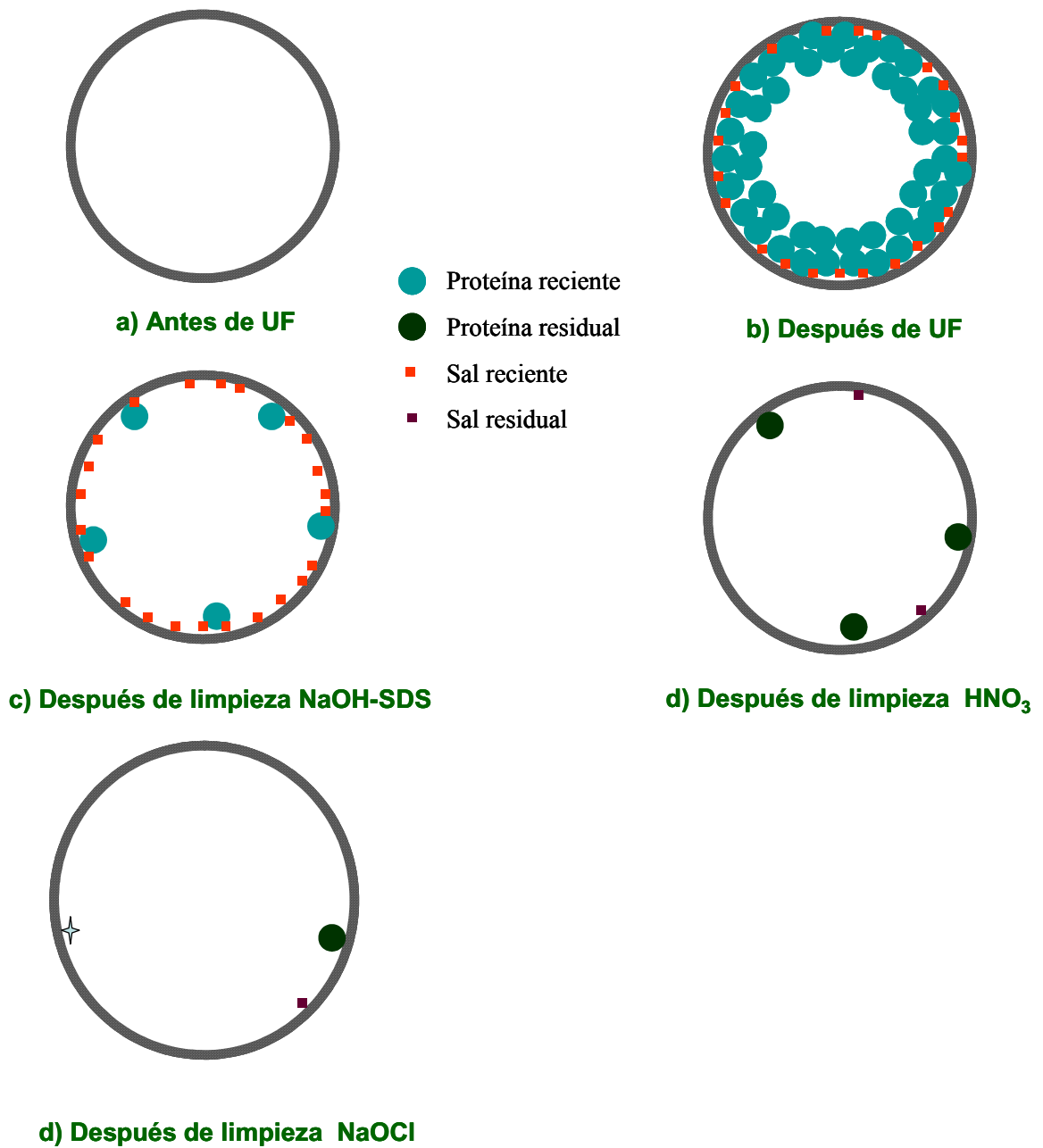


Figura 4.70. Secuencia de fenómenos que se desarrollan en el primer ciclo de filtración-limpieza, para la membrana C.

En este intervalo de tiempo se impone el fenómeno erosivo, lo que se manifiesta en el incremento de la permeabilidad hidráulica (mayor área de poro) o lo que es lo igual, en la disminución de RM1, así como en el incremento de la colmatación (mayor cantidad de puntos de interacción) o lo que es igual, en la disminución del Jo y aumento de RM2. Después del ciclo “n” y hasta el ciclo “m” (Figura 4.71 b y c), se presenta un equilibrio entre los dos fenómenos, por un lado aumenta el área de los poros pero se

contrarresta por el crecimiento de la capa residual, con lo que no se observan cambios en las variables del proceso (RM1 y Jo estables). Entre el ciclo “m” y el “l”, se impone el fenómeno de deposición, con lo que se ve reducido el tamaño de poro y la superficie de interacción (Figura 4.71 c y d), manifestándose por un lado una leve disminución de la permeabilidad hidráulica (aumento de RM1) y por otro lado un descenso de los puntos de interacción (aumento de Jo). En el último tramo de estudio (ciclo l – 50) las variables del proceso vuelven a estabilizarse (RM1 y Jo, estables), debido a que los dos fenómenos alcanzan nuevamente las condiciones de equilibrio, con una capa residual, un tamaño de poro y un número de puntos de interacción estables (Figura 4.71 d y e). La transmisión de proteína en este punto del ciclo (en el minuto 1 de cada ciclo) presenta comportamiento oscilatorio, que refleja la confrontación entre los dos fenómenos que controlan el desempeño del sistema.

La Figura 4.72 esquematiza lo que ocurriría ciclo a ciclo en la superficie de la membrana después de cada proceso de filtración. Entre el ciclo 1 y el n (Figura 4.72 a y b) la colmatación de la membrana se incrementa debido al aumento de los puntos de interacción de solutos, por la supremacía del fenómeno abrasivo en este intervalo. Esto se manifiesta en el aumento de la RM2 y la disminución del Jf. Entre el ciclo n y el m, la colmatación se estabiliza (RM2 y Jf no cambian) por el equilibrio entre los dos fenómenos (Figura 4.72 b y c). En el intervalo m-l, la colmatación desciende levemente (Figura 4.72 c y d) debido a que se impone el fenómeno de acumulación de la capa residual, que actúa previniendo la colmatación de la membrana, lo que lleva a la disminución de RM2 y el incremento de Jf. En el último intervalo (l – 50) se estabiliza la colmatación (Figura 4.72 d y e), porque los dos fenómenos alcanzan el equilibrio con una capa residual y un número de puntos de interacción estables con el número de ciclos.

Se debe resaltar que las modificaciones que sufre la membrana en este protocolo de limpieza, son tan drásticas que pueden alterar, cuando menos en parte, las condiciones de funcionamiento de ésta y por eso, las condiciones de equilibrio pueden verse modificadas en los diferentes estadios de la membrana, llegando a diferentes grados de colmatación en cada caso. Pero en los últimos ciclos, se llega de igual forma a un estado de equilibrio.

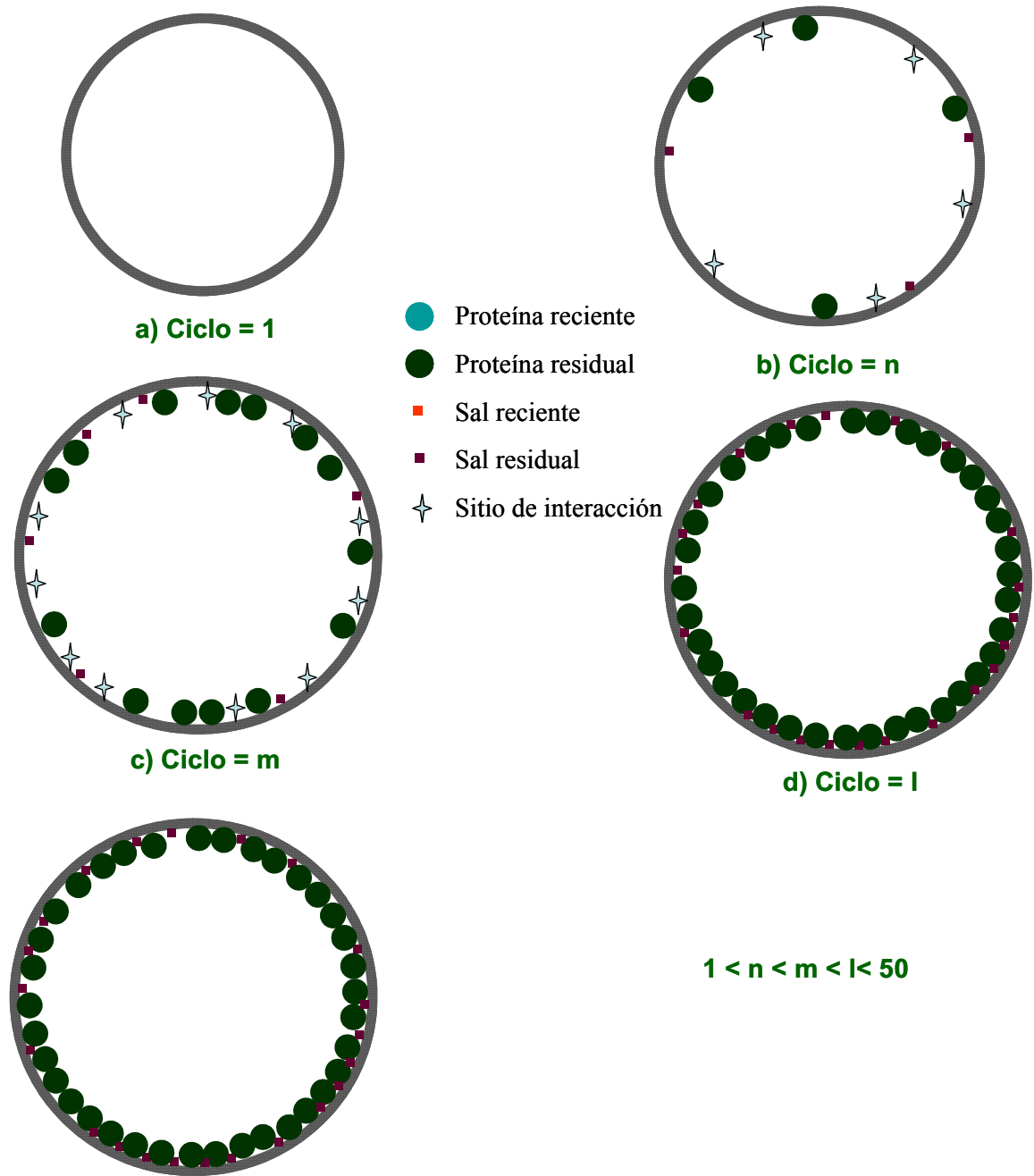


Figura 4.71. Estado de la membrana C ciclo a ciclo antes de la filtración.

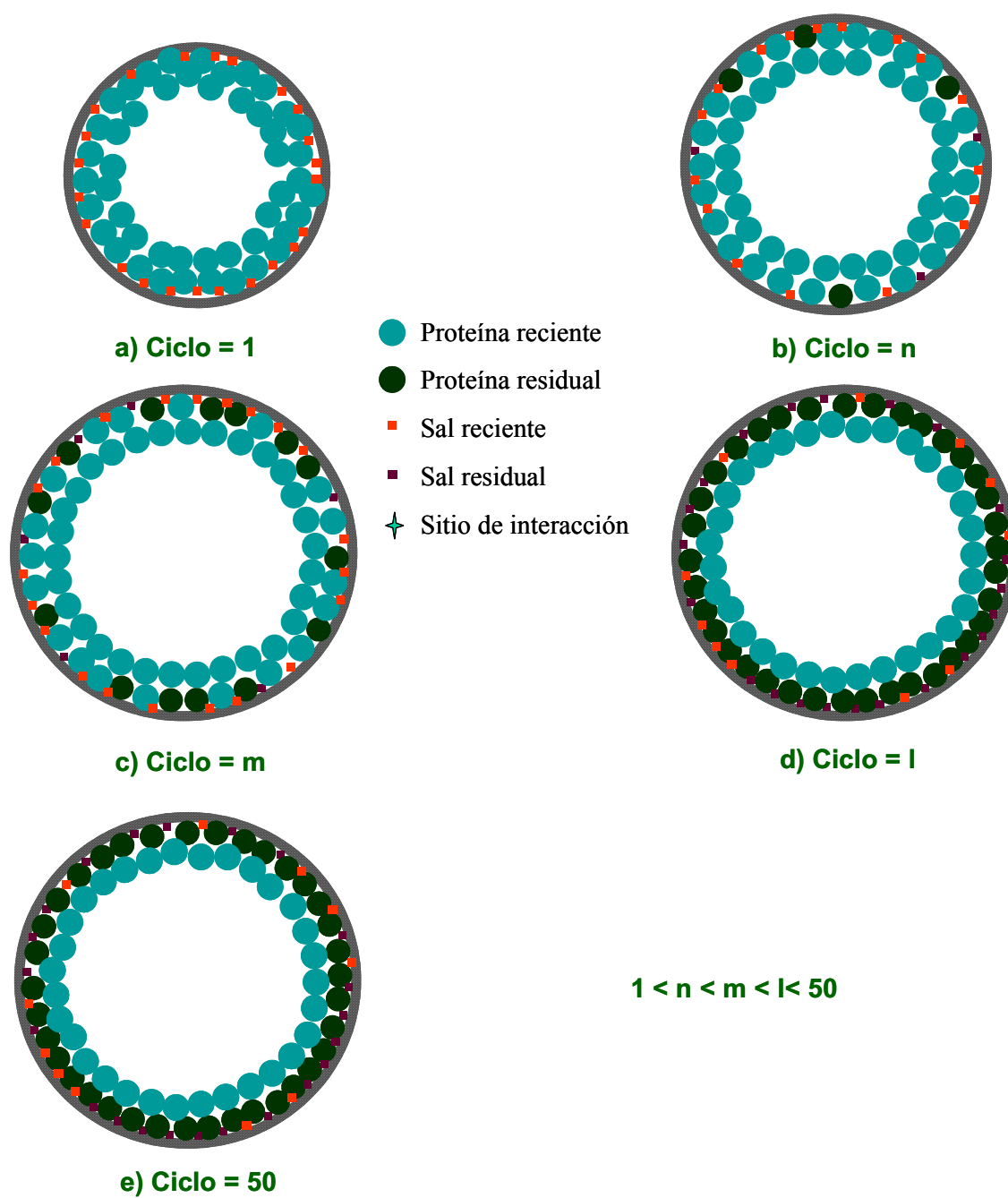


Figura 4.72. Estado de la membrana C ciclo a ciclo después de la filtración.

4.5. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA CON REDES NEURONALES ARTIFICIALES.

La gran cantidad de estudios sobre aplicación de tecnología de membranas al procesamiento de leche o sus componentes, que se han desarrollado en las últimas décadas (Gésan-Guiziou *et al.*, 1999; Grandison *et al.*, 2000; Berre y Dauffin, 1996; Gésan-Guiziou *et al.*, 2000), permiten apreciar la complejidad del sistema por el tipo de mezcla que constituye la leche, además de las posibles interacciones que puedan presentarse entre sus componentes y el material de fabricación de la membrana (Taddei *et al.*, 1998; Jonson *et al.*, 1996; Prádanos *et al.*, 1996; Kelly *et al.*, 1995; Bowen *et al.*, 1995). Adicionalmente se deben considerar los cambios que sufre la membrana a través de múltiples ciclos de filtración-limpieza, como puede ser erosión de su superficie o acumulación de especies cargadas por acción de los agentes de limpieza y acumulación de solutos en forma residual provenientes de la alimentación. Con todos estos ingredientes, los modelos fenomenológicos que se requerirían para predecir el comportamiento del sistema, podrían ser de una complejidad considerable, por lo que una aproximación con ANN, resulta de interés y aplicabilidad en la modelización del proceso para simular variables de salida tales como flujos de permeado, transmisiones y resistencias, en función de variables de entrada tales como tiempo de operación, número del ciclo y tipo de agente de limpieza utilizado.

4.5.1. Redes propuestas

El proceso estudiado se ha modelizado mediante seis tipos de redes, tres normalizadas y tres sin normalizar. Las entradas y salidas de cada red, se describen a continuación:

- ✓ Resistencias hidráulicas: Redes ANN1 y ANN1n. Se utilizaron como entradas la intensidad de la limpieza y el número del ciclo. Las salidas fueron las resistencias normalizadas inicial de la membrana, al final de la filtración y al final del ciclo.

- ✓ Flujo de permeado: Redes ANN2 y ANN2n. Las entradas fueron la intensidad de la limpieza, el número del ciclo y el tiempo de filtración. La salida fue el flujo de permeado normalizado.
- ✓ Transmisión de proteína: Redes ANN3 y ANN3n: Las entradas fueron la intensidad de la limpieza, el número del ciclo y el tiempo de filtración. La salida fue la transmisión de proteína.

Como se menciona en el apartado 3.4.6.1, se usó una estructura de red alimentada hacia delante, consistiendo en todos los casos de una capa de entrada, una capa oculta y una capa de salida. Con cada red se evaluó diferente número de neuronas en la capa oculta, desde 5 hasta 50 neuronas.

4.5.2. Algoritmo de entrenamiento y neuronas de la capa oculta.

Se probaron tres algoritmos de entrenamiento diferentes y cada algoritmo se evaluó con cada una de las redes (apartado 3.4.6.3). Los algoritmos fueron: Gradiente descendiente con momento (trainngdm), Retropropagación con resiliencia (trainrp) y Levenberg-Marquard (trainlm). Para evaluar el desempeño de la red se utilizaron el error cuadrado medio (MSE) y la correlación (r).

A continuación se presentan los resultados de la evaluación de cada uno de los tipos de red (ANN1-ANN3n), con cada uno de los algoritmos de entrenamiento (trainlm, trainrp y trainngdm) y con cada uno de los tamaños de la capa oculta (5-50).

4.5.2.1. Red de resistencias hidráulicas.

En las Figuras 4.73, 4.74 y 4.75, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r, en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN1, con el algoritmo de entrenamiento trainlm.

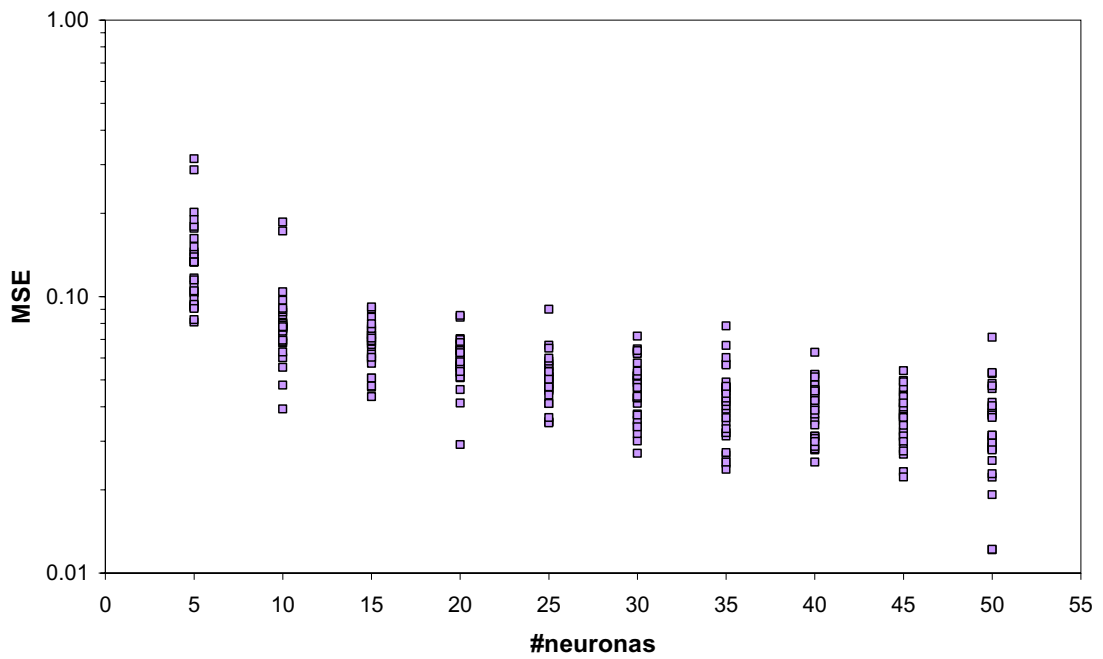


Figura 4.73. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo trainlm.

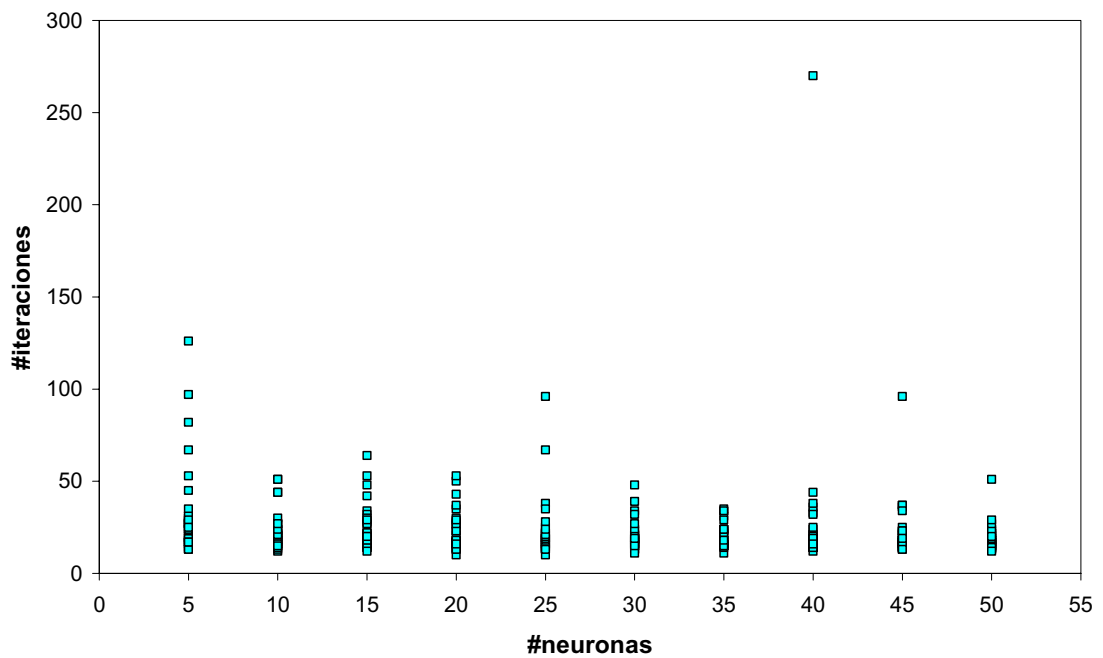


Figura 4.74. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo trainlm.

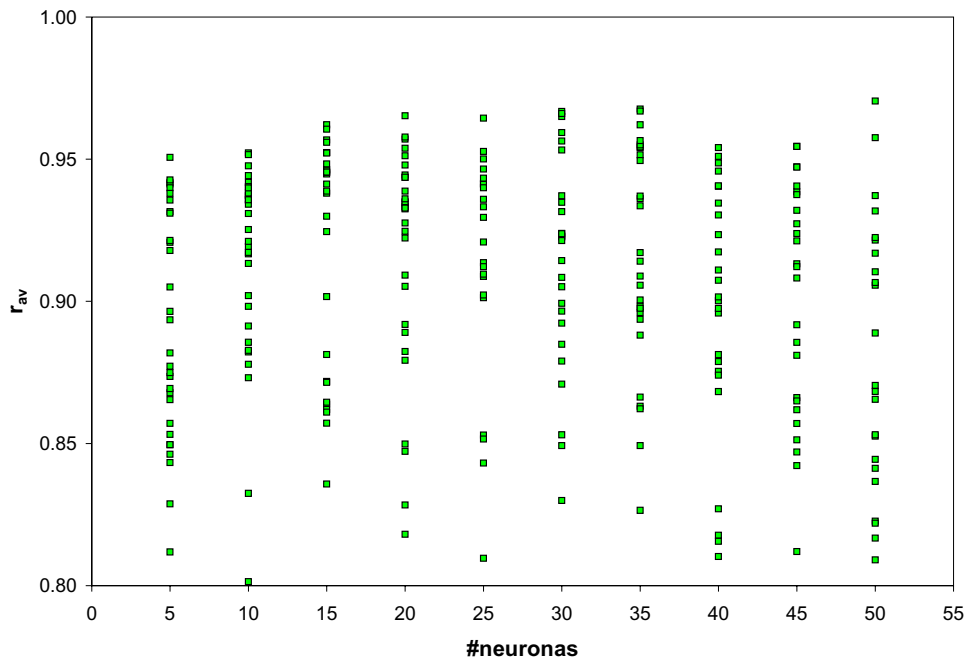


Figura 4.75. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo trainlm.

En las Figuras 4.76, 4.77 y 4.78, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r, en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN1, con el algoritmo de entrenamiento trainrp.

En las Figuras 4.79, 4.80 y 4.81, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r, en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN1, con el algoritmo de entrenamiento traingdm.

El análisis de los resultados nos indica que el algoritmo con menores valores de MSE en el caso de la red ANN1, es el trainlm, seguido por el trainrp y por último con una gran diferencia el traingdm. A su vez, en las redes entrenadas con trainlm y trainrp, el valor de MSE desciende a medida que aumenta el número de neuronas en la capa oculta, mientras que en el caso de traingdm, el MSE aumenta con el tamaño de la capa oculta.

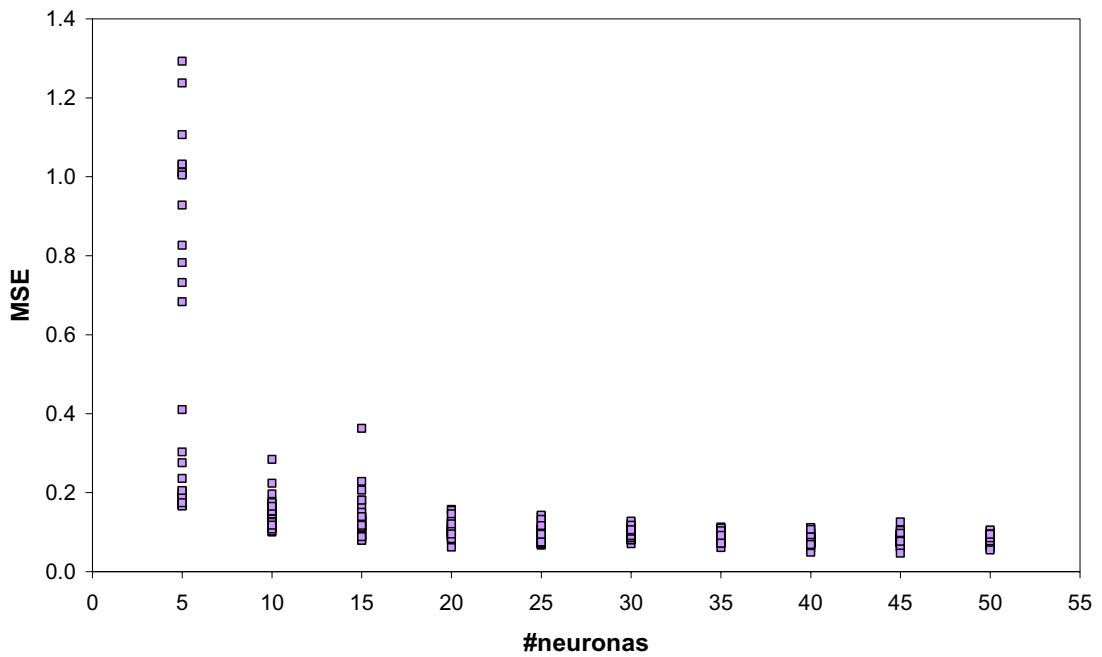


Figura 4.76. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo trainrp.

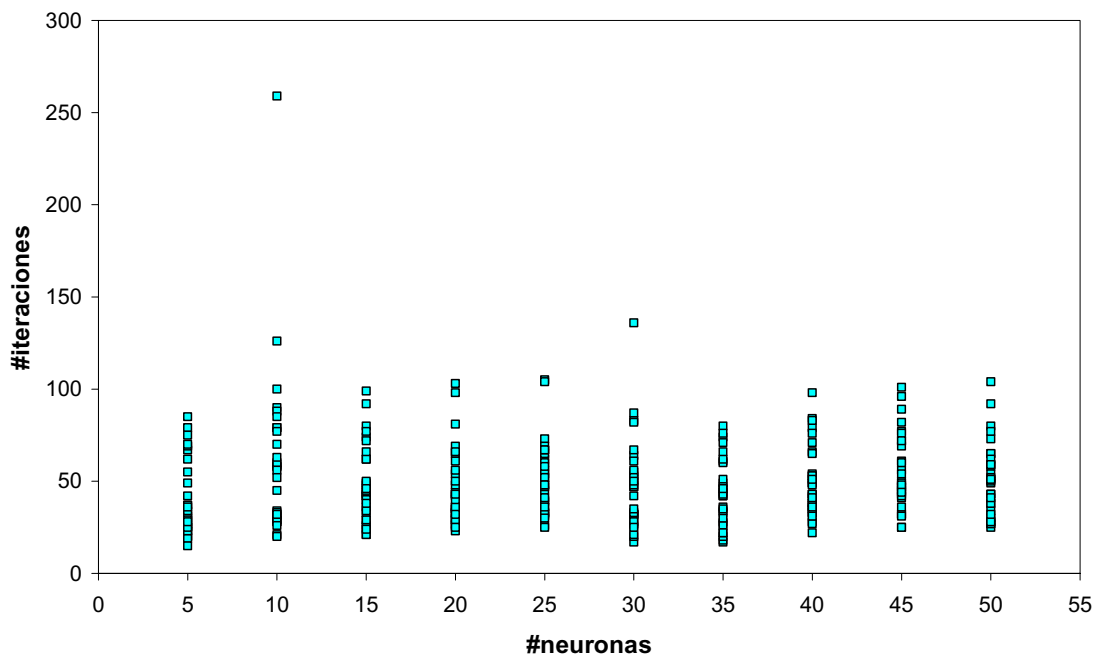


Figura 4.77. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo trainrp.

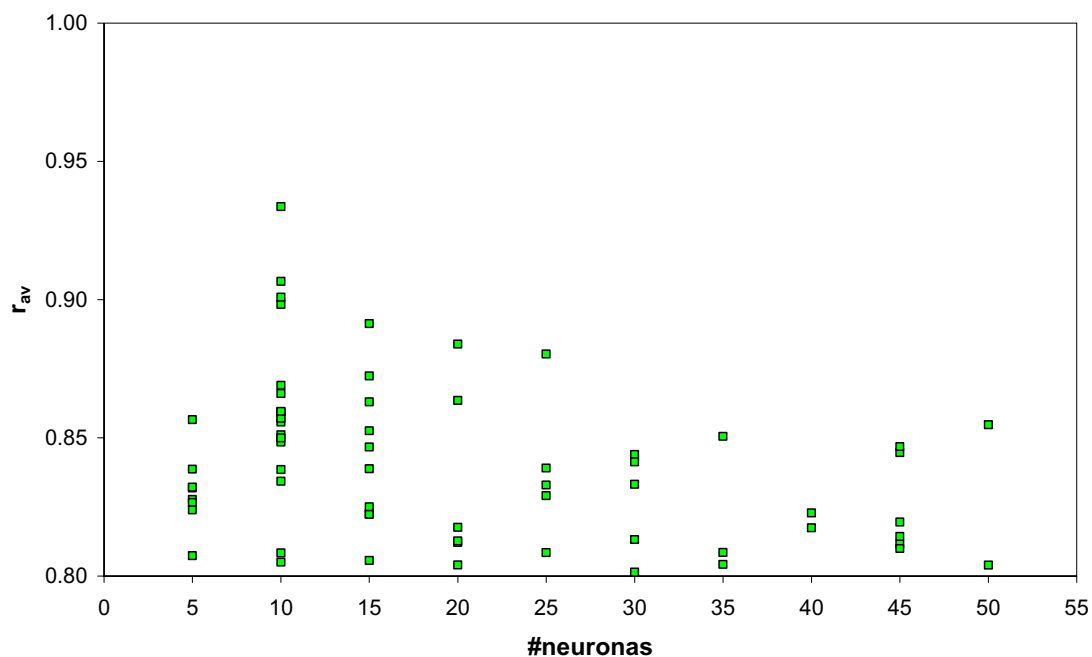


Figura 4.78. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo `trainrp`.

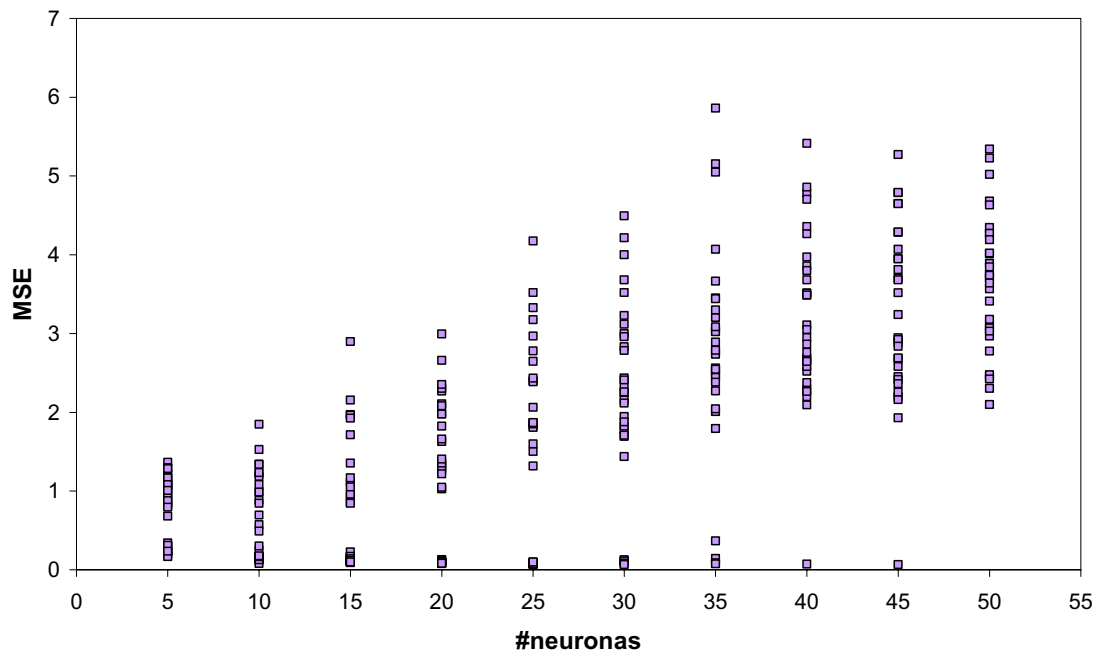


Figura 4.79. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo `traingdm`.

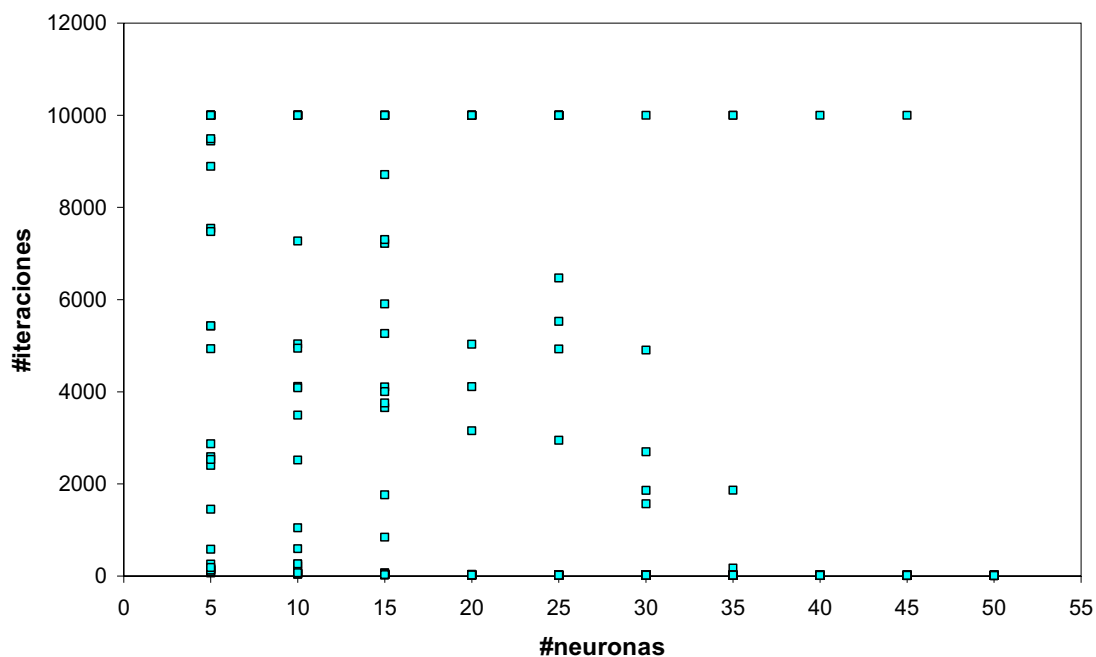


Figura 4.80. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo traingdm.

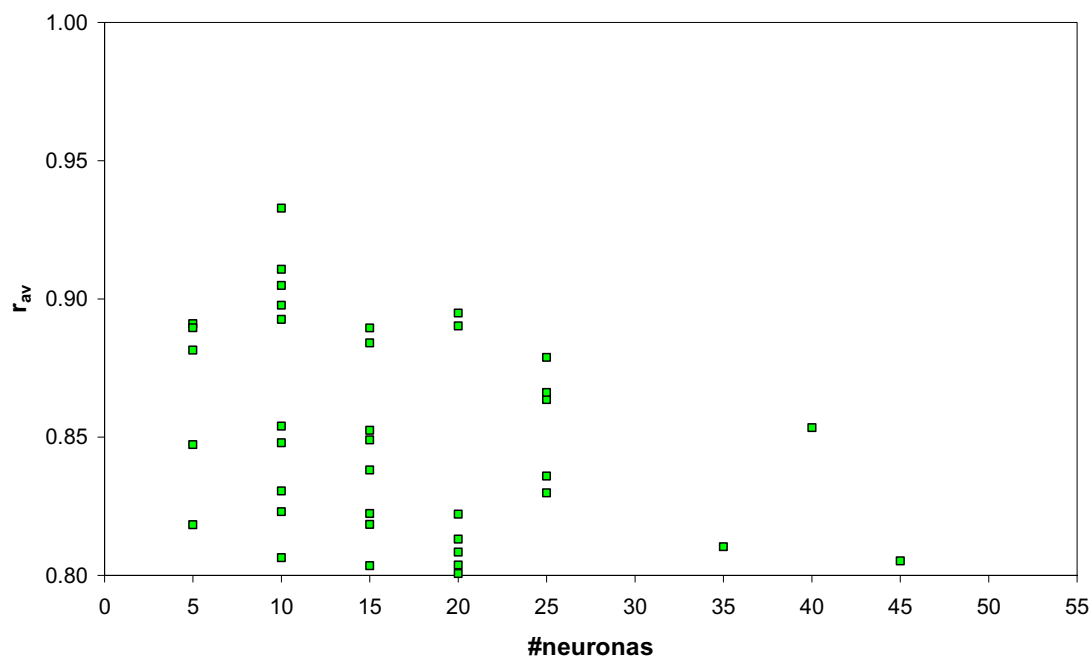


Figura 4.81. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1 con el algoritmo traingdm.

En cuanto al número de iteraciones se observa que este es menor en el `trainlm`, seguido de cerca por `trainrp` y con valores altísimos para `traingdm` (muchos valores de 10000, que es el límite en número de iteraciones usado en este caso). Lo que indica que el `traingdm` tiene problemas para llegar a la convergencia en esta red. Mientras que el `trainlm` es el algoritmo que más rápidamente converge. Por otro lado, para `trainlm` y `trainrp` no se detectó una tendencia clara del número de iteraciones con respecto al número de neuronas en la capa oculta. En el caso de `traingdm` se observa que el número de iteraciones aumenta con el aumento del tamaño de la capa oculta.

Por otro lado los valores de r del `trainlm` fueron los más altos, mientras que `trainrp` y `traingdm` presentaron valores muy pobres de correlación. Para `trainlm`, los valores de r se incrementan a medida que se aumenta el tamaño de la capa oculta. Mientras que en los otros dos algoritmos no se tienen tendencias claras en este sentido. Teniendo en cuenta que en términos generales, el `trainlm` fue el de menor MSE y mayor r , se puede indicar que este es el algoritmo más apropiado para entrenar la red de resistencias hidráulicas.

4.5.2.2. Red de flujo de permeado.

En las Figuras 4.82, 4.83 y 4.84, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 10 repeticiones de la red ANN2, con el algoritmo de entrenamiento `trainlm`.

En las Figuras 4.85, 4.86 y 4.87, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 10 repeticiones de la red ANN2, con el algoritmo de entrenamiento `trainrp`.

En las Figuras 4.88, 4.89 y 4.90, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 10 repeticiones de la red ANN2, con el algoritmo de entrenamiento `traingdm`.

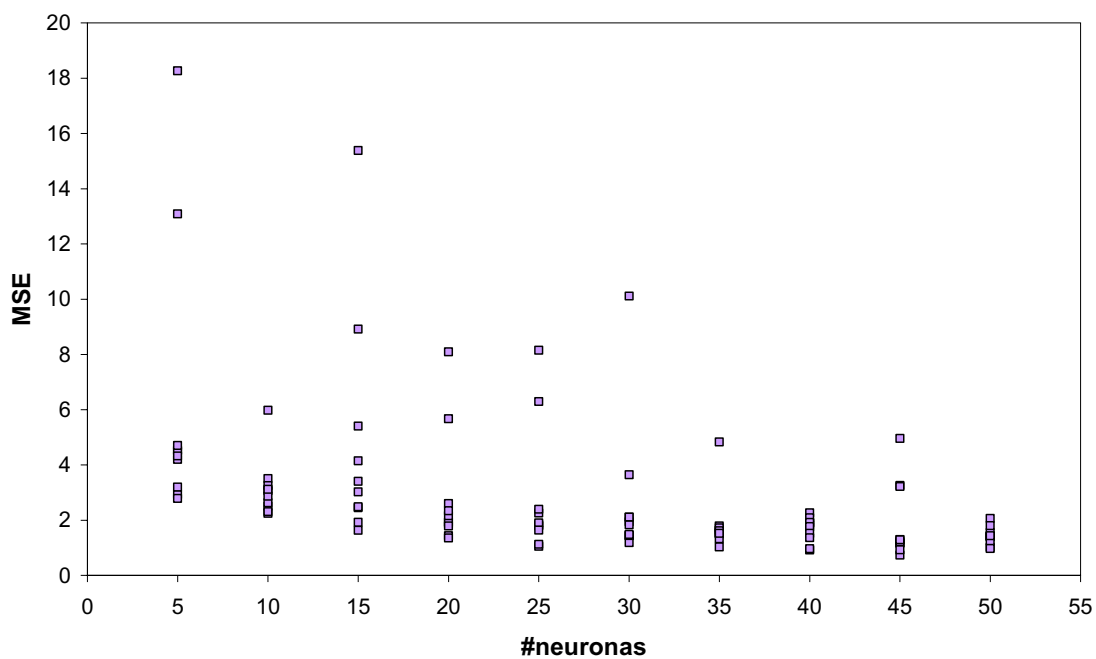


Figura 4.82. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo trainlm.

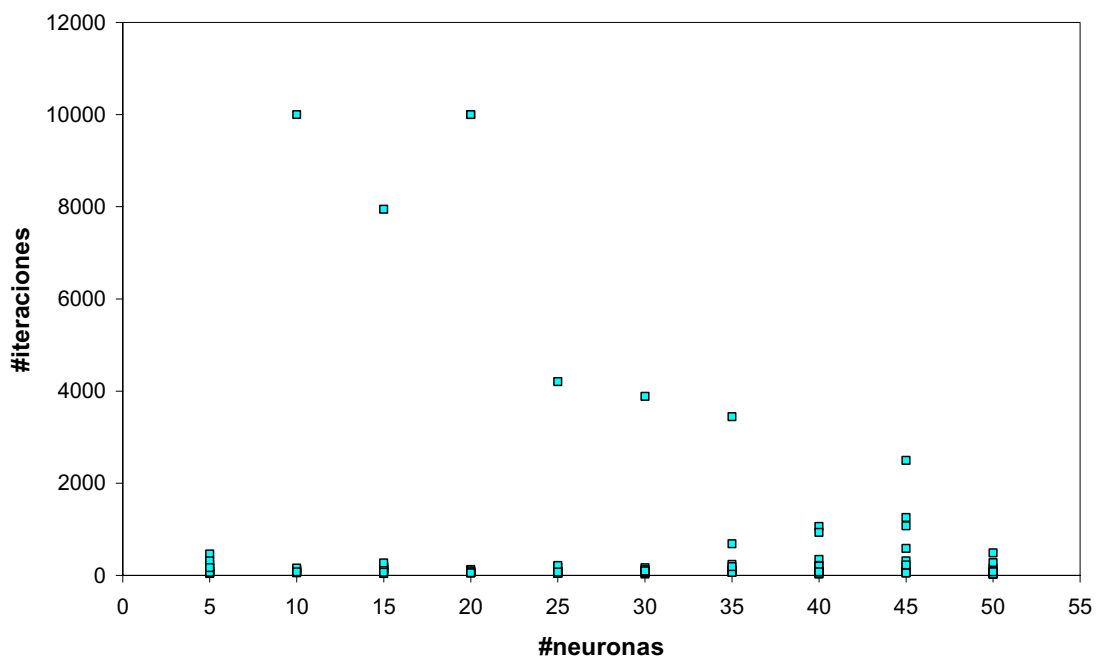


Figura 4.83. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo trainlm.

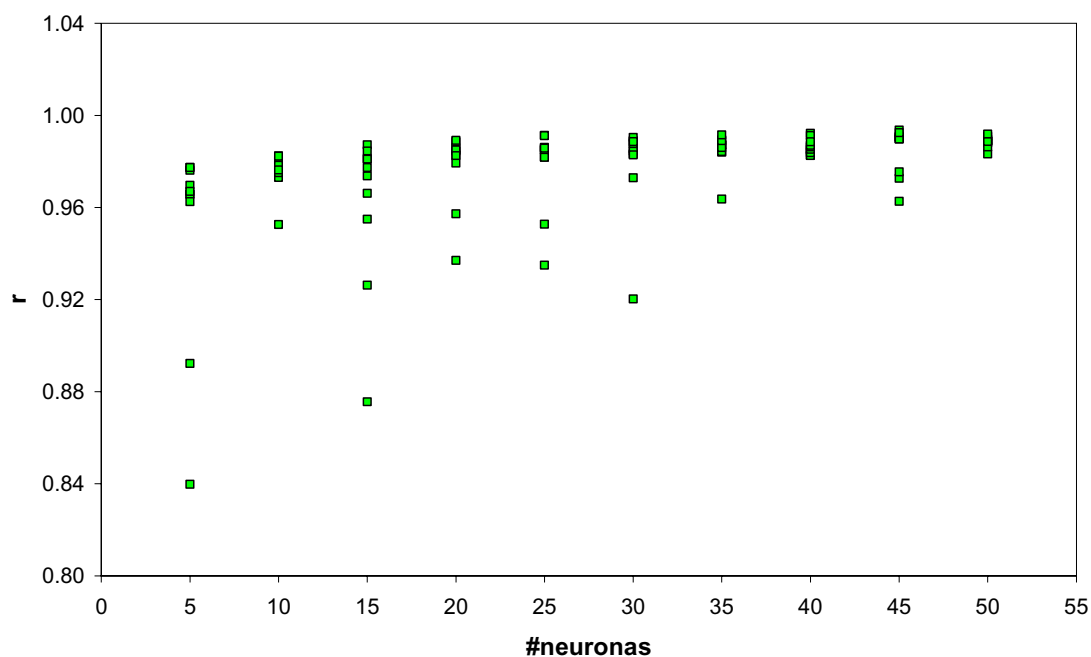


Figura 4.84. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo trainlm.

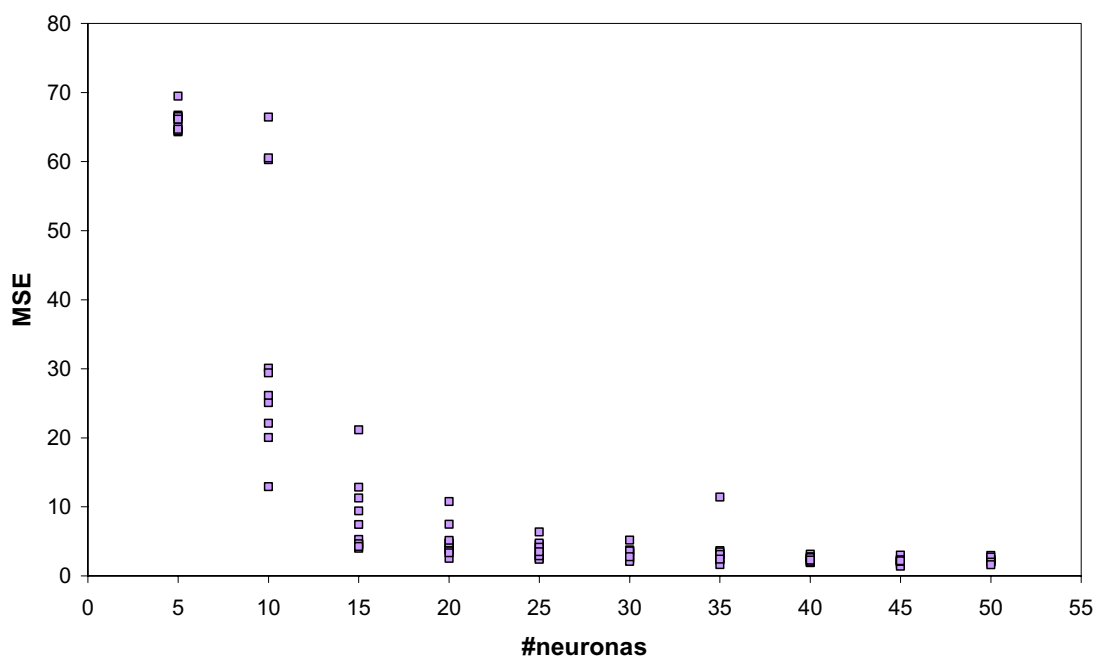


Figura 4.85. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo trainrp.

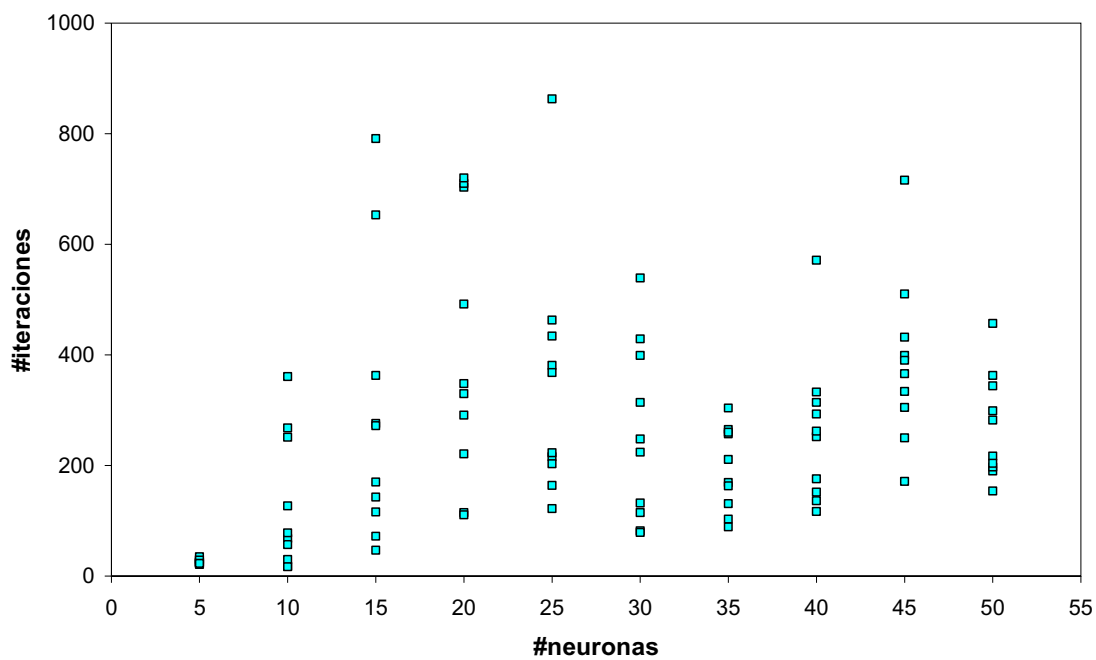


Figura 4.86. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo trainrp.

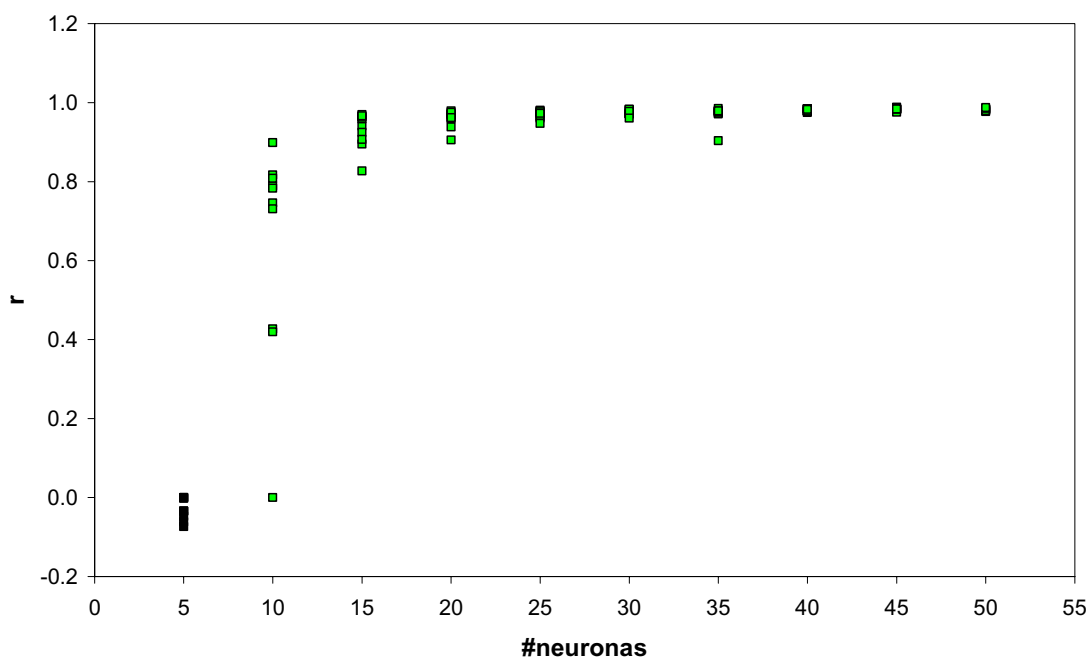


Figura 4.87. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo trainrp.

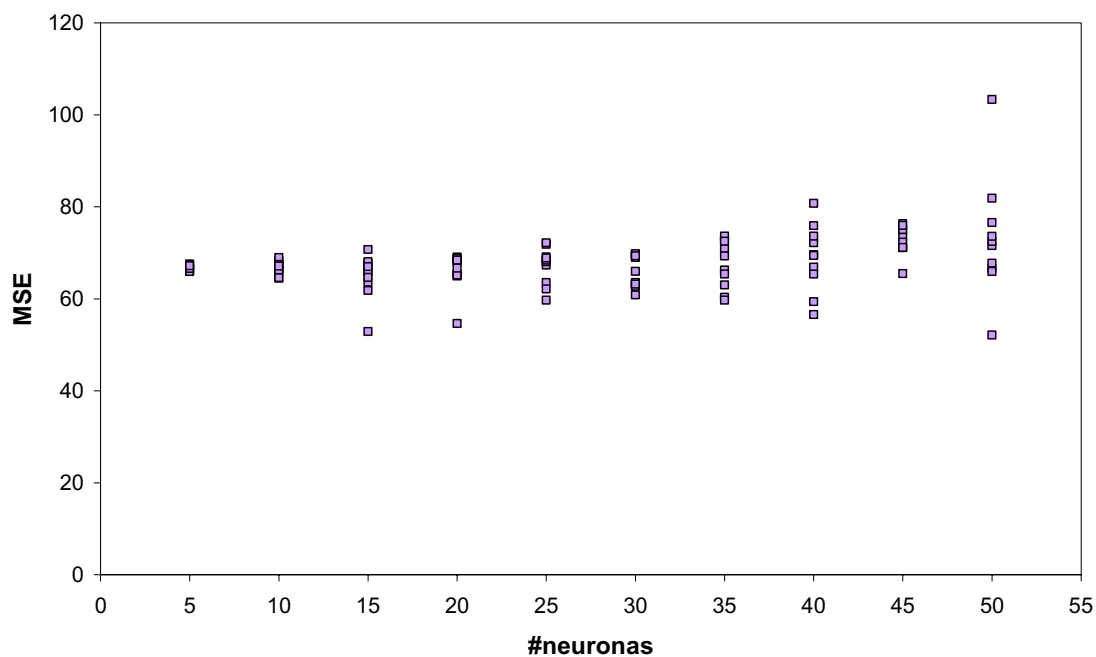


Figura 4.88. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo traingdm.

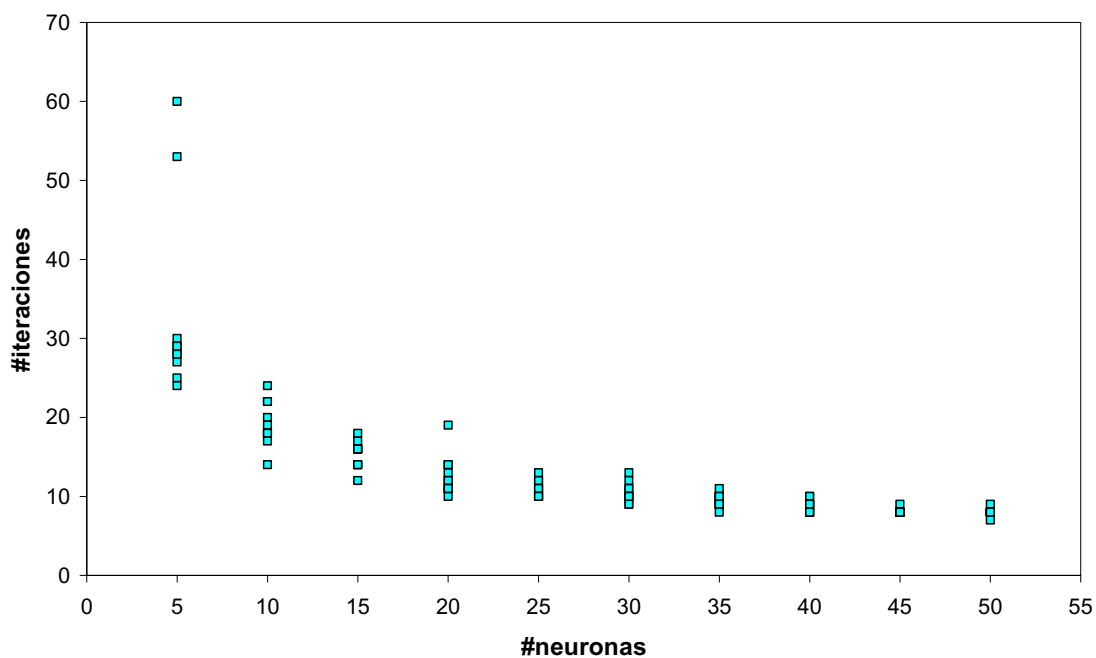


Figura 4.89. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo traingdm.

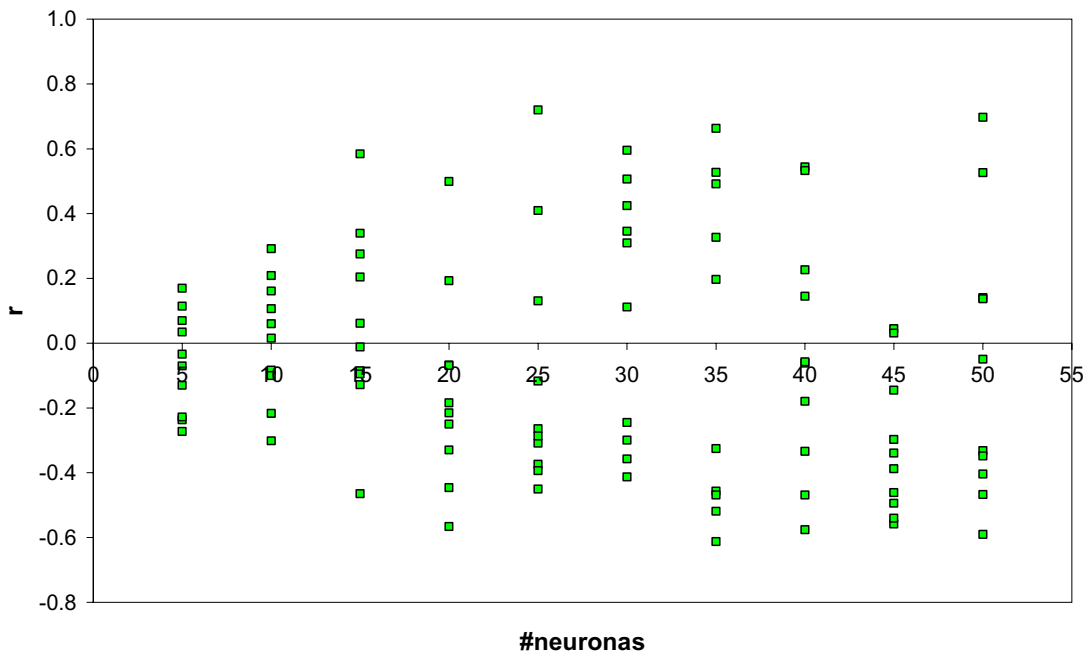


Figura 4.90. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2 con el algoritmo `traingdm`.

El análisis de estas Figuras nos indica que el algoritmo con menores valores de MSE en este caso, es el `trainlm`, seguido con una gran diferencia por el `trainrp` y el `traingdm`. A su vez, en las redes entrenadas con `trainlm` y `trainrp`, el valor de MSE desciende a medida que aumenta el número de neuronas en la capa oculta, mientras que en el caso de `traingdm`, el MSE no presenta ninguna tendencia.

En cuanto al número de iteraciones se observa que éste es menor al emplear `traingdm`, seguido por `trainrp` y con valores mucho más altos para `trainlm` (hasta el límite de 10000). Esto indica que `traingdm` finaliza más rápido en esta red, aunque con mayor error, según lo indicado por los datos de MSE. Por otro lado, para `trainlm` y `trainrp` no se detectó una tendencia clara con respecto al número de neuronas en la capa oculta. En el caso de `traingdm`, el número de iteraciones disminuye con el tamaño de la capa oculta.

Por otra parte, los valores de r para `trainlm` fueron los más altos, seguidos por `trainrp`, mientras que `traingdm` presentó valores muy pobres de correlación, inclusive con valores negativos. Para `trainlm` y de `trainrp`, los valores de r se incrementan a medida

que se aumenta el tamaño de la capa oculta. En el caso del `traingdm` no se tiene una tendencia clara en este sentido.

Teniendo en cuenta que en términos generales, el `trainlm` fue el de menor MSE y mayor r , se puede indicar que este es el algoritmo más apropiado para entrenar la red que simula los flujos de permeado.

4.5.2.3. Red de transmisión de proteína.

En las Figuras 4.91, 4.92 y 4.93, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN3, con el algoritmo de entrenamiento `trainlm`.

En las Figuras 4.94, 4.95 y 4.96, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN3, con el algoritmo de entrenamiento `trainrp`.

En las Figuras 4.97, 4.98 y 4.99, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN3, con el algoritmo de entrenamiento `traingdm`.

Los resultados mostrados indican que los algoritmos `trainlm` y `trainrp` son los que tienen menores valores de MSE, en este caso, el `traingdm` tiene valores más altos de MSE. A su vez, en las redes entrenadas con `trainlm` y `trainrp`, el valor de MSE desciende a medida que aumenta el número de neuronas en la capa oculta, mientras que en el caso de `traingdm`, el MSE aumenta con el tamaño de la capa oculta.

En cuanto al número de iteraciones, se observa que este es menor en el `trainrp`, seguido por `traingdm` y con valores más altos para `trainlm`, lo que indica que el `trainrp` converge más rápido en esta red, a la vez que tiene bajos valores del MSE. En ninguno de los algoritmos se detectó una tendencia clara del número de iteraciones, con respecto al número de neuronas en la capa oculta.

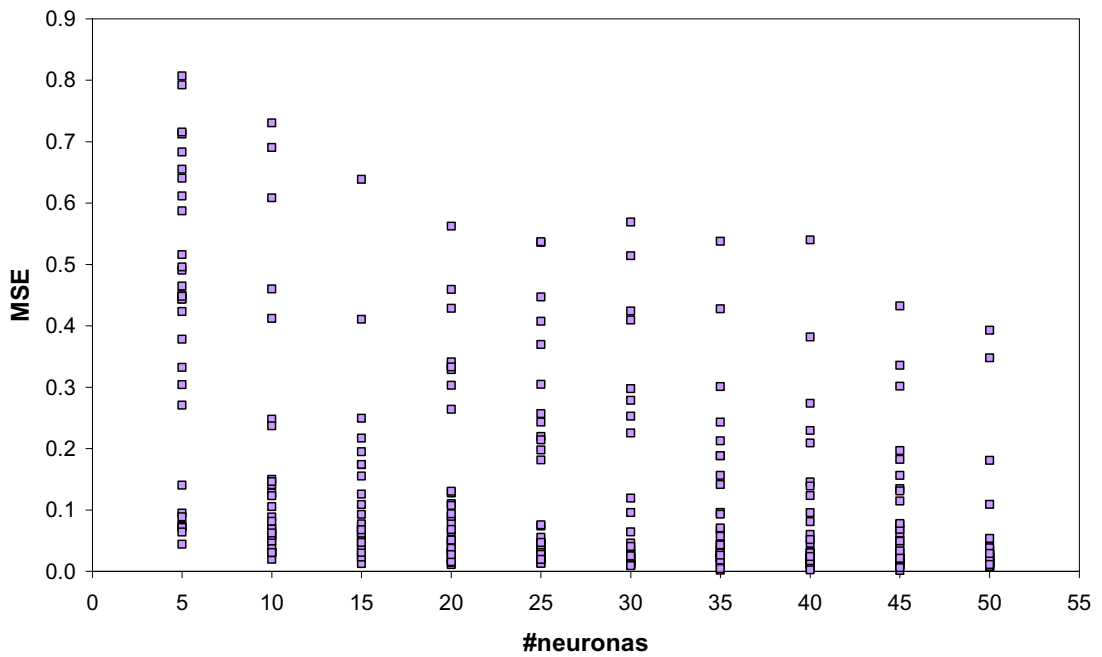


Figura 4.91. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo trainlm.

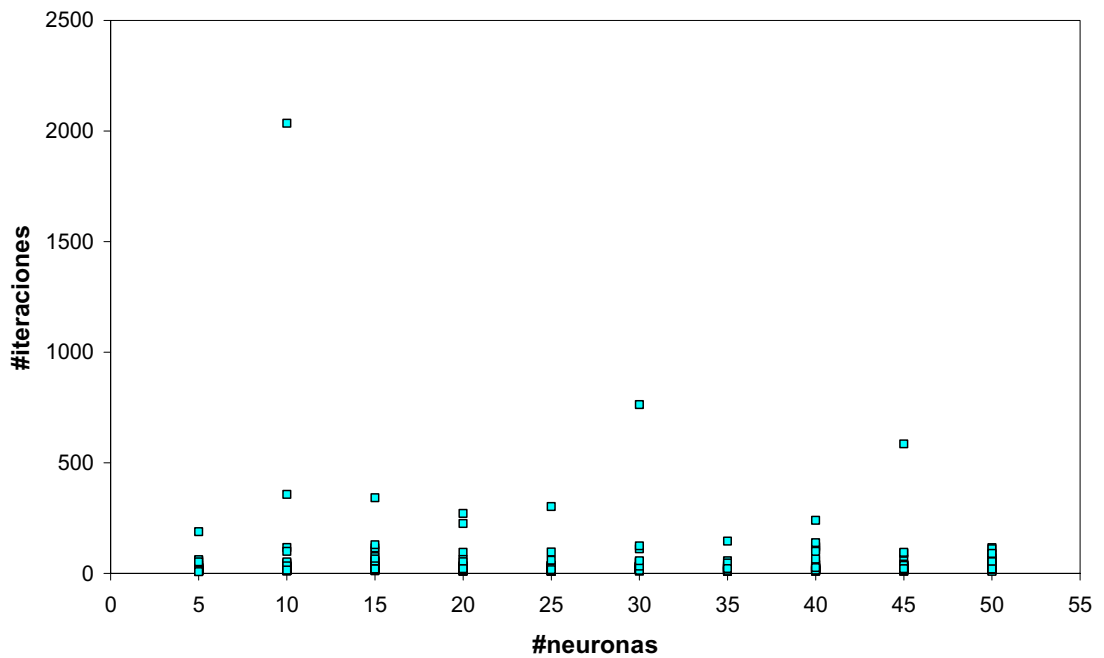


Figura 4.92. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo trainlm.

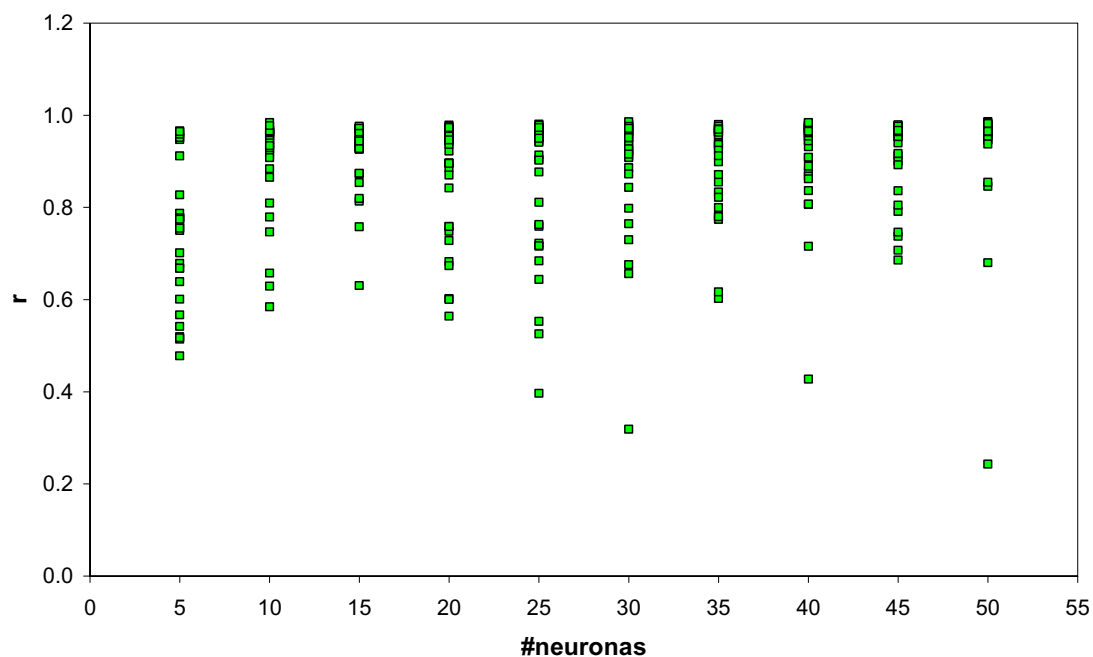


Figura 4.93. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo trainlm.

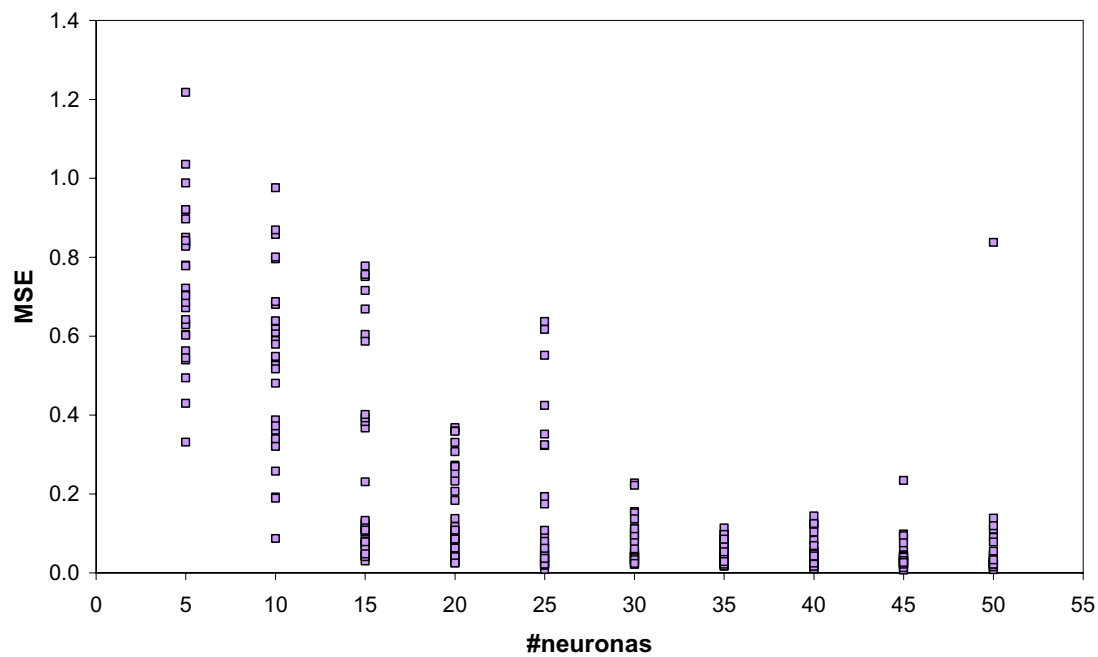


Figura 4.94. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo trainrp.

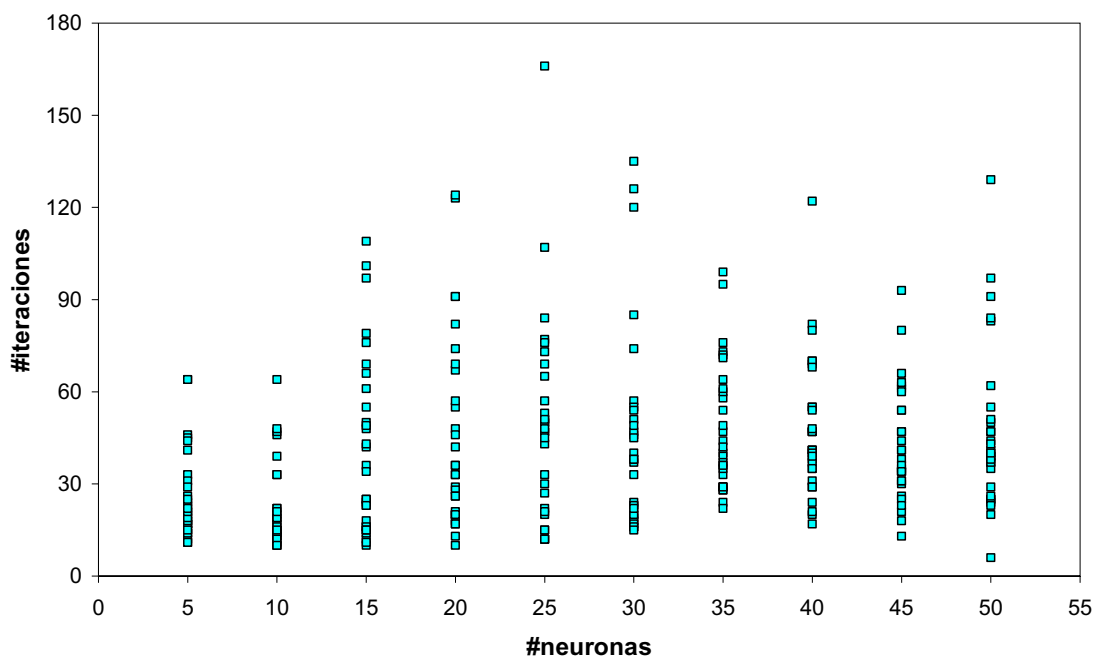


Figura 4.95. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo trainpr.

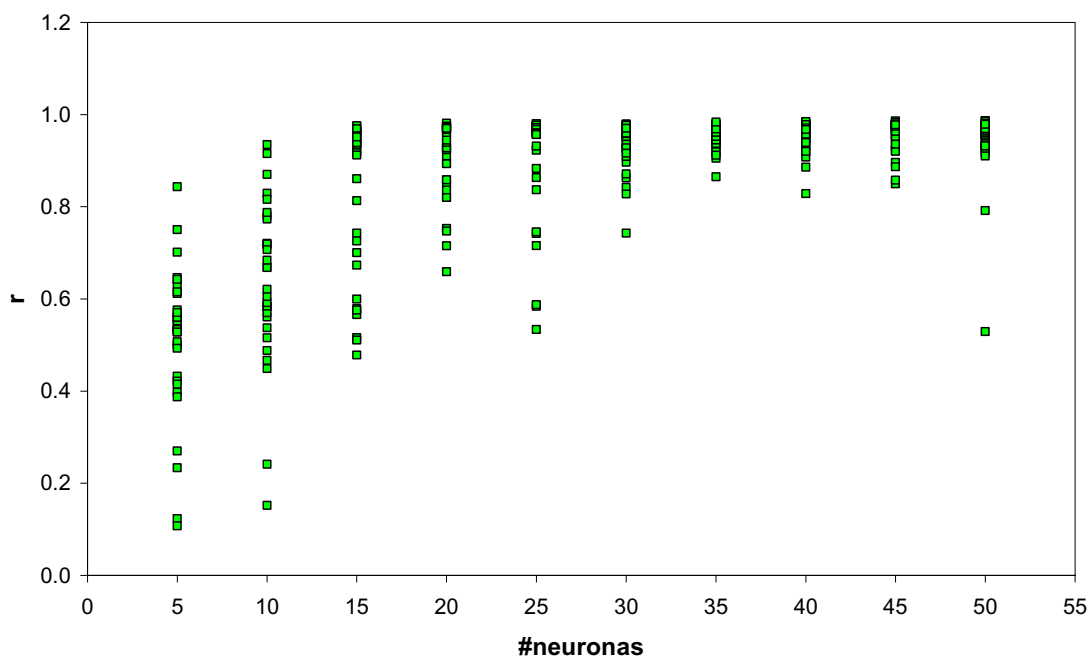


Figura 4.96. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo trainpr.

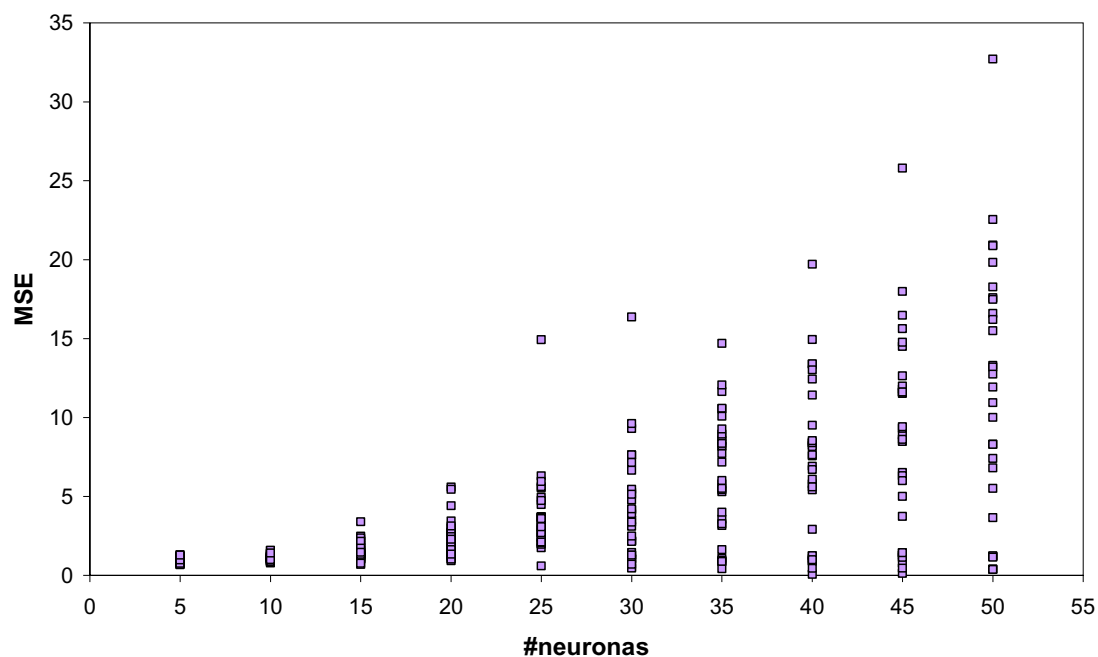


Figura 4.97. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo traingdm.

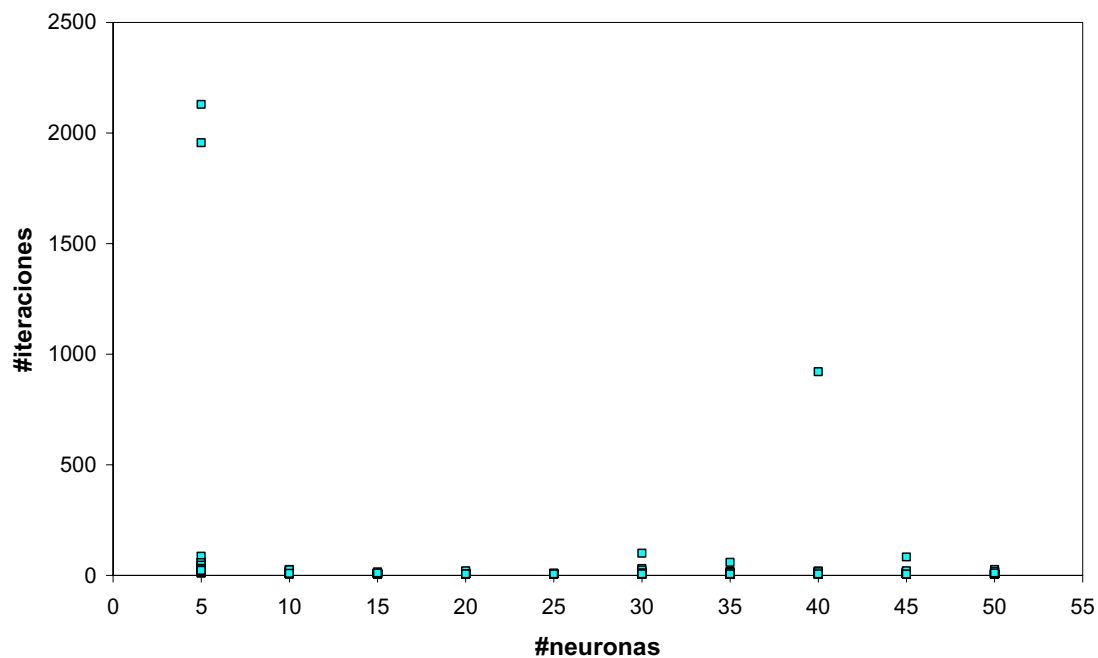


Figura 4.98. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo traingdm.

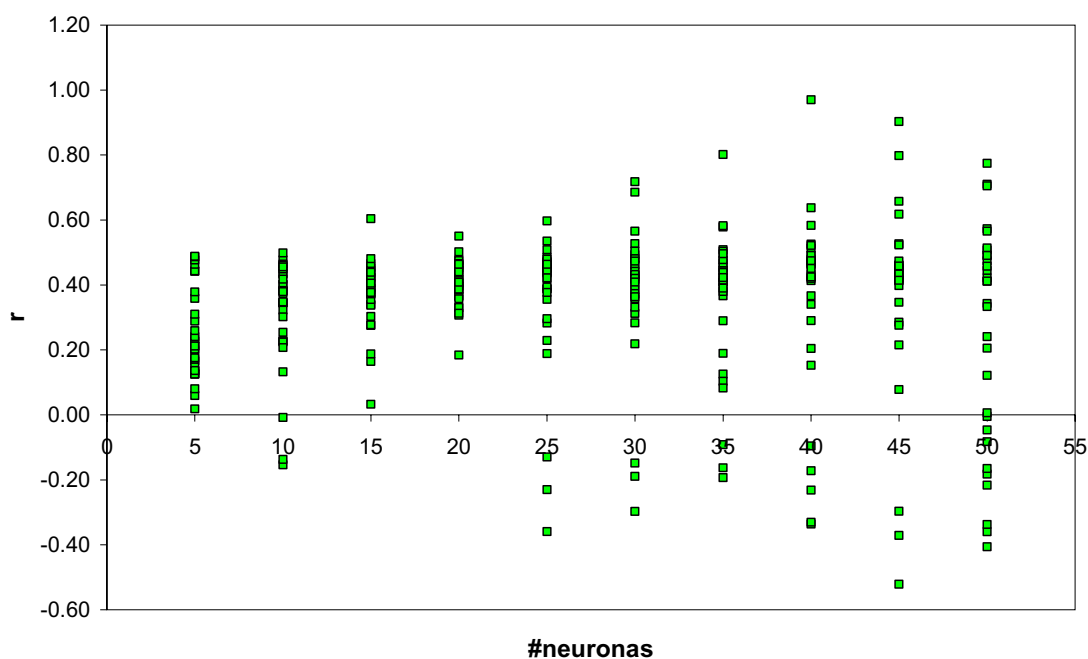


Figura 4.99. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3 con el algoritmo `trainngdm`.

Por otro lado los valores de r del `trainlm` y `trainrp` fueron los más altos, mientras que el `trainngdm` presentó valores muy pobres de correlación, inclusive con valores negativos. Para cada algoritmo los valores de r no tienen una tendencia clara en función del número de neuronas en la capa oculta.

Considerando que en términos generales, tanto el `trainlm` como el `trainrp` tienen valores de MSE bajos y r altos, cualquiera de estos dos algoritmos serían apropiados para entrenar la red de transmisión de proteína.

4.5.2.4. Red normalizada de resistencias hidráulicas.

En las Figuras 4.100, 4.101 y 4.102, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN1n, con el algoritmo de entrenamiento `trainlm`.

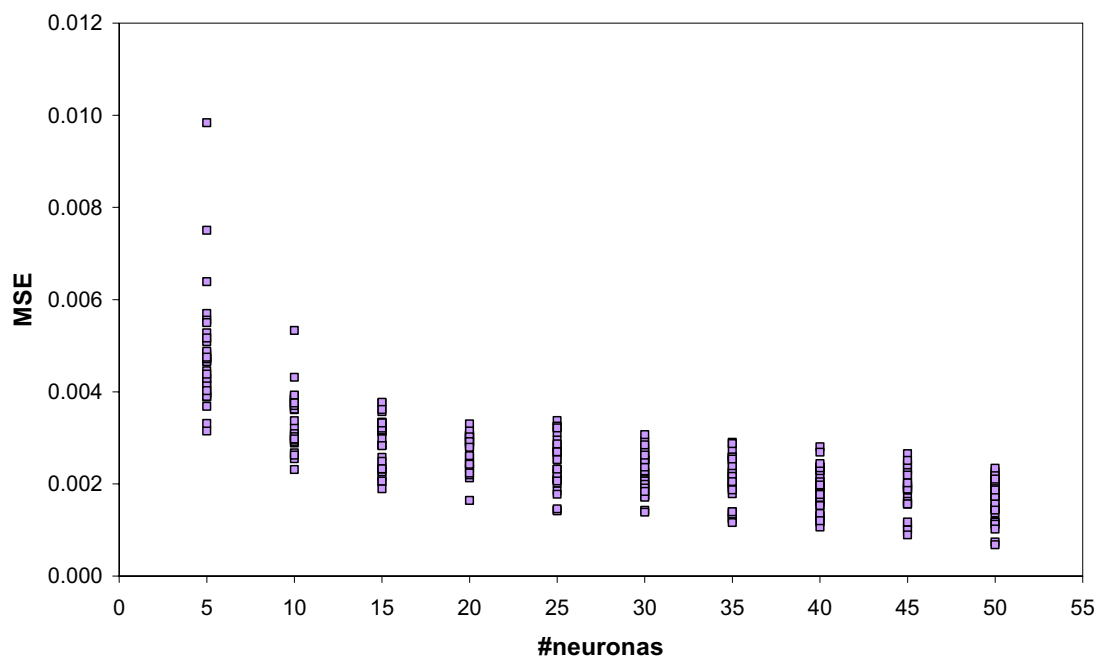


Figura 4.100. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo trainlm.

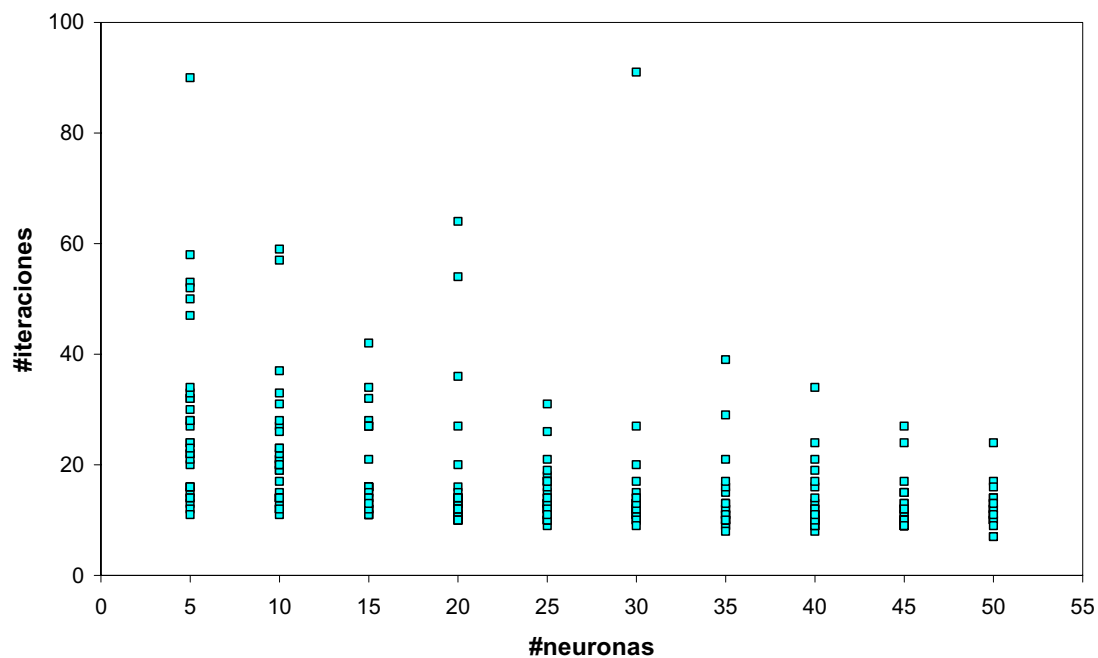


Figura 4.101. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo trainlm.

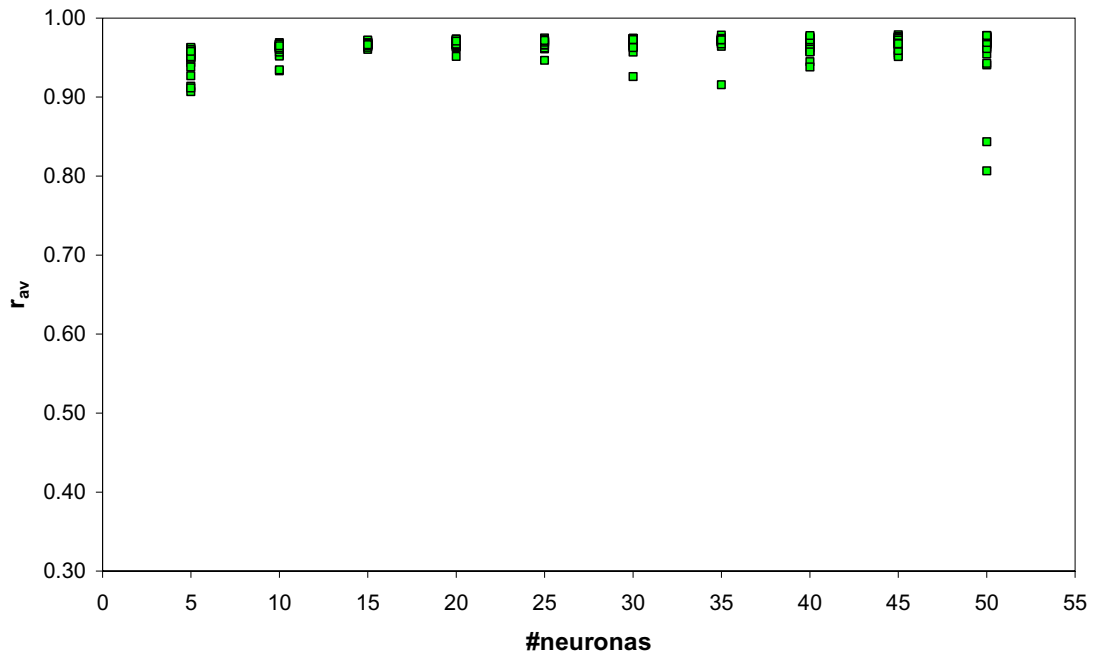


Figura 4.102. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo trainlm.

En las Figuras 4.103, 4.104 y 4.105, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN1n, con el algoritmo de entrenamiento trainrp.

En las Figuras 4.106, 4.107 y 4.108, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN1n, con el algoritmo de entrenamiento traingdm.

El análisis de estas figuras nos indica que el algoritmo con menores valores de MSE, es el trainlm, seguido por el trainrp y por último con una gran diferencia el traingdm. A su vez, en las redes entrenadas con trainlm, el valor de MSE desciende a medida que aumenta el número de neuronas en la capa oculta, en trainrp no se tiene tendencia, mientras que en el caso de traingdm, el MSE aumenta con el tamaño de la capa oculta.

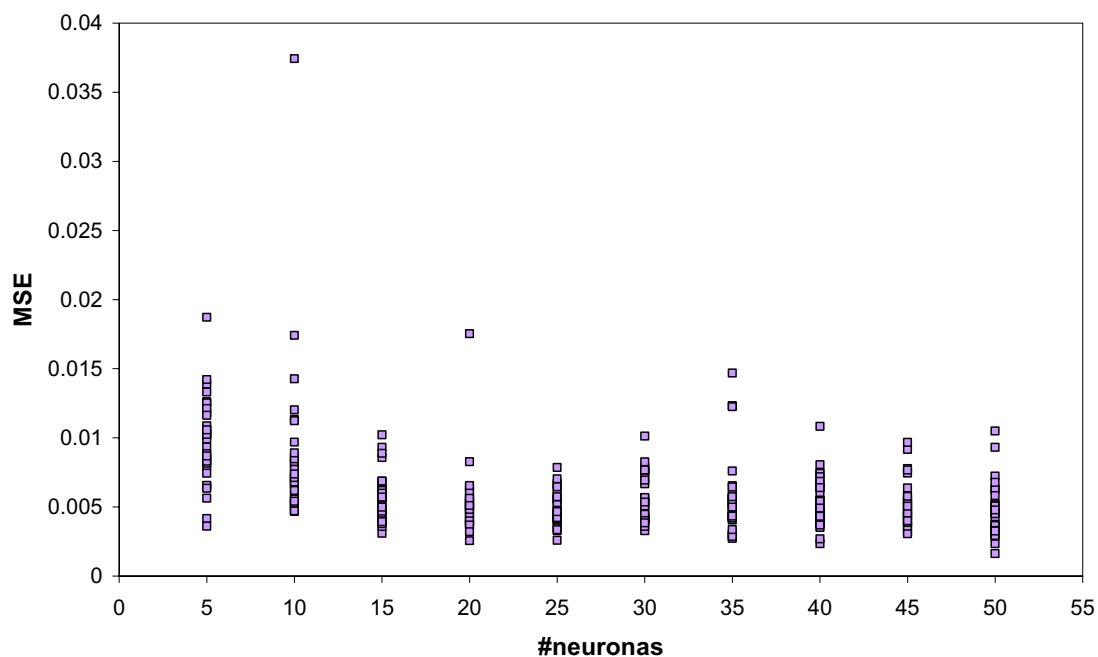


Figura 4.103. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo trainrp.

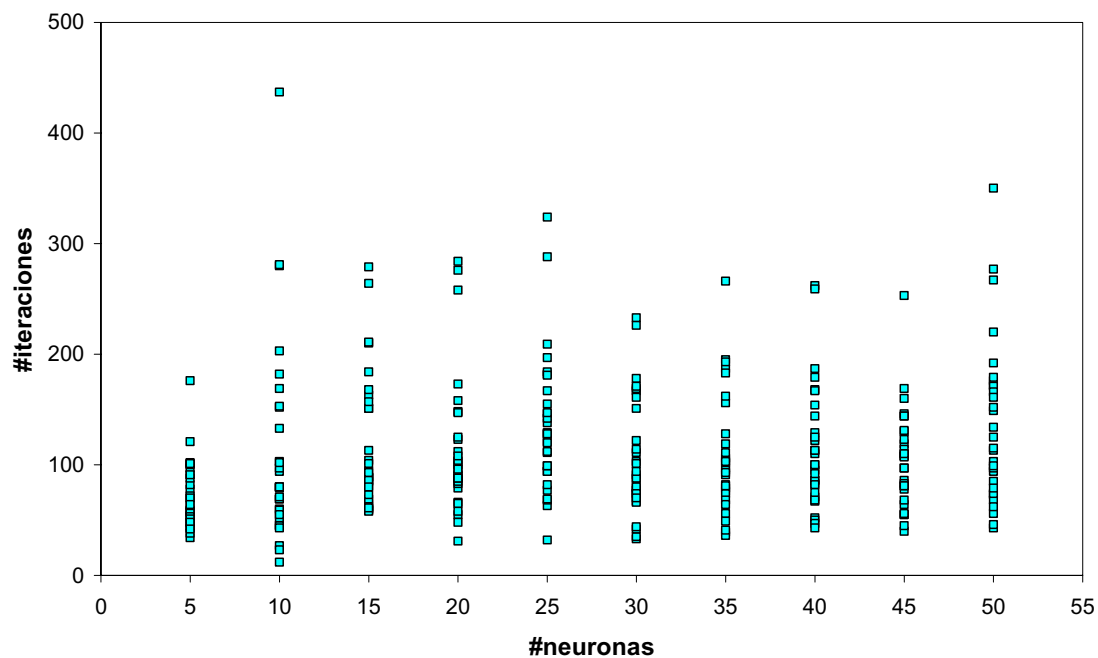


Figura 4.104. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo trainrp.

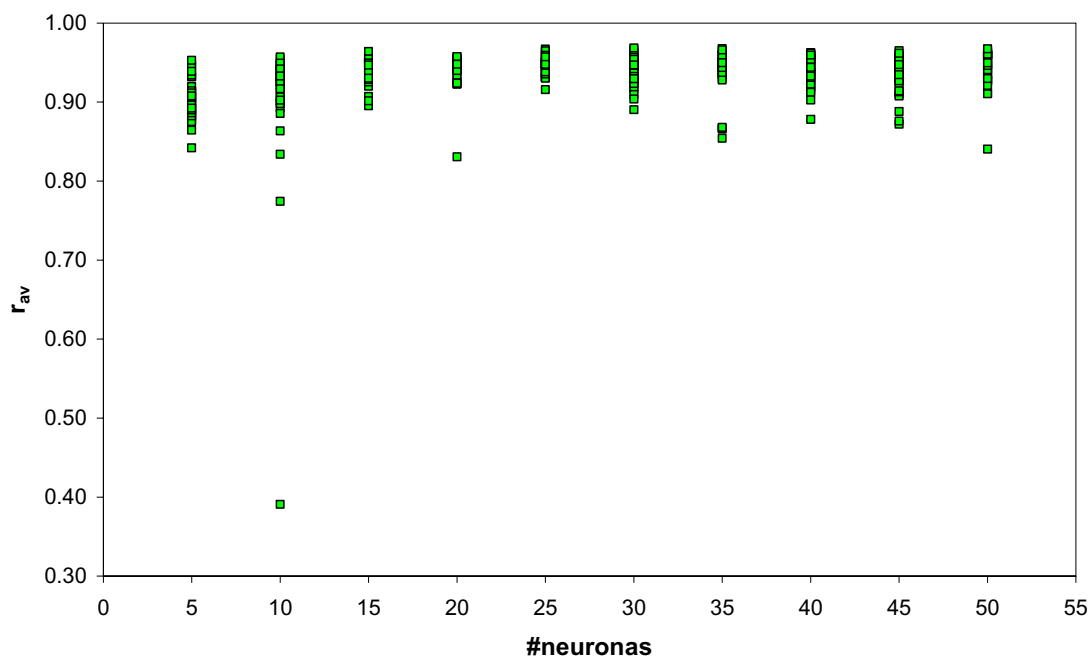


Figura 4.105. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo trainrp.

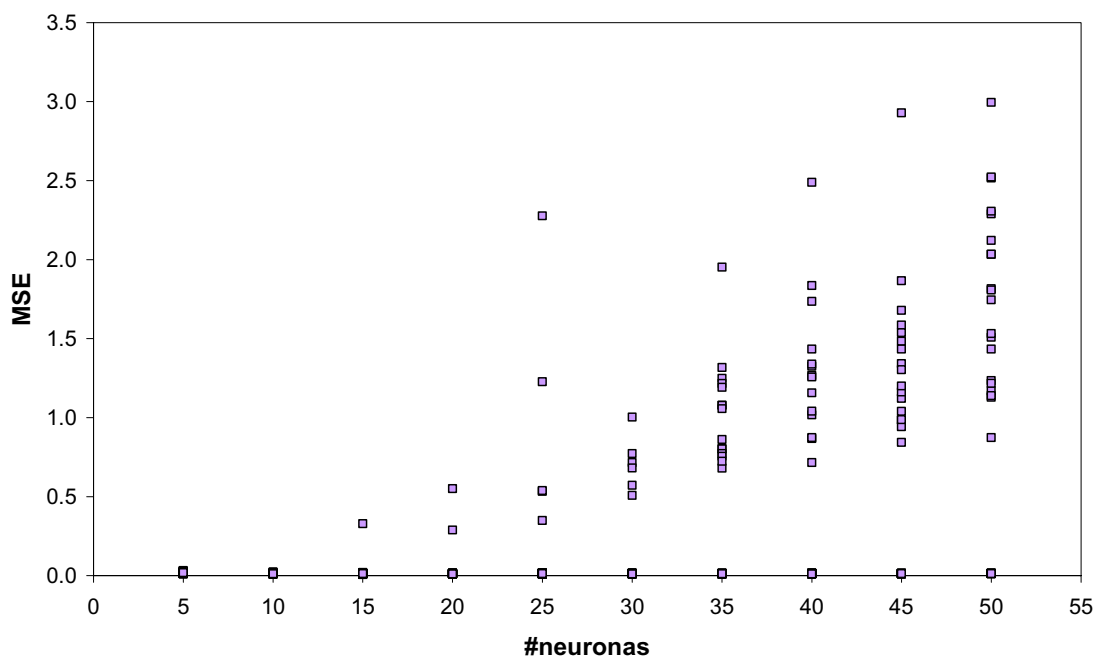


Figura 4.106. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo traingdm.

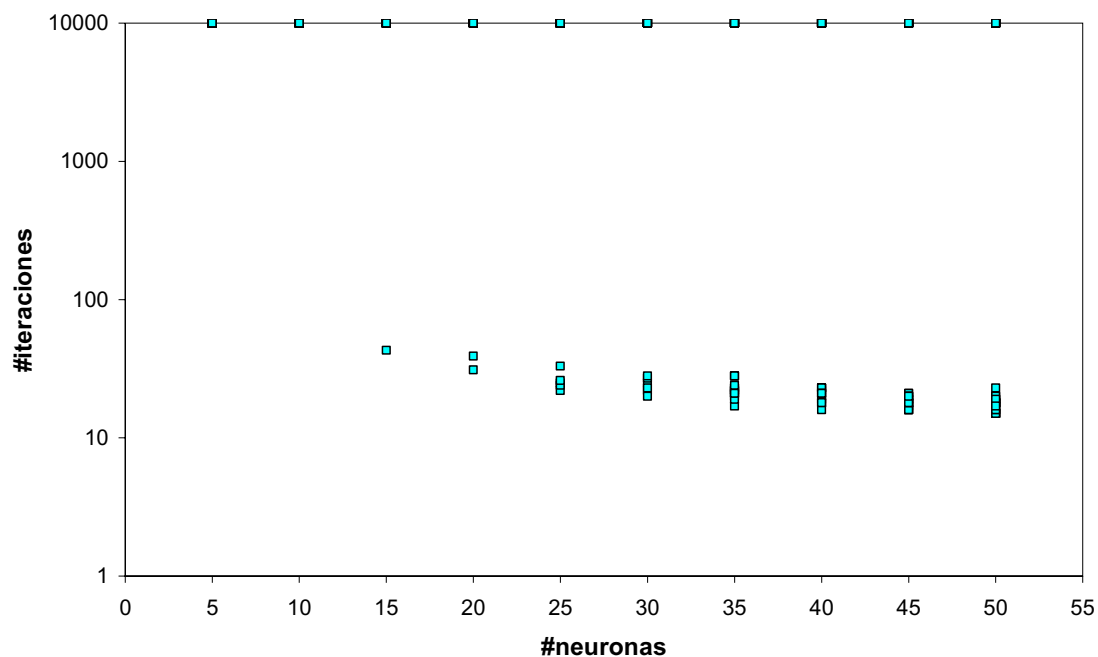


Figura 4.107. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo traingdm.

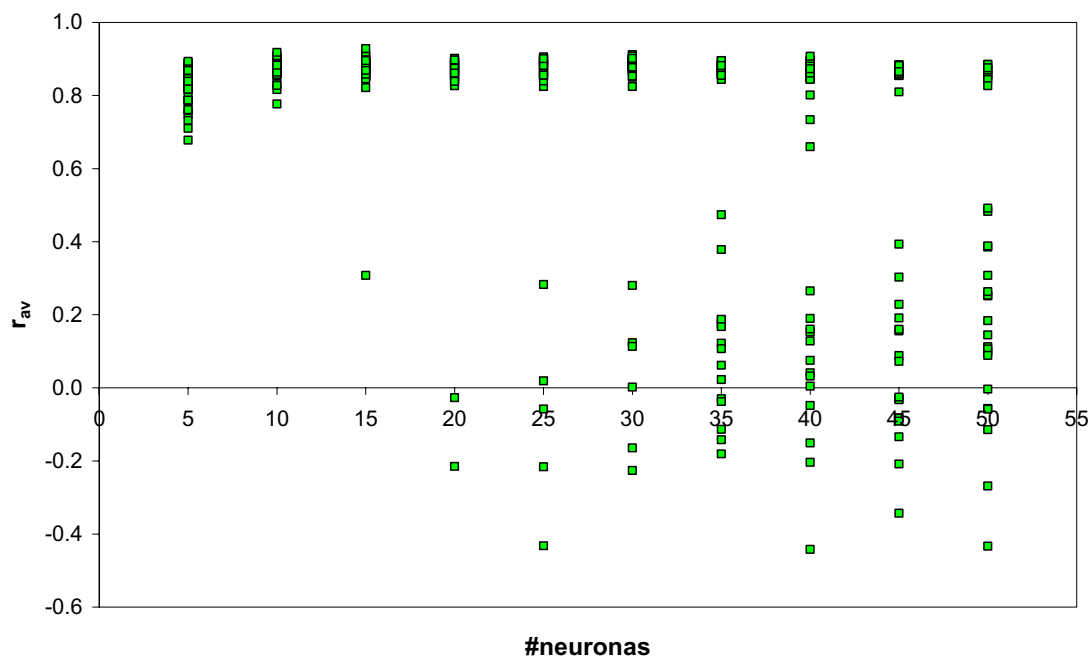


Figura 4.108. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN1n con el algoritmo traingdm.

En cuanto al número de iteraciones se observa que este es menor en el `trainlm`, seguido de cerca por `trainrp` y con valores altísimos para `traingdm` (hasta el límite de 10000). Esto indica que el `traingdm` tiene problemas para llegar a la convergencia en esta red, mientras que el `trainlm` es el algoritmo que más rápidamente converge. En las redes entrenadas con `trainlm` se observa una tendencia descendente del número de iteraciones con el tamaño de la capa oculta. En los otros dos algoritmos no se detecta una tendencia clara del número de iteraciones con respecto al número de neuronas en la capa oculta.

Por otro lado los valores de r del `trainlm` fueron los más altos, seguidos por `trainrp` y `traingdm` presentó valores más bajos de correlación. En ninguno de los algoritmos se tienen tendencias claras del valor de r con el tamaño de la capa oculta.

Así, teniendo en cuenta que en términos generales `trainlm` produjo el menor MSE y mayor r , se puede indicar que este es el algoritmo más apropiado para entrenar la red normalizada de resistencias hidráulicas.

4.5.2.5. Red normalizada de flujo de permeado.

En las Figuras 4.108, No. 4.110 y No. 4.111, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 10 repeticiones de la red ANN2n, con el algoritmo de entrenamiento `trainlm`.

En las Figuras 4.112, 4.113 y 4.114, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 10 repeticiones de la red ANN2n, con el algoritmo de entrenamiento `trainrp`.

En las Figuras 4.115, 4.116 y 4.117, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y r , en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 10 repeticiones de la red ANN2n, con el algoritmo de entrenamiento `traingdm`.

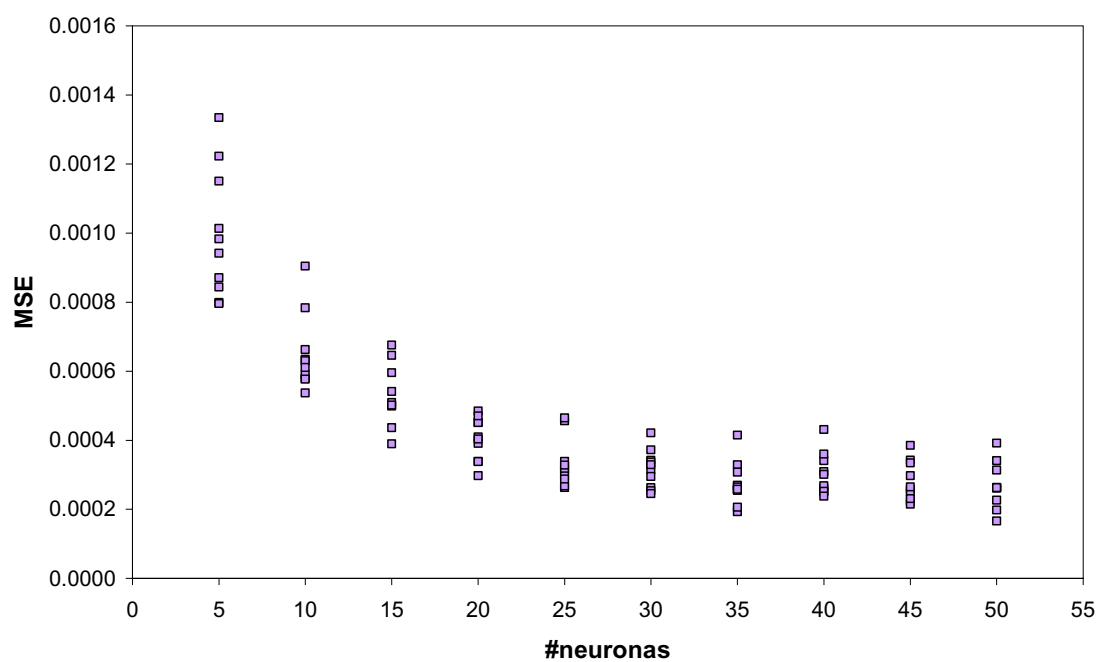


Figura 4.109. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo trainlm.

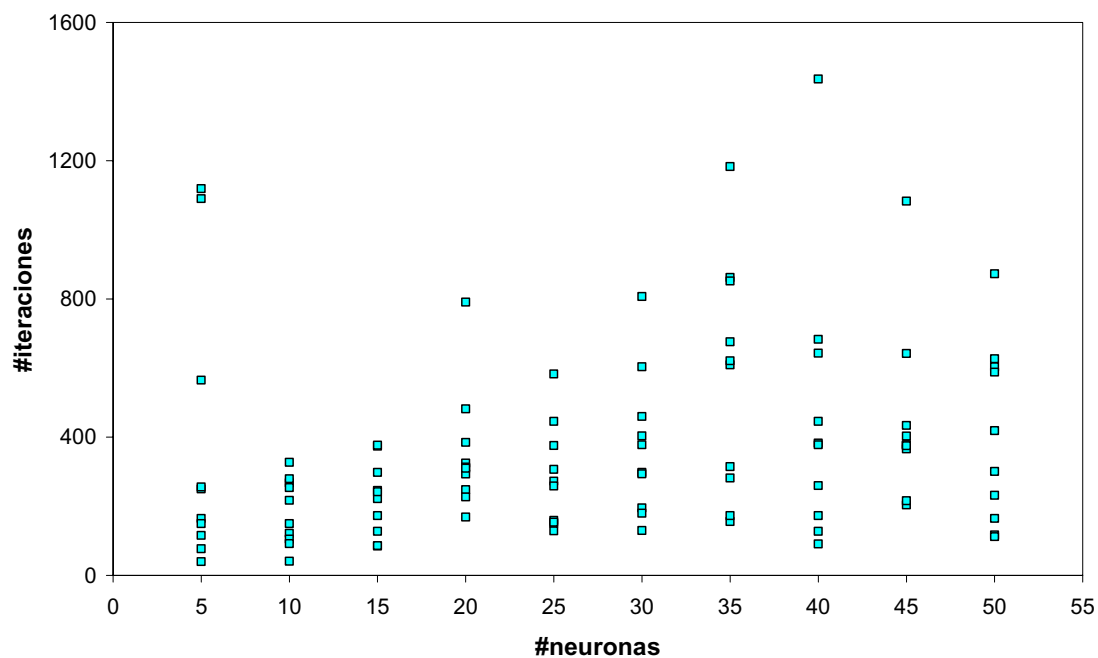


Figura 4.110. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo trainlm.

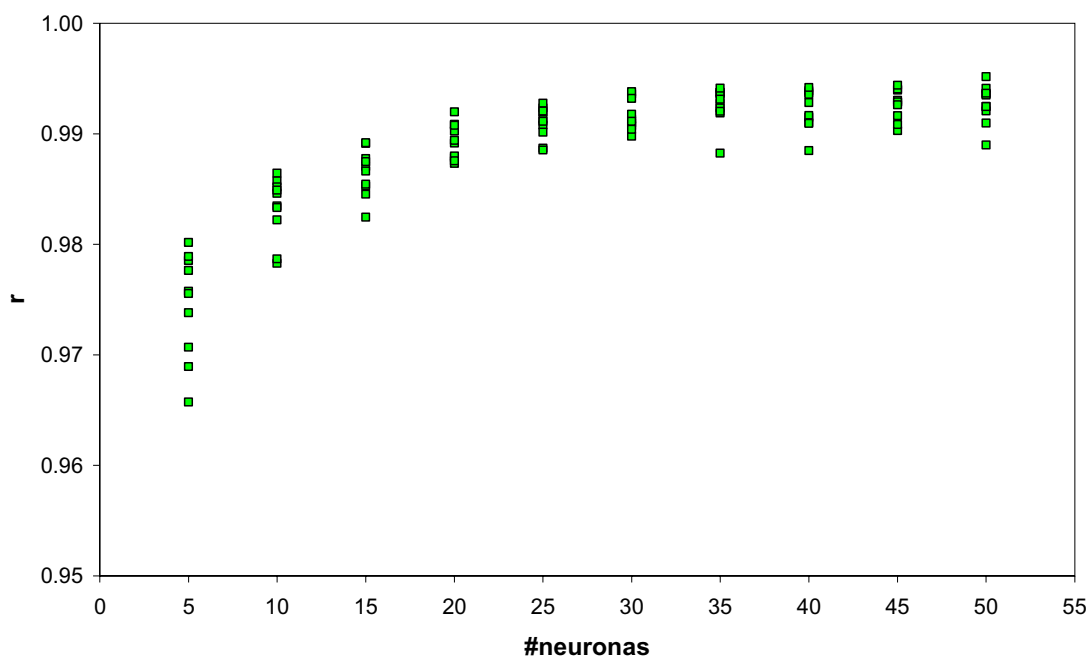


Figura 4.111. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo trainlm.

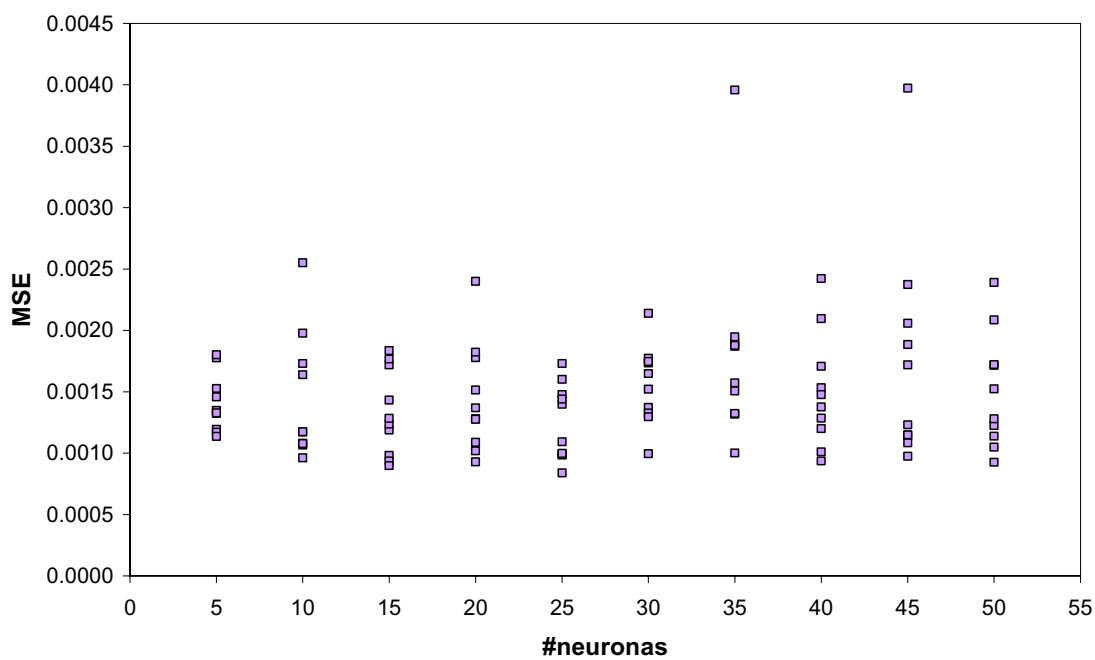


Figura 4.112. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo trainrp.

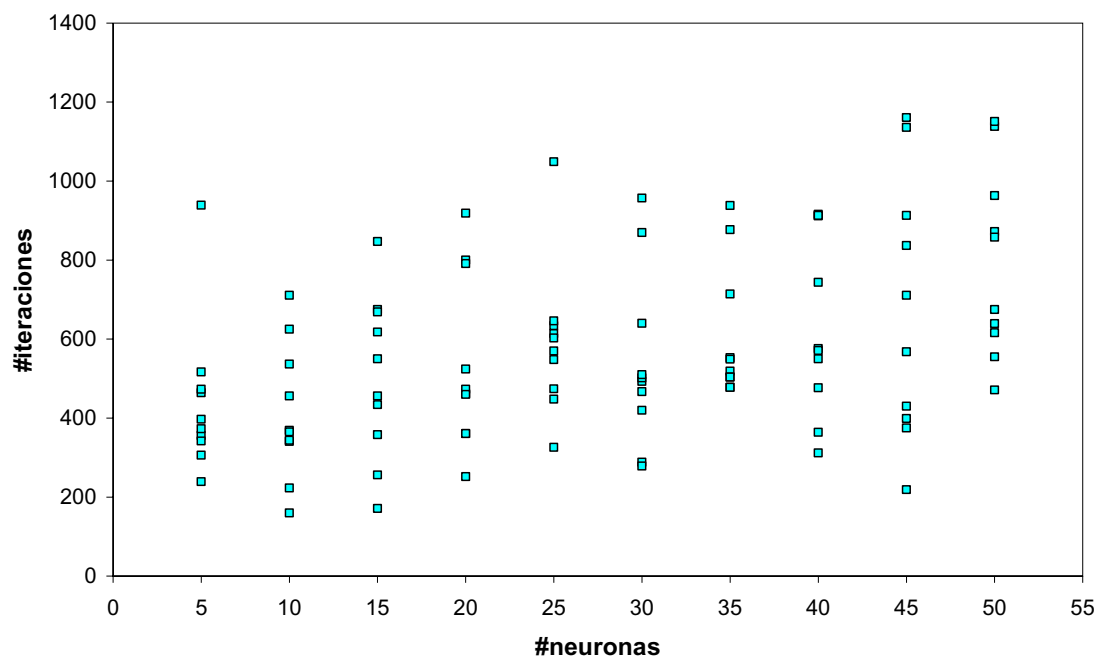


Figura 4.113. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo trainrp.

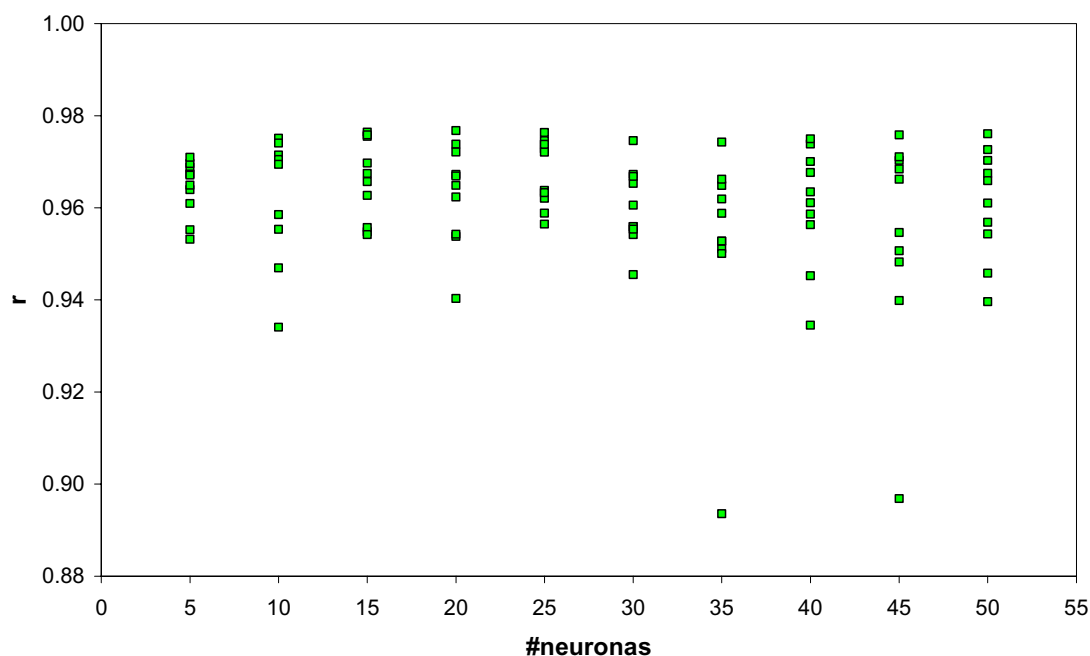


Figura 4.114. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo trainrp.

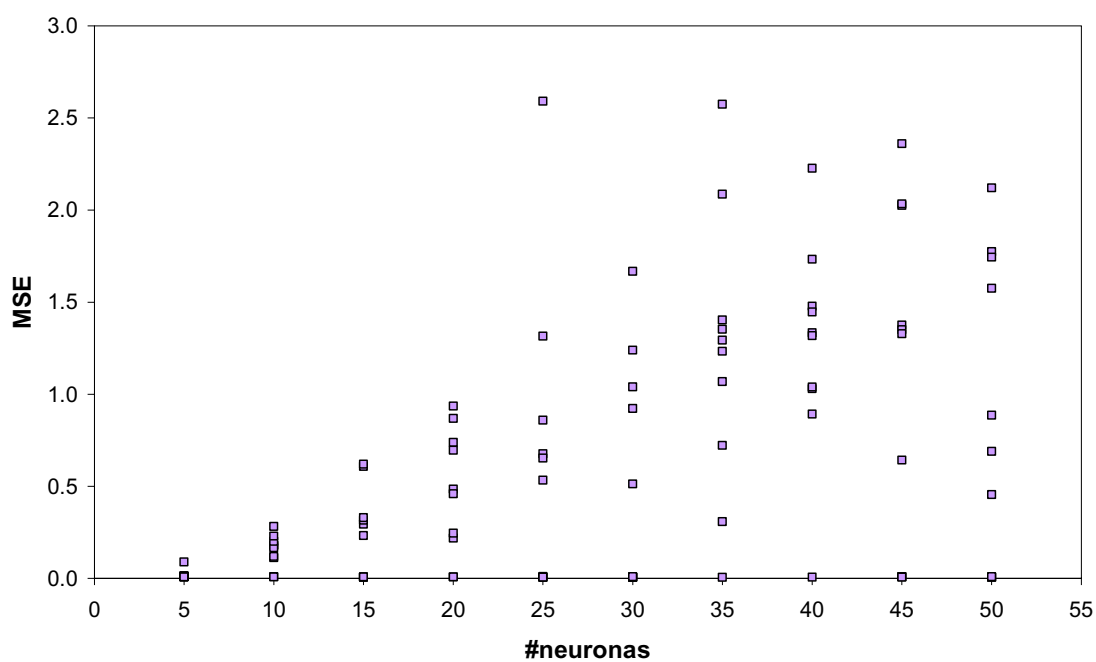


Figura 4.115. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo traingdm.

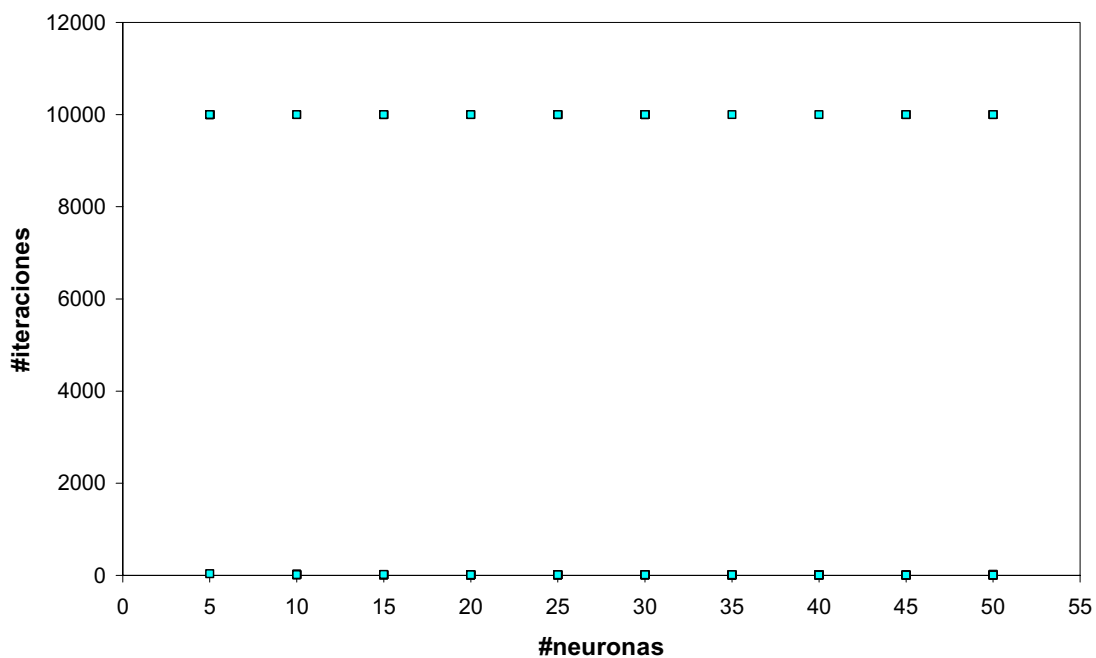


Figura 4.116. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo traingdm.

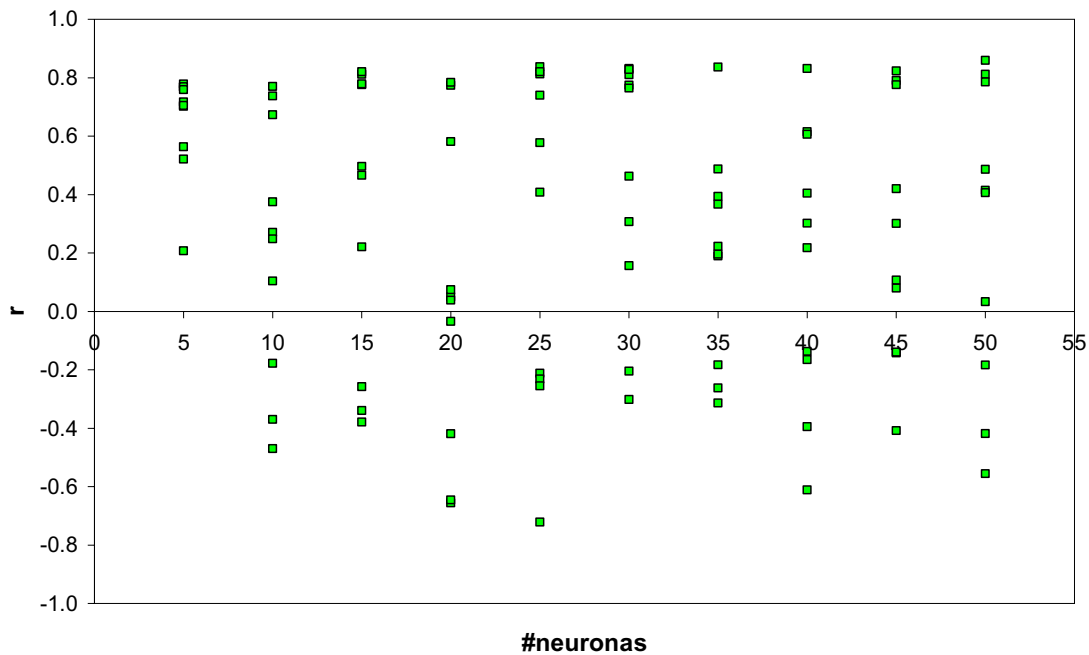


Figura 4.117. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN2n con el algoritmo traingdm.

Estas Figuras muestran que el algoritmo con menores valores de MSE en este caso, es el trainlm, seguido por el trainrp y por último con una gran diferencia por el traingdm. A su vez, en las redes entrenadas con trainlm el valor de MSE desciende a medida que aumenta el número de neuronas en la capa oculta. El trainrp no presenta ninguna tendencia y el traingdm el MSE presenta tendencia ascendente con el número de neuronas en la capa oculta.

En cuanto al número de iteraciones se observa que este es menor en el trainlm, seguido muy de cerca por trainrp y con valores muchísimo más altos para traingdm (la mayoría con valores de 10000). Lo que indica que el trainlm converge más rápido en esta red, a la vez que posee menor error, según lo indicado por las figuras de MSE. Por su parte el traingdm presenta problemas muy significativos de convergencia. Para ninguno de los algoritmos se detectó tendencia clara del número de iteraciones con respecto al número de neuronas en la capa oculta.

Por otro lado los valores de r del trainlm fueron los más altos, seguidos por trainrp, mientras que el traingdm presentó valores muy pobres de correlación, inclusive con

valores negativos. Al interior de *trainlm* los valores de *r* se incrementan a medida que se aumenta el tamaño de la capa oculta. En el caso de *trainrp* y *traingdm*, no se tienen tendencias claras en este sentido.

Teniendo en cuenta que en términos generales, el *trainlm* fue el de menor MSE y mayor *r*, además de poseer un buen comportamiento del número de iteraciones, se puede indicar que este es el algoritmo más apropiado para entrenar la red normalizada de flujo de permeado.

4.5.2.6. Red normalizada de transmisión de proteína.

En las Figuras 4.118, 4.119 y 4.120, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y *r*, en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN3n, con el algoritmo de entrenamiento *trainlm*. En las Figuras 4.121, 4.122 y 4.123, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y *r*, en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN3n, con el algoritmo de entrenamiento *trainrp*. En las Figuras 4.124, 4.125 y 4.126, se presentan respectivamente los valores del MSE, No. de iteraciones y *r*, en función del número de neuronas en la capa oculta, para las 30 repeticiones de la red ANN3n, con el algoritmo de entrenamiento *traingdm*.

Estos datos indican que el *trainlm* que tienen menores valores de MSE, seguido por *trainrp*, y por último el *traingdm*, con valores mucho más altos de MSE. A su vez, en las redes entrenadas con *trainlm* el valor de MSE desciende a medida que aumenta el número de neuronas en la capa oculta; las de *trainrp* no muestra ninguna tendencia y en las de *traingdm*, el MSE aumenta con el tamaño de la capa oculta. En cuanto al número de iteraciones se observa que este es menor en *trainlm*, seguido por *trainrp* y con valores muchísimo más altos para *traingdm* (la mayoría con valores de 10000). Esto indica que *trainlm* converge más rápido en esta red, a la vez que posee menor error, según lo indicado por las figuras de MSE. Por su parte *traingdm* presenta problemas muy significativos de convergencia. En las redes entrenadas con *trainlm* se observa que el número de iteraciones disminuye con el tamaño de la capa oculta, mientras que en ninguno de los otros dos algoritmos se detectó tendencia clara en este sentido.

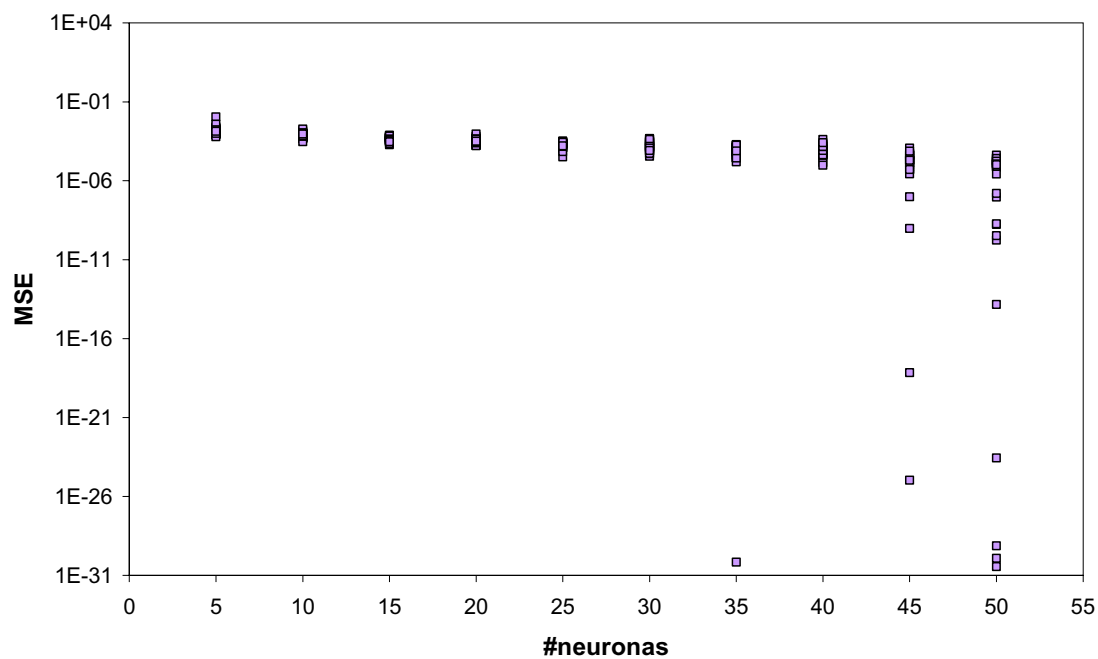


Figura 4.118. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo trainlm.

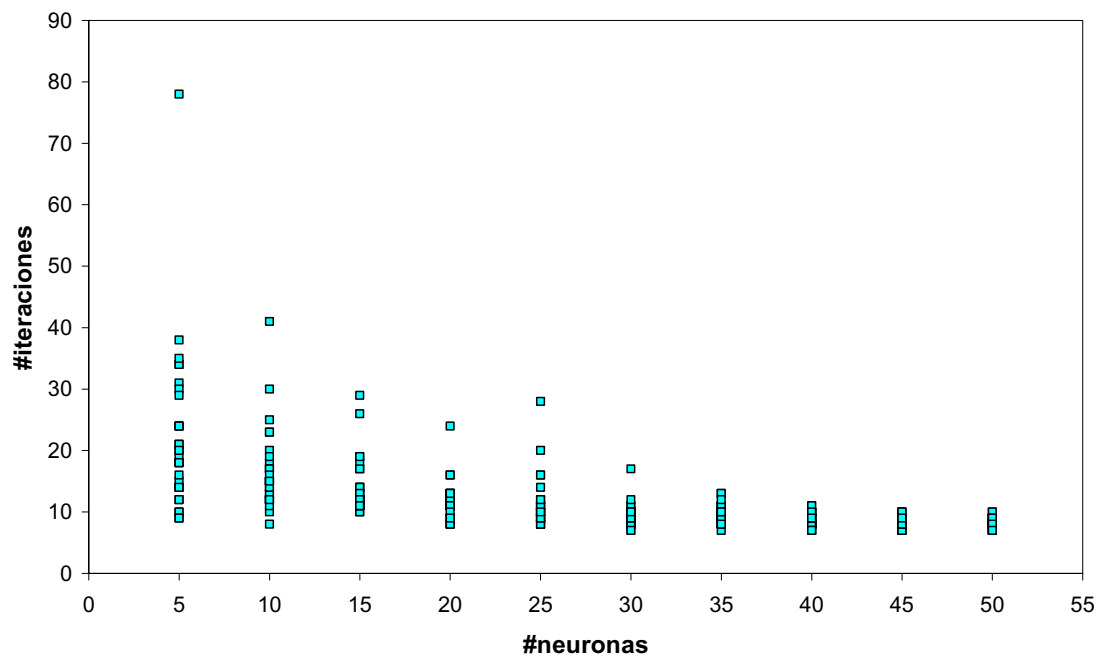


Figura 4.119. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo trainlm.

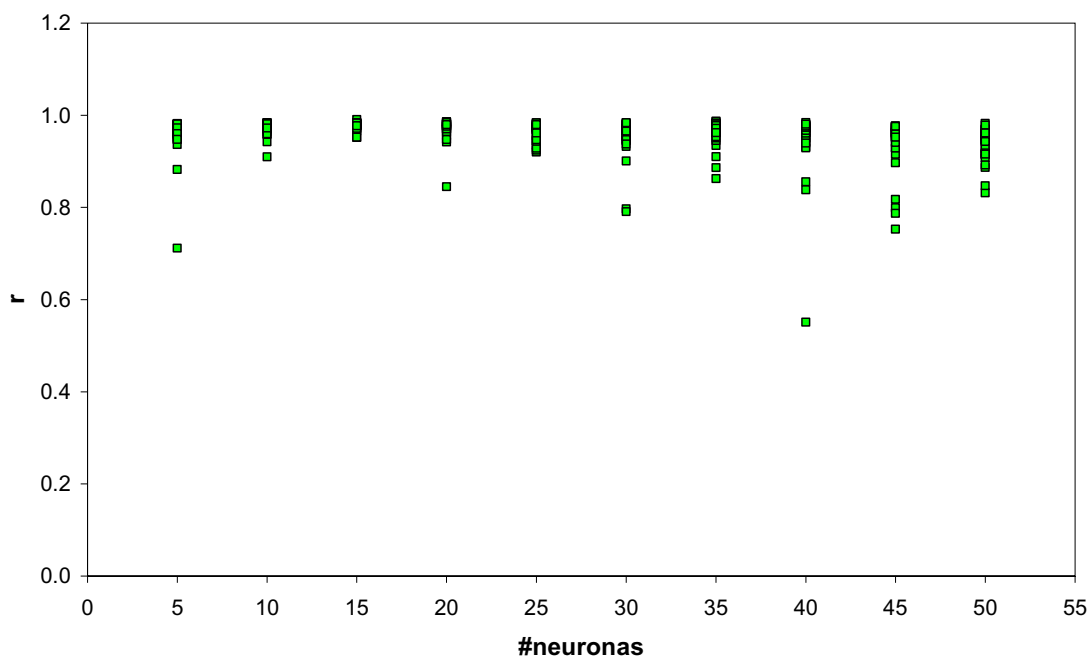


Figura 4.120. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo trainlm.

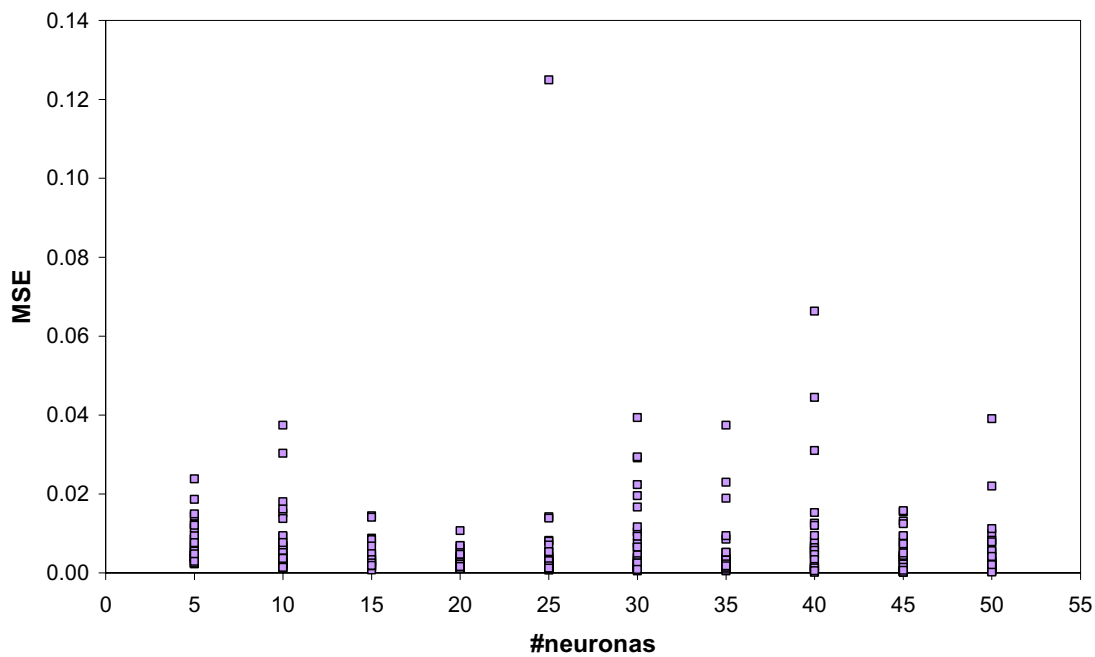


Figura 4.121. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo trainrp.

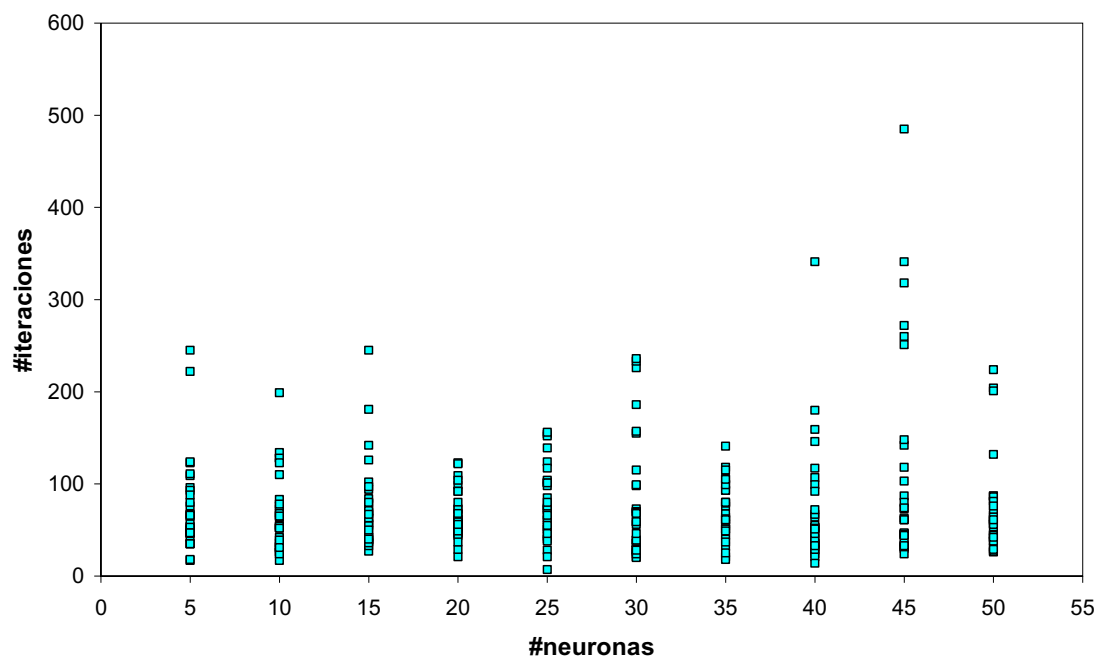


Figura 4.122. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo trainrp.

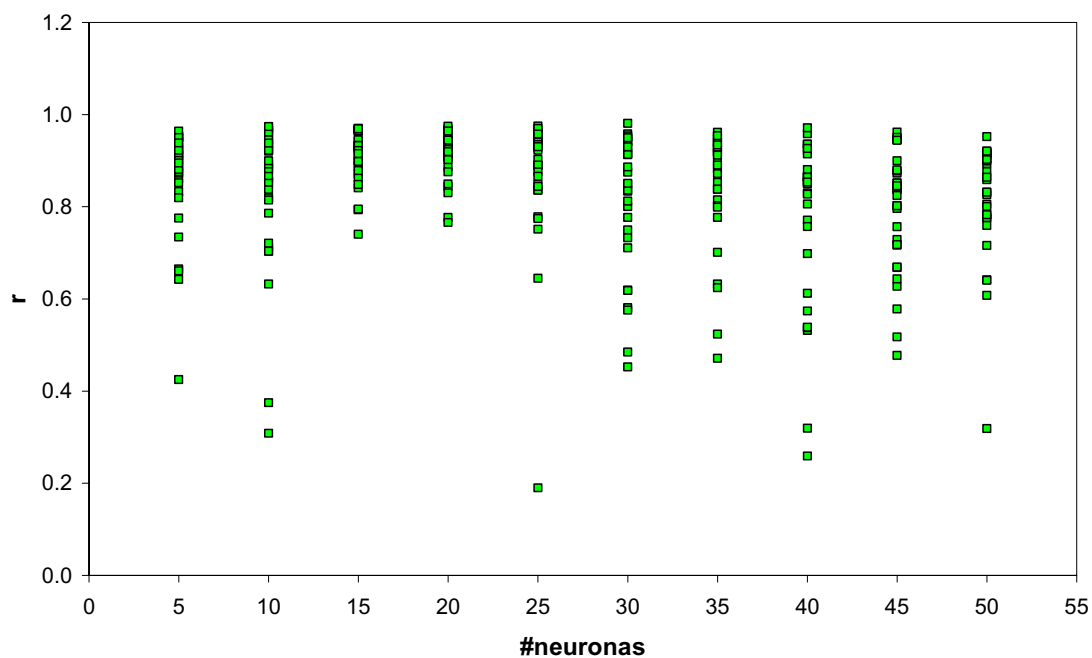


Figura 4.123. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo trainrp.

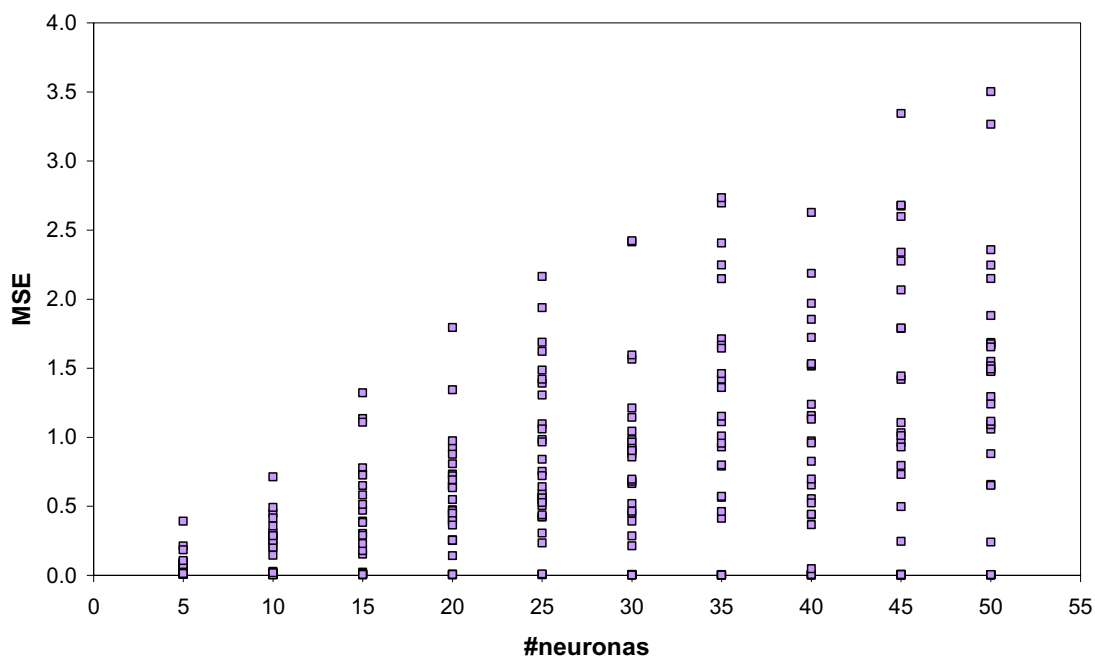


Figura 4.124. MSE en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo traingdm.

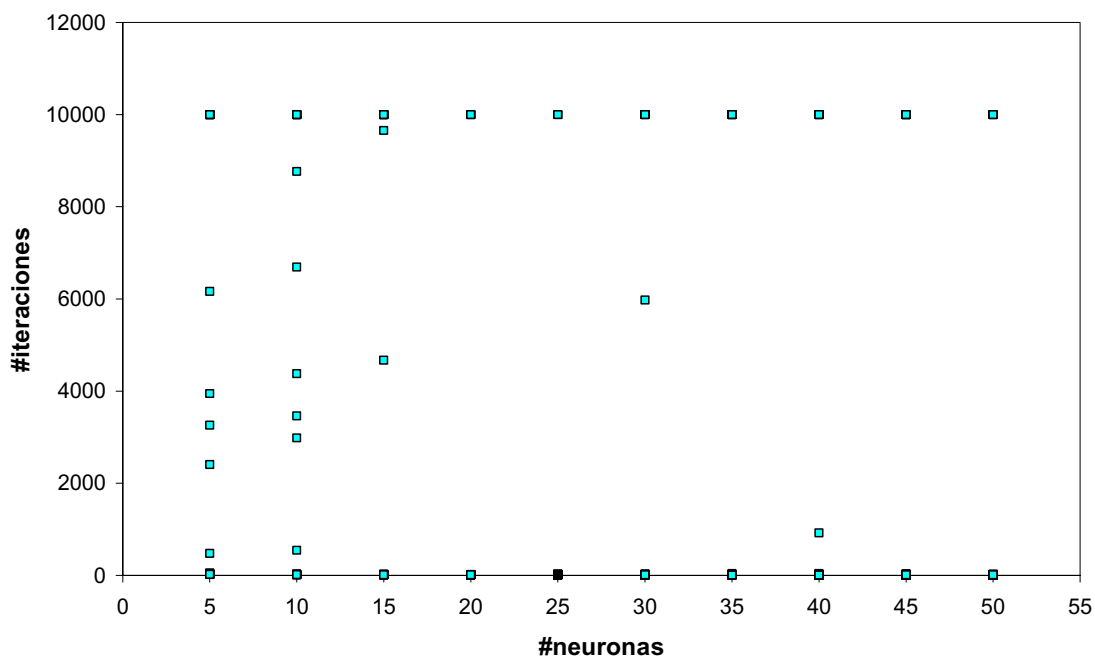


Figura 4.125. Número de iteraciones en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo traingdm.

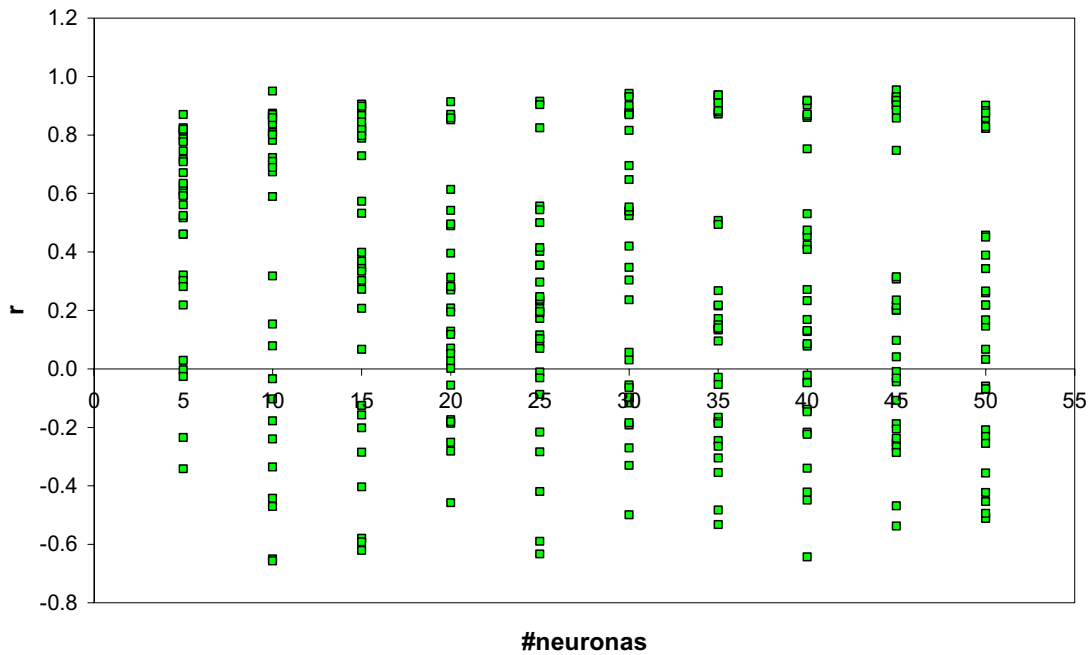


Figura 4.126. Valores de correlación (r) en función del número de neuronas de la capa oculta, para la red ANN3n con el algoritmo traingdm.

Por otro lado los valores de r de trainlm y trainrp fueron los más altos, mientras que el traingdm presentó valores muy pobres de correlación, inclusive con valores negativos. Para cada algoritmo los valores de r no tienen una tendencia clara en función del número de neuronas en la capa oculta.

Teniendo en cuenta que en términos generales trainlm da lugar a valores de MSE bajos y r altos y los valores de iteraciones bajos, es este el algoritmo más apropiado para entrenar la red normalizada de transmisión de proteína.

4.5.3. Efecto de la etapa de normalización.

Comparando los valores de MSE y r, para las redes ANN1, ANN2, ANN3 con ANN1n, ANN2n y ANN3n respectivamente (Figuras 4.73 – 4.126), se puede apreciar que los valores de MSE son considerablemente menores (varios ordenes de magnitud) para las redes normalizadas, con respecto a las redes sin normalizar. Esto se debe fundamentalmente a que el MSE depende de las unidades de las variables que se estén

ajustando y al normalizar, las variables que se ajustan son adimensionales en un rango entre 0 y 1. En cuanto a los valores de r obtenidos en las redes sin normalizar, no se alejan de manera considerable de los obtenidos para las redes normalizadas.

Por otro lado, en cuanto al número de iteraciones, el proceso de normalización no afecta de igual forma a todas las redes, y parece tener efecto diferente en función del algoritmo de entrenamiento usado. Para las redes entrenadas con `trainlm`, la normalización en todos los casos disminuye los valores del número de iteraciones. En el caso de `trainrp`, la normalización aumenta los valores del número de iteraciones, en todos los casos. Con `traingdm`, el número de iteraciones disminuye entre ANN1 y ANN1n (Figuras 4.80 y 4.107). Por el contrario para el mismo algoritmo, el número de iteraciones aumenta dramáticamente al pasar de ANN2, ANN3 a ANN2n, ANN3n respectivamente (Figuras 4.89, 4.98, 4.116 y 4.125).

El comportamiento del algoritmo `traingdm` se puede explicar con base en que las redes que usan funciones de transferencia sigmoide en la capa oculta, tienen el problema de que el gradiente puede tener una magnitud muy pequeña cuando la pendiente se aproxima a cero y esto causa que los cambios obtenidos en los pesos y las bias, sea muy pequeño, aunque estas se encuentren muy alejados de sus valores óptimos (Demuth y Beale, 2002). Al realizar el proceso de normalización, las redes normalizadas (ANN2n y ANN3n), manejan valores mucho más pequeños que las sin normalizadas (ANN2 y ANN3), por lo que este efecto se hace más notorio, lo que hace que el número de iteraciones se dispare porque se requieren muchos más pasos para llegar al óptimo, ya que se presentan gradientes mucho más pequeños. Entre las redes ANN1 y ANN1n, no se detecta este comportamiento, porque manejan valores de las salidas mucho más grandes y por el contrario parece favorecerse la convergencia. En cuanto a los algoritmos `trainrp` y `trainlm`, el comportamiento es diferente porque justamente están pensados para eliminar este tipo de problemas (Demuth y Beale, 2002).

4.5.4. Comparación de los tres algoritmos en cada tipo de red.

Para mostrar de forma general, como es el efecto del algoritmo de entrenamiento sobre los valores de MSE y r simultáneamente, se elaboraron gráficos de r frente a MSE, en forma de polígonos envolventes convexos mínimos, en cuyo interior estarían ubicados los resultados correspondientes a cada algoritmo (10 ó 30 según el caso). Estos gráficos se hicieron para los tamaños de capa oculta de 5 y 50 neuronas. Teniendo en cuenta que lo más deseable es que se tengan valores altos de r y bajos de MSE, los polígonos que representan las mejores redes serán los que se encuentren más hacia la derecha y abajo en cada gráfica. A continuación se presentan los polígonos obtenidos para cada tipo de red, con cada uno de los algoritmos de entrenamiento, para tamaños de la capa oculta de 5 y 50 neuronas (Figura 4.127 – 4.138).

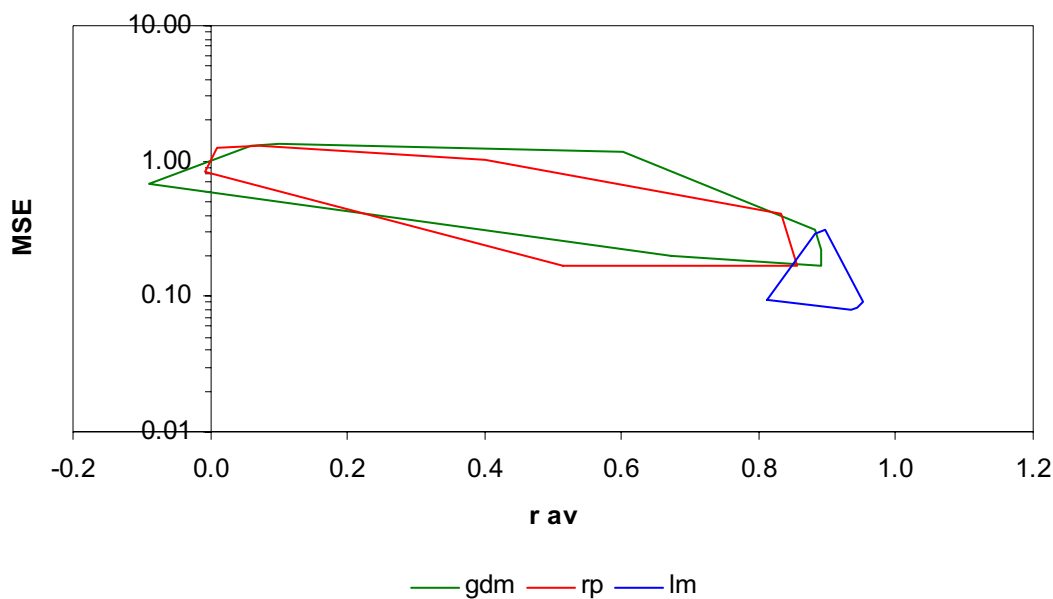


Figura 4.127. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN1 con 5 neuronas en la capa oculta.

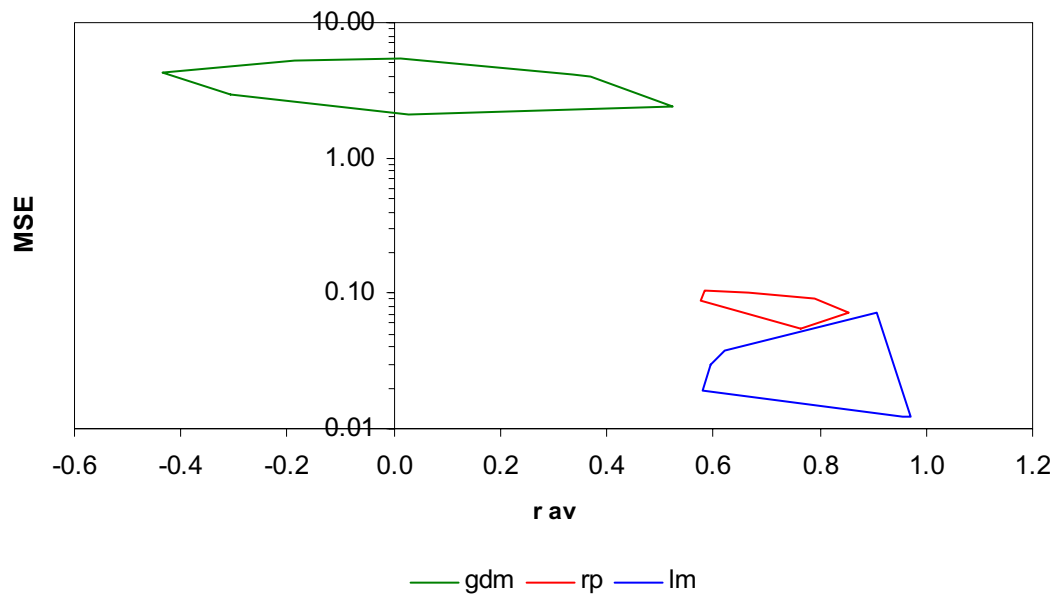


Figura 4.128. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN1 con 50 neuronas en la capa oculta.

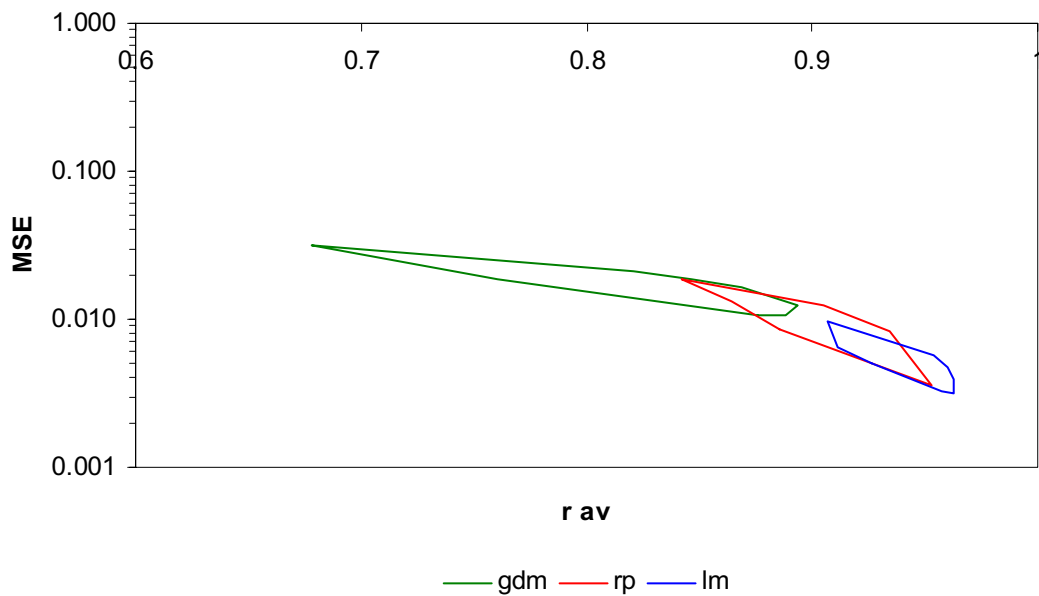


Figura 4.129. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN1n con 5 neuronas en la capa oculta.

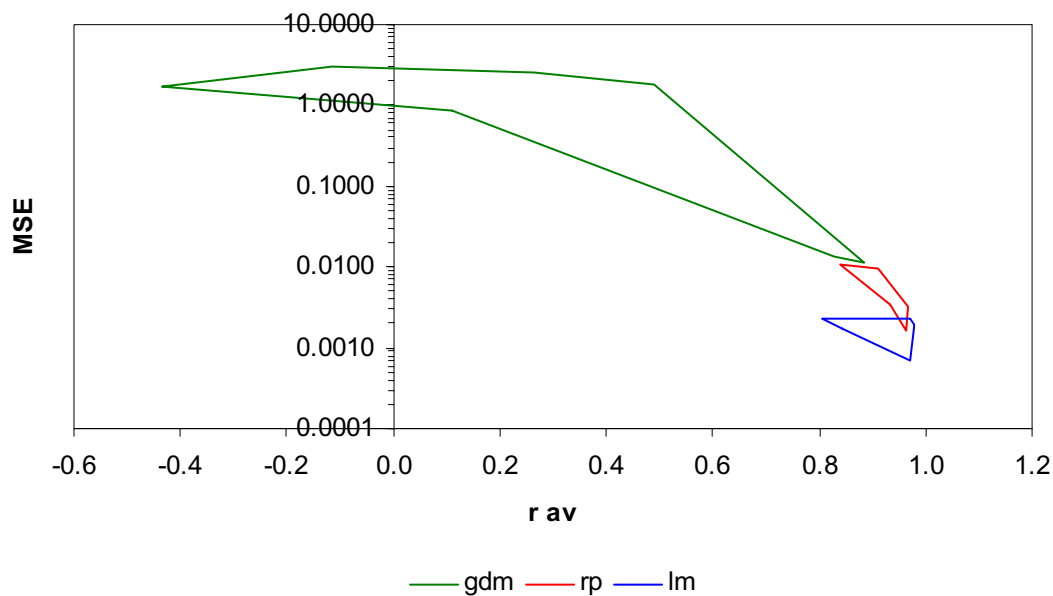


Figura 4.130. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN1n con 50 neuronas en la capa oculta.

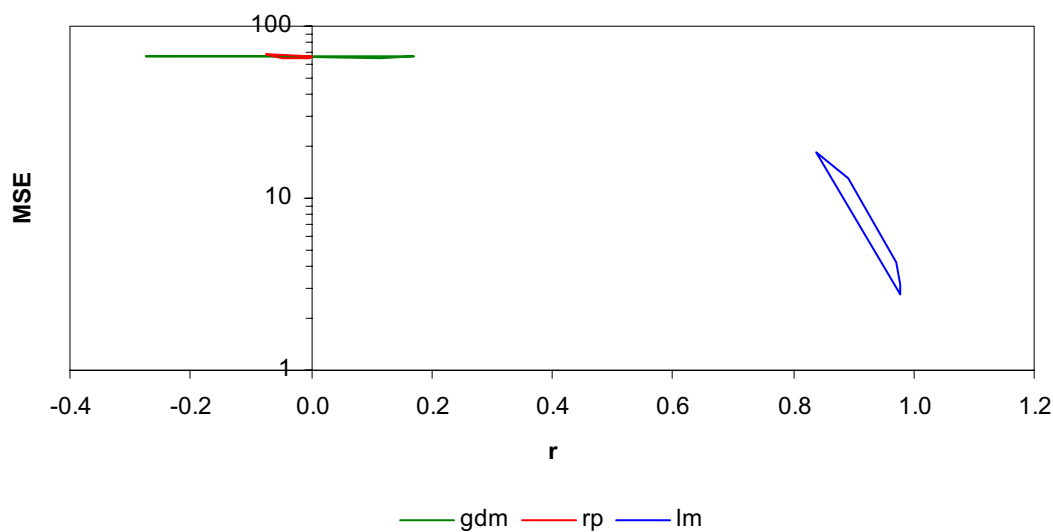


Figura 4.131. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN2 con 5 neuronas en la capa oculta.

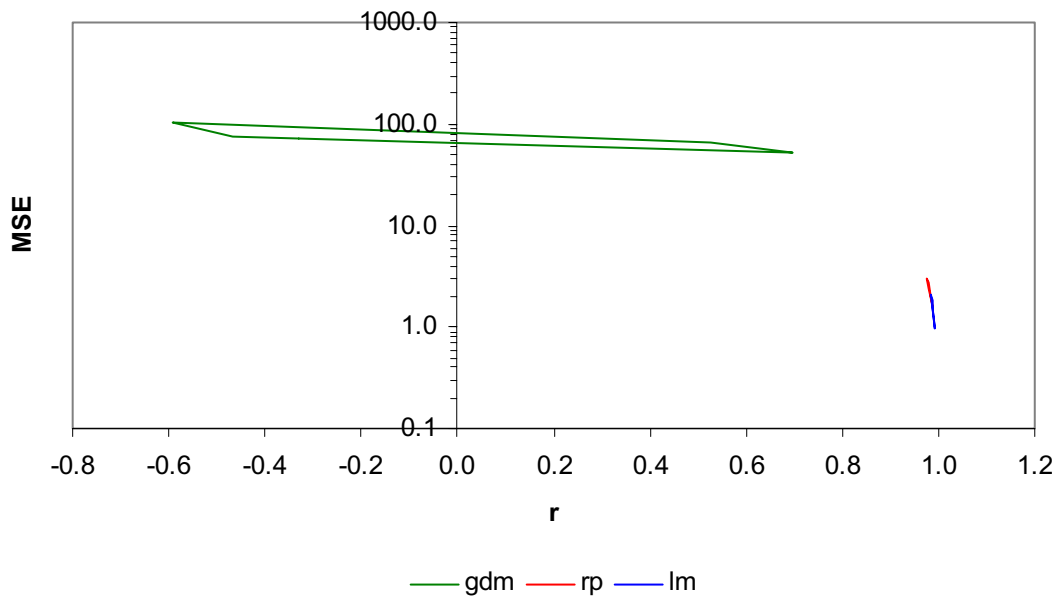


Figura 4.132. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN2 con 50 neuronas en la capa oculta.

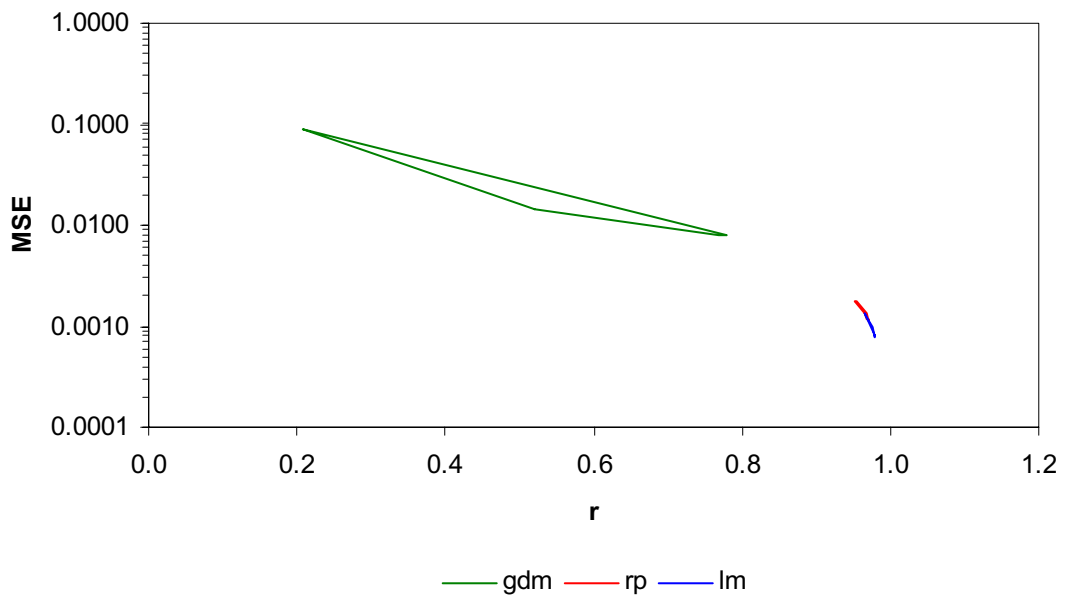


Figura 4.133. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN2n con 5 neuronas en la capa oculta.

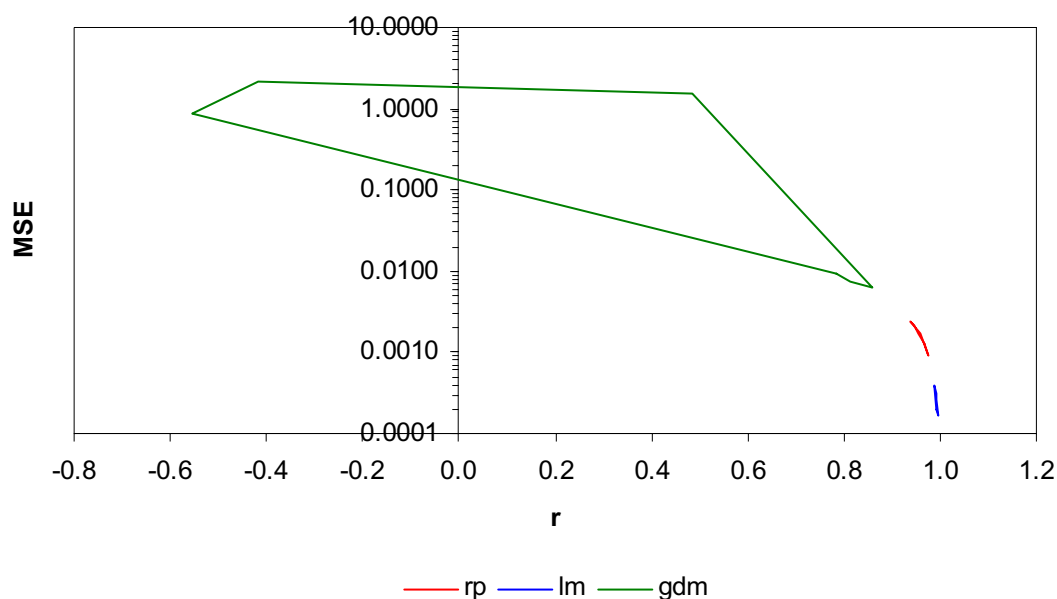


Figura 4.134. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN2n con 50 neuronas en la capa oculta.

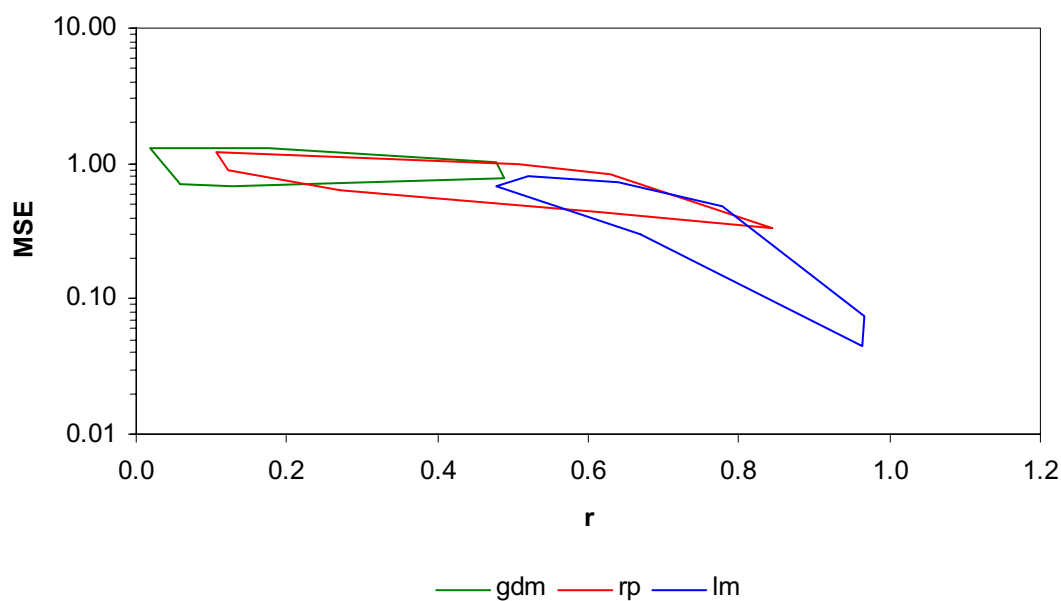


Figura 4.135. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN3 con 5 neuronas en la capa oculta.

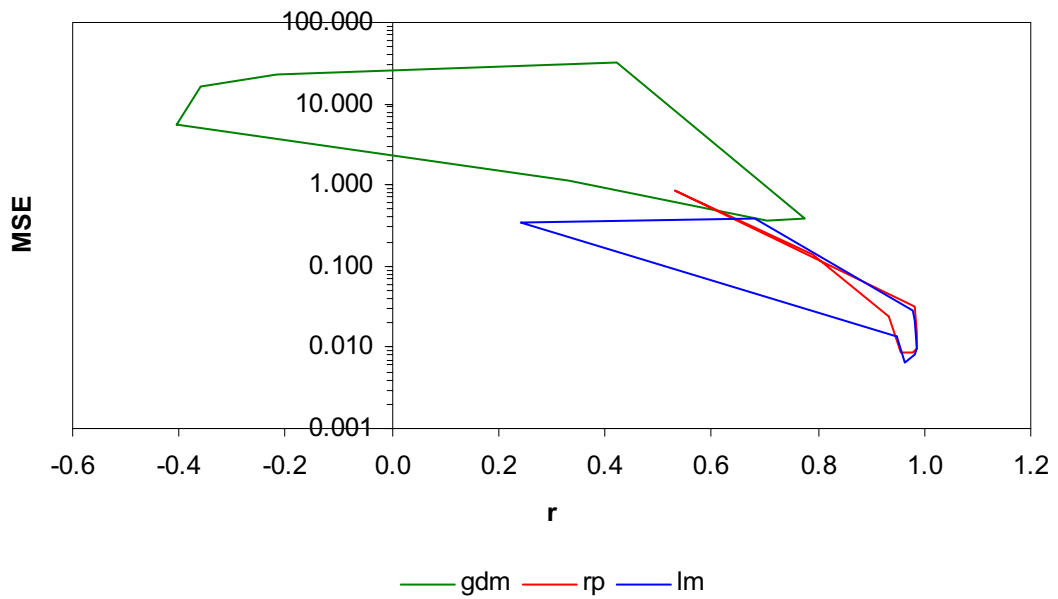


Figura 4.136. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN3 con 50 neuronas en la capa oculta.

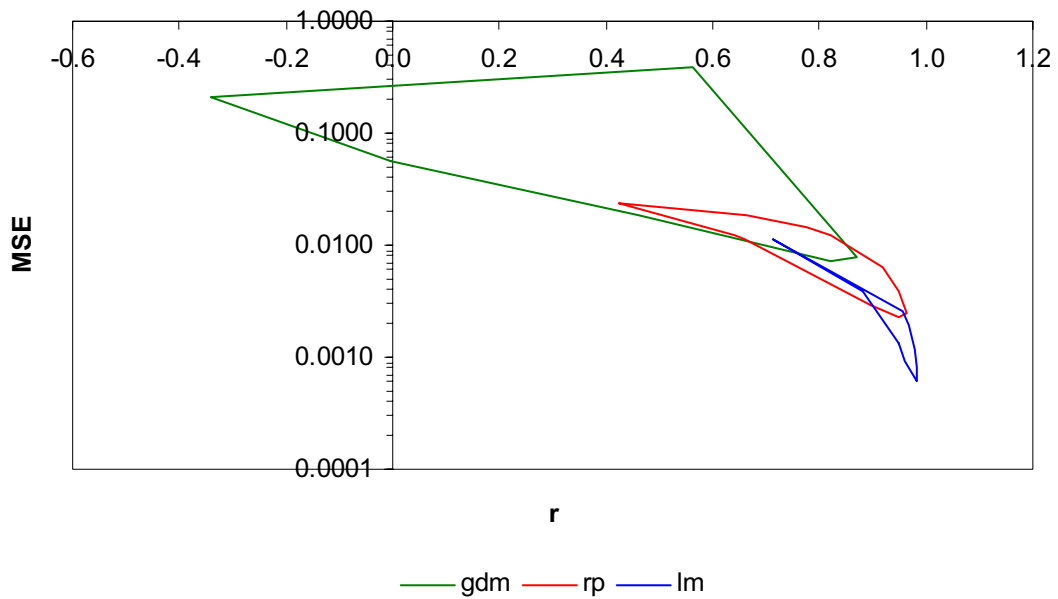


Figura 4.137. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN3n con 5 neuronas en la capa oculta.

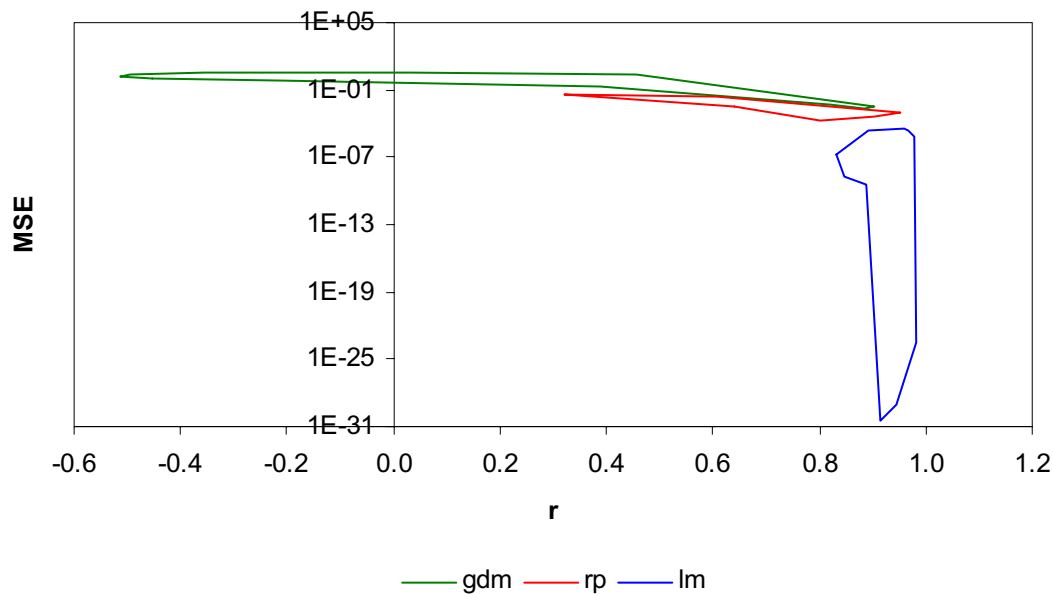


Figura 4.138. Comparación de los resultados de entrenamiento con cada uno de los algoritmos, para la red ANN3n con 50 neuronas en la capa oculta.

Generalmente, en las Figuras (4.127 – 4.138) se aprecia que el algoritmo trainlm es el que mejor combinación de valores de r y MSE presenta, tanto para las redes con 5, como con 50 neuronas en la capa oculta, independientemente de si se hace o no la etapa de normalización.

4.5.5. Selección de las redes y evaluación de la respuesta.

A partir de los resultados gráficas de MSE y r , en función del tamaño de la capa oculta, se seleccionaron las redes que presentaban menores valores de MSE y mayores valores de r . Las redes seleccionadas se presentan en las Tablas 4.12 y 4.13.

De cada una de las redes presentadas en las Tablas 4.12 y 4.13 se extrajeron entrenamientos representativos y se elaboraron gráficos, que muestran el curso del MSE del entrenamiento y de la validación, en función del número de iteraciones, así como gráficos de los valores de las salidas calculados por la red frente a los valores experimentales. Se escogió como criterio final para presentar los ejemplos, las que

tenían mejores valores de r , teniendo en cuenta que los valores del MSE son sensibles al proceso de normalización de la red. Además porque los valores de MSE provienen de los datos del entrenamiento (70%), mientras que los valores de r provienen del total de datos (Demuth y Beale, 2002).

Tabla 4.12. Redes con mejor desempeño basándose en MSE.

Tipo de red	Algoritmo	Neuronas ocultas
AAN1	Trainlm	50
ANN2	Trainlm	45
ANN3	Trainlm	45
ANN1n	Trainlm	50
ANN2n	Trainlm	50
ANN3n	Trainlm	50

Tabla 4.13. Redes con mejor desempeño basándose en r .

Tipo de Red	Algoritmo	Neuronas ocultas
AAN1	Trainlm	50
ANN2	Trainlm	45
ANN3	Trainrp	50
ANN1n	Trainlm	45
ANN2n	Trainlm	50
ANN3n	Trainlm	15

En las Figuras 4.139-4.154 se presentan los resultados gráficos de un entrenamiento de cada uno de los tipos de red que presentó mejores respuestas en cuanto al valor de r .

Obsérvese la rápida convergencia que se consigue con el algoritmo trainlm para los ejemplos graficados. En las gráficas MSE frente al número de iteraciones tiene lugar una rápida caída de MSE hasta una meseta baja, lo que denota una razonable convergencia.

La ecuación del gráfico de los valores experimentales contra calculados, corresponde a la recta de ajuste de los mismos en ese entrenamiento específico. Se debe tener en cuenta que aunque son representativos del comportamiento de la red, una repetición no dará exactamente el mismo resultado. La pendiente y la ordenada en el origen de dicha ecuación, indica la proximidad entre el comportamiento de las parejas de valores (calculado-experimental) y la recta ideal diagonal.

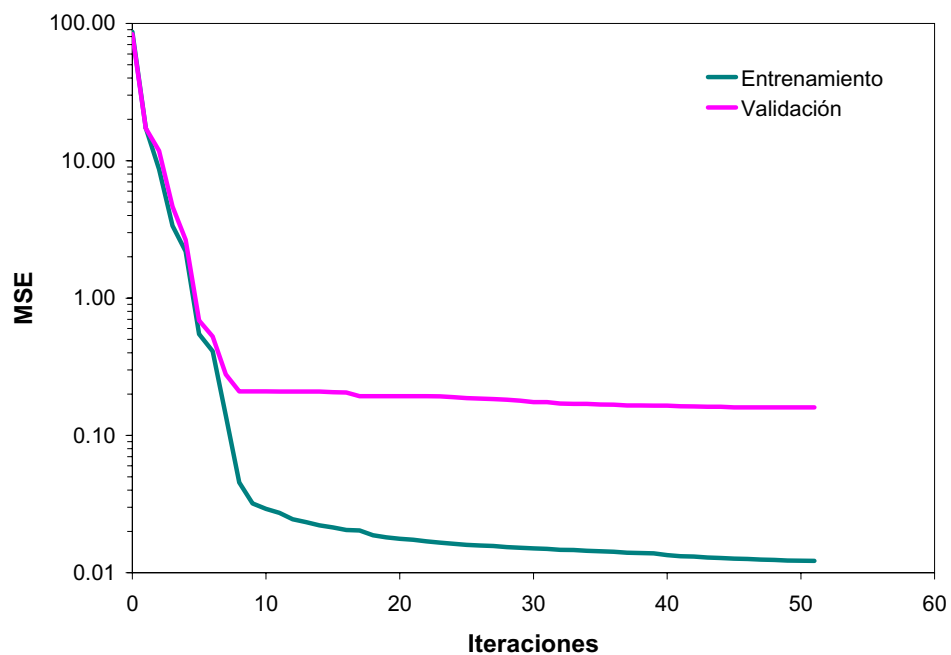


Figura 4.139. MSE en función del número de iteraciones para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1.

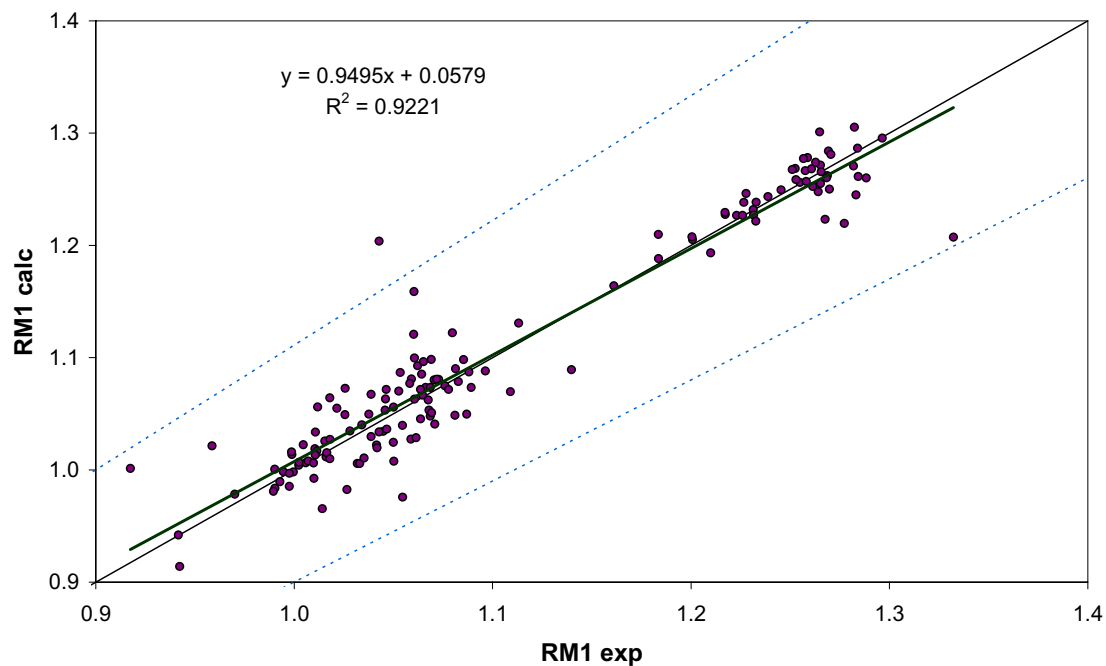


Figura 4.140. $RM1_{cal}$. contra $RM1_{exp}$, para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1.

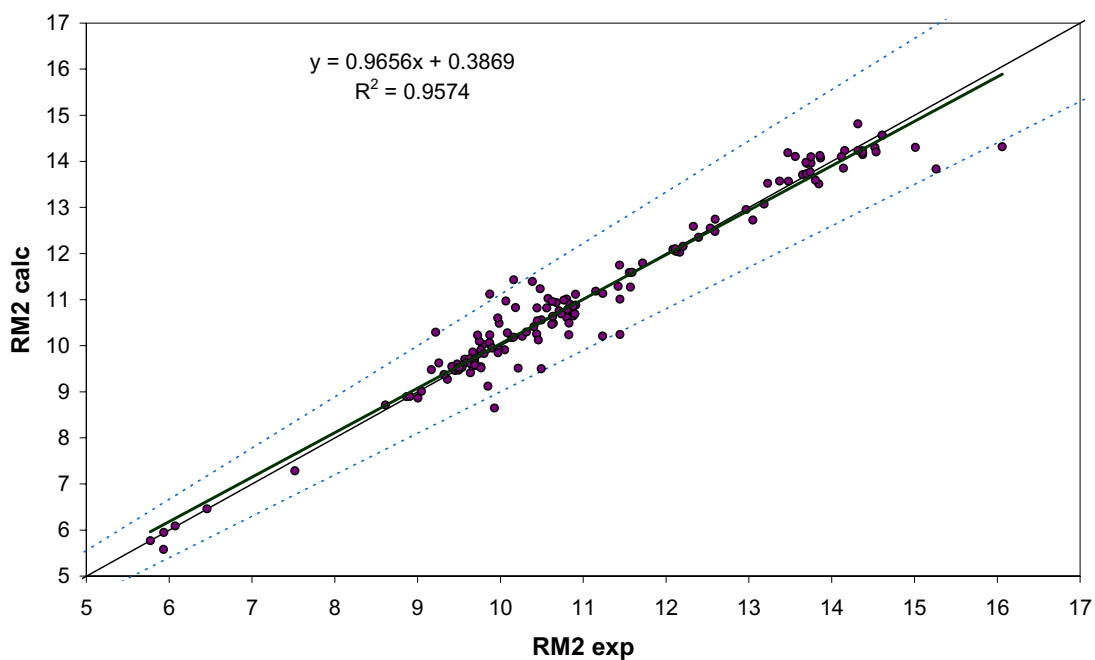


Figura 4.141. $RM2_{calc}$ contra $RM2_{exp}$, para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1.

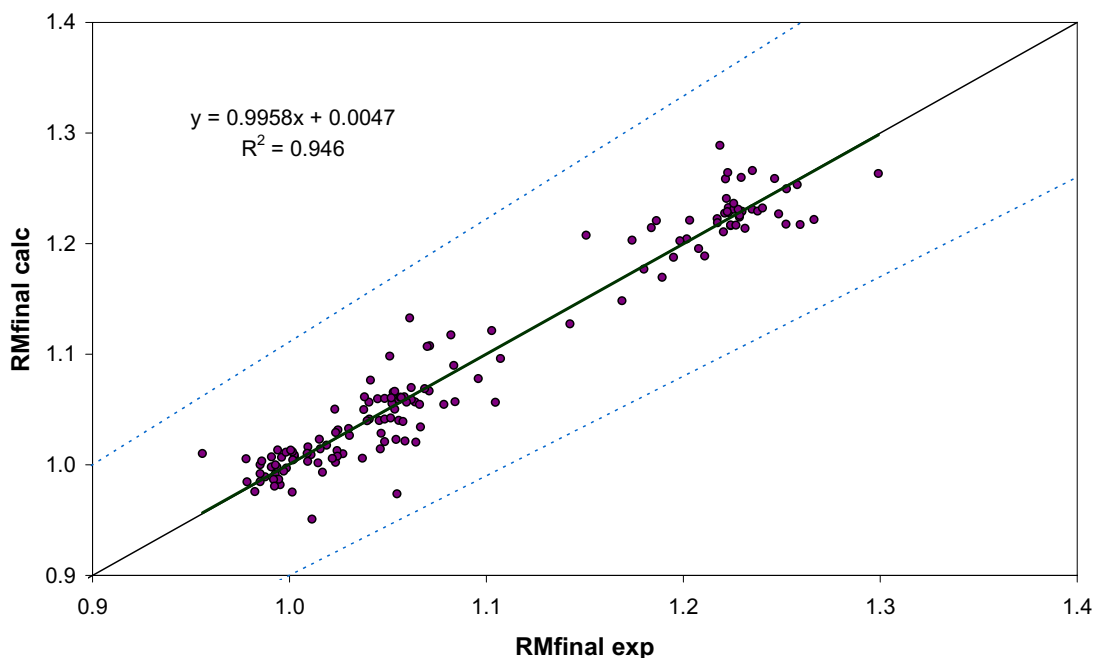


Figura 4.142. $RM_{final, calc}$ contra $RM_{final, exp}$, para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1.

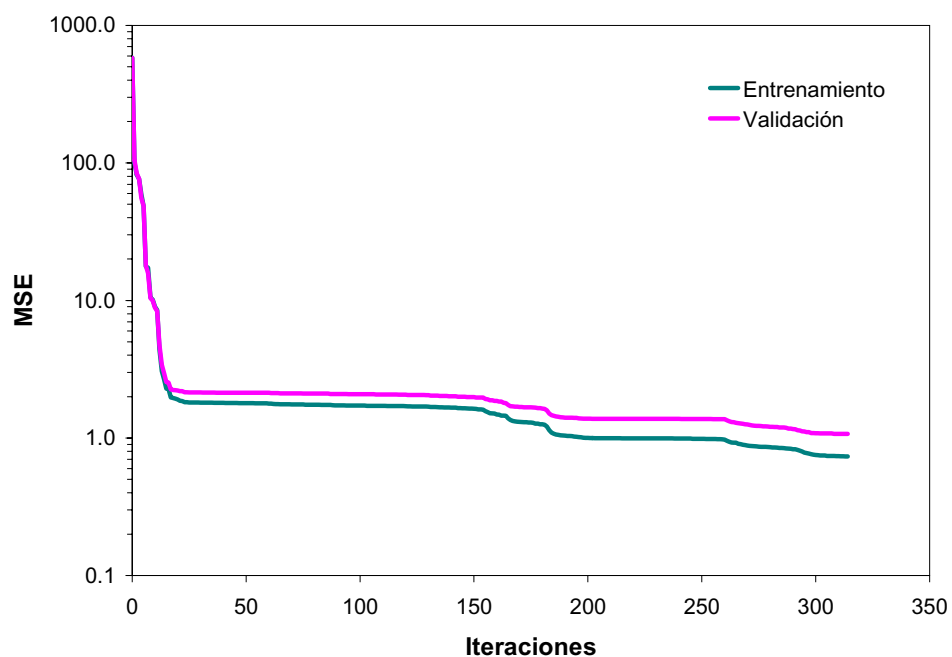


Figura 4.143. MSE en función del número de iteraciones para un entrenamiento con el algoritmo `trainlm` y 45 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN2.

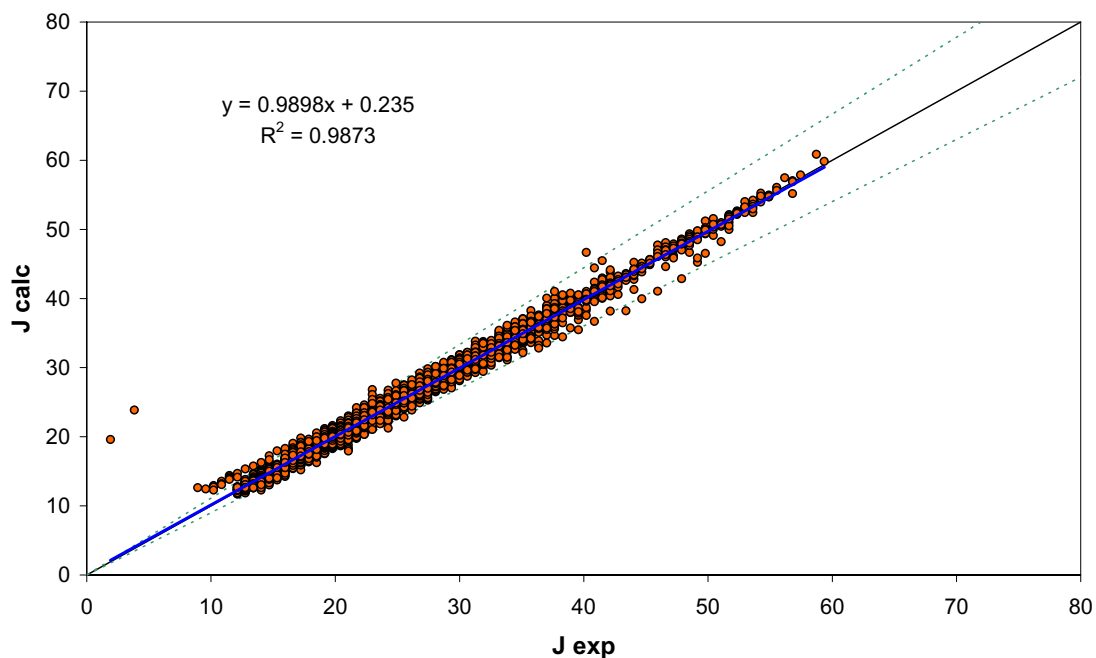


Figura 4.144. $J_{cal.}$ contra $J_{exp.}$, para un entrenamiento con el algoritmo `trainlm` y 45 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN2.

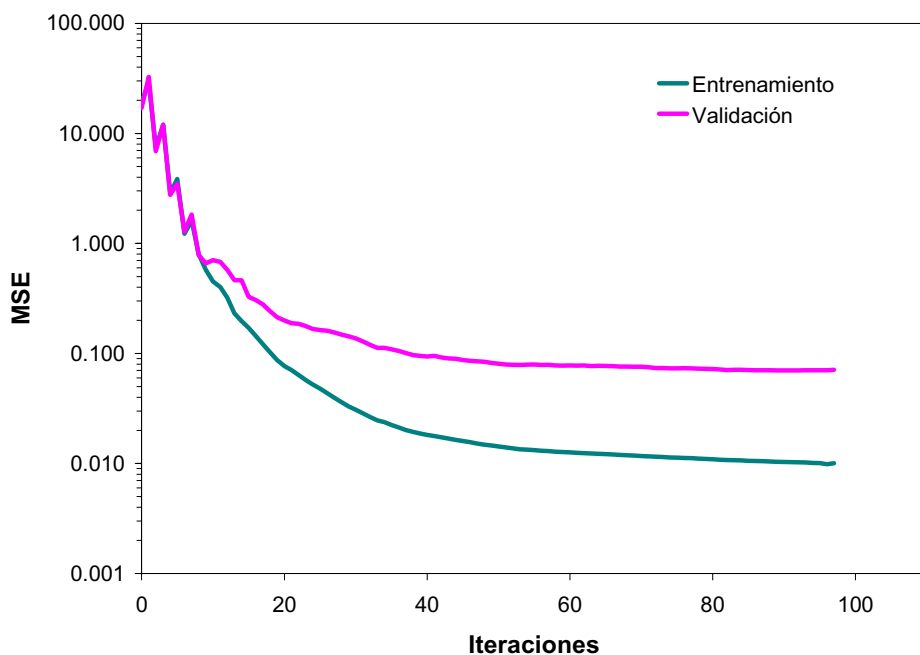


Figura 4.145. MSE en función del número de iteraciones para un entrenamiento con el algoritmo trainrp y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN3.

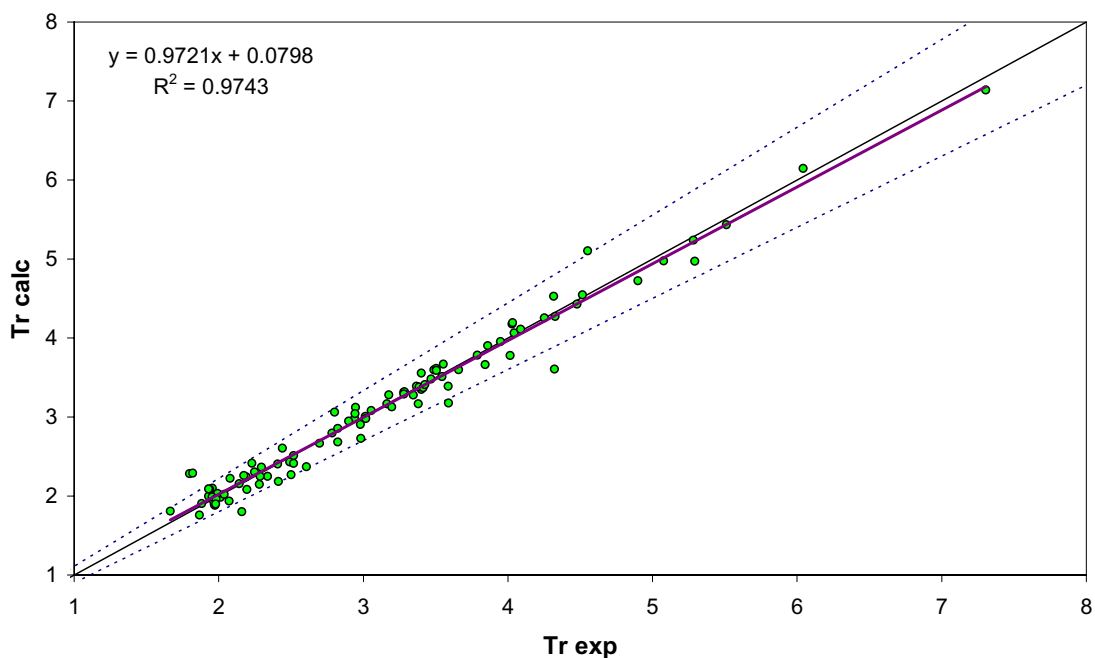


Figura 4.146. Tr_{calc} contra Tr_{exp} , para un entrenamiento con el algoritmo trainrp y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN3.

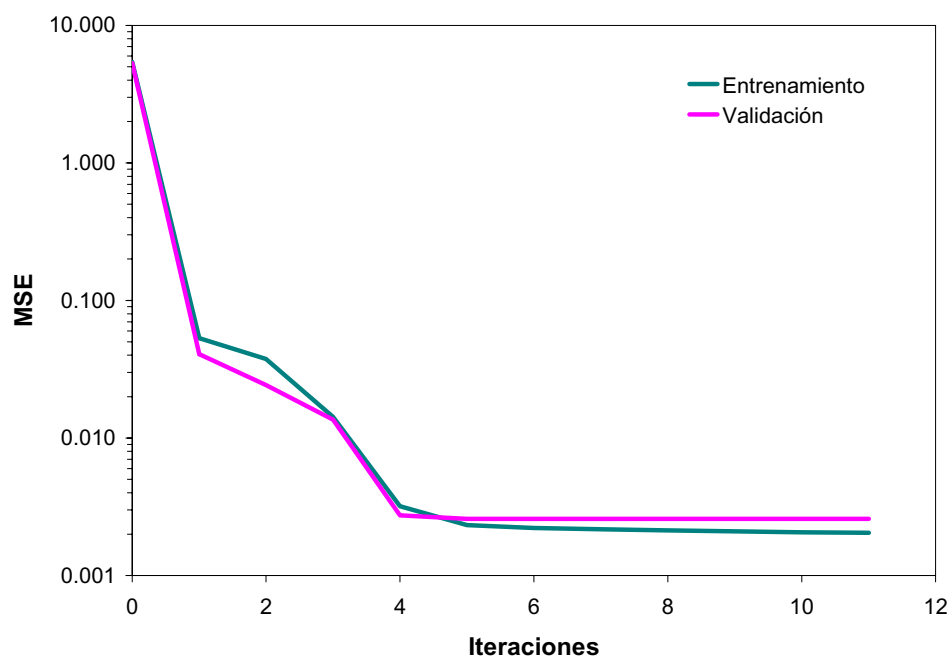


Figura 4.147. MSE en función del número de iteraciones para un entrenamiento con el algoritmo *trainlm* y 45 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1n.

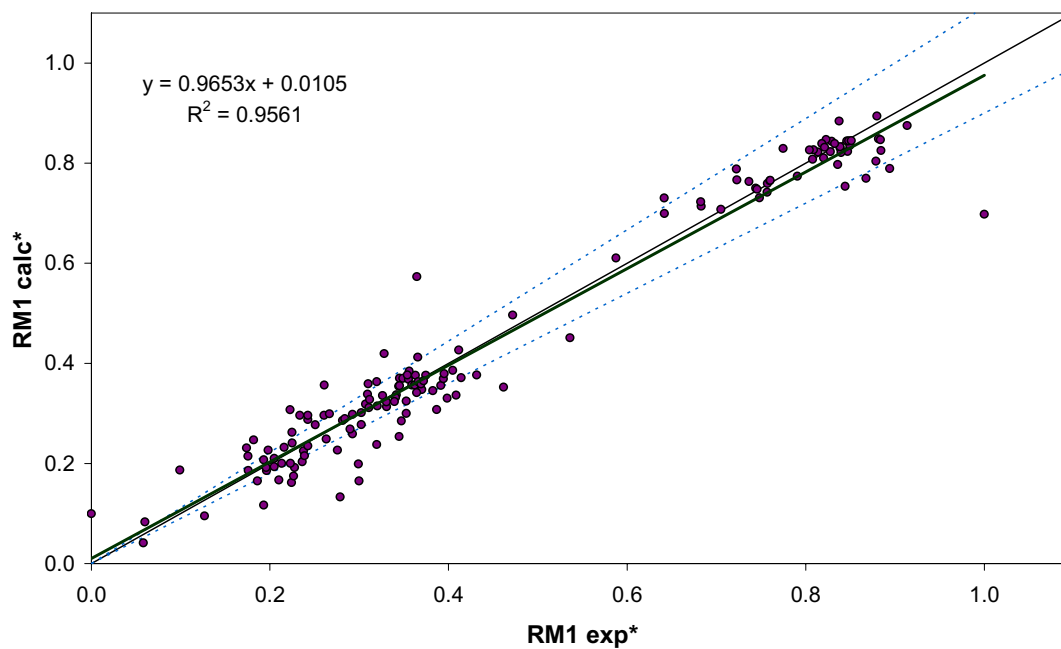


Figura 4.148. $RM1_{calc}^*$ contra $RM1_{exp}^*$, para un entrenamiento con el algoritmo *trainlm* y 45 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1n.

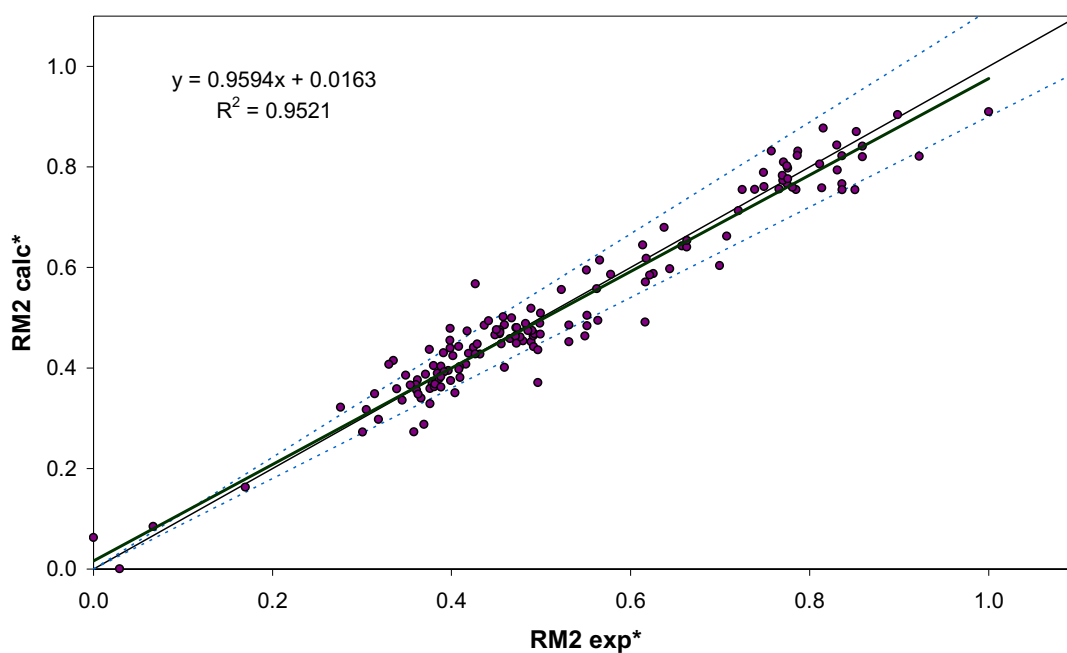


Figura 4.149. $RM2_{cal.}^*$ contra $RM2_{exp.}^*$, para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 45 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1n.

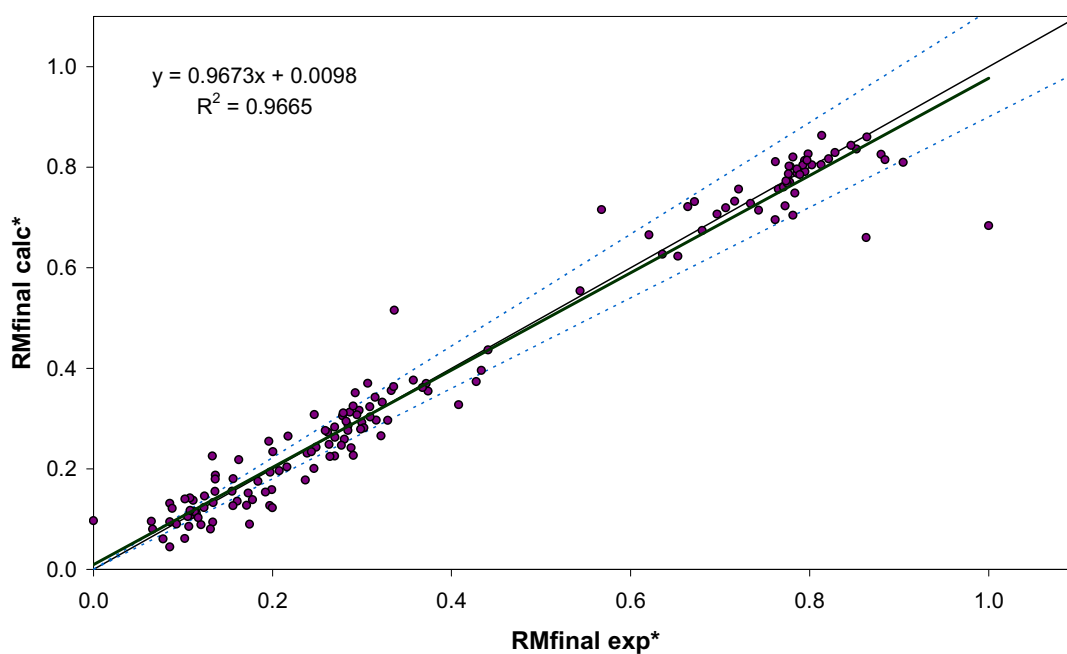


Figura 4.150. $RM_{final, cal.}^*$ contra $RM_{final, exp.}^*$, para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 45 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN1n.

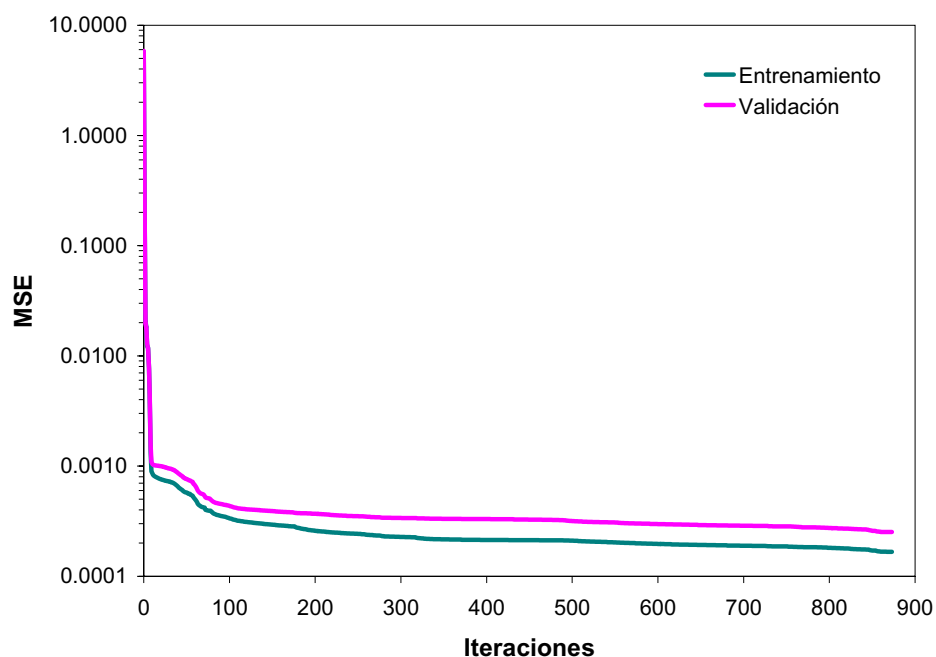


Figura 4.151. MSE en función del número de iteraciones para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN2n.

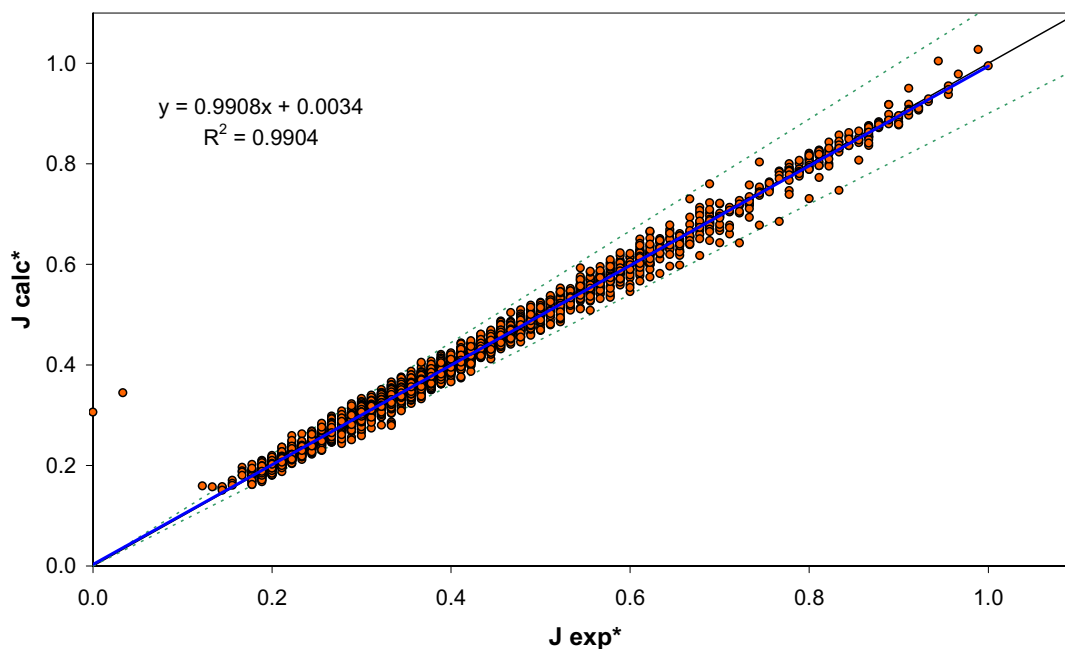


Figura 4.152. J_{calc}^* contra J_{exp}^* , para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 50 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN2n.

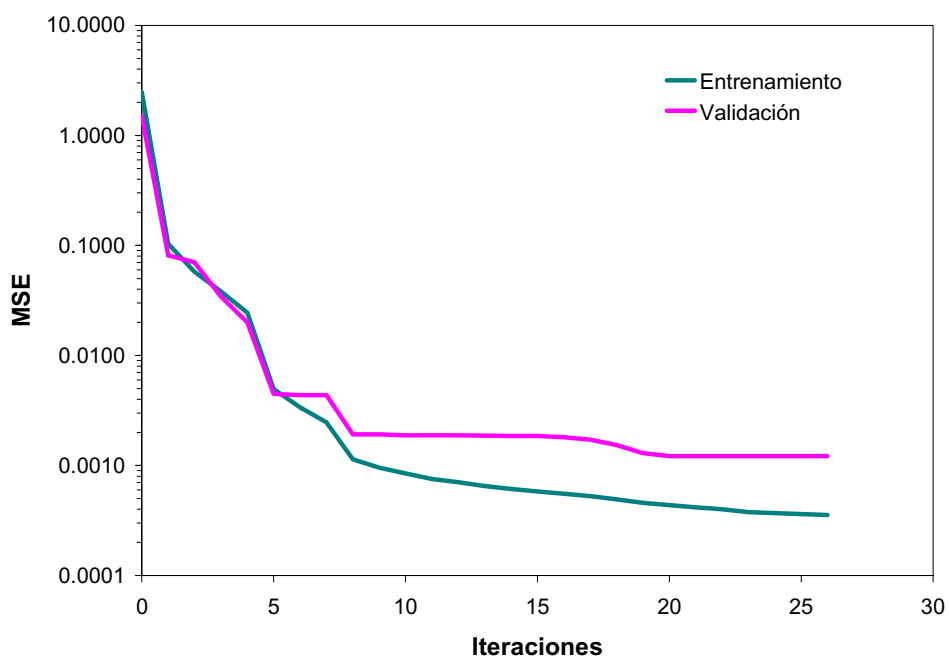


Figura 4.153. MSE en función del número de iteraciones para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 15 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN3n.

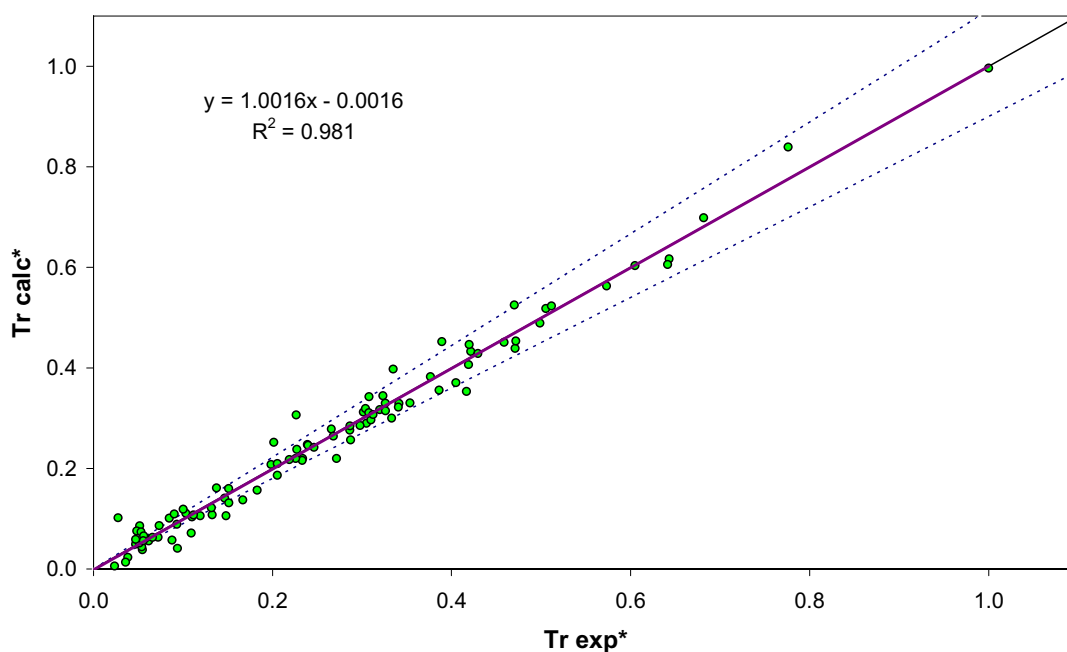


Figura 4.154. Tr_{calc}^* contra Tr_{exp}^* , para un entrenamiento con el algoritmo trainlm y 15 neuronas en la capa oculta, en la red del tipo ANN3n.

5. CONCLUSIONES

Los resultados de la investigación descrita en esta Memoria llevan a las siguientes conclusiones:

El protocolo de limpieza aplicado a una membrana afecta a la fluidodinámica de la etapa de filtración subsiguiente, influyendo en aspectos tales como el flujo de permeado y la tendencia a la colmatación.

Los parámetros hidrodinámicos como el flujo inicial de permeado, flujo final de permeado, descenso relativo de flujo, eficiencia de limpieza, transmisión de proteína, colmatación, etc. varían a través de múltiples ciclos de filtración limpieza. Esa variación es mucho más marcada en los primeros ciclos y en general tiende a estabilizarse con el avance del número de ciclos.

La aplicación de un protocolo de limpieza alcalino al proceso de ultrafiltración de leche desnatada con membranas cerámicas no es suficiente para eliminar los depósitos de material que se acumulan en un ciclo de filtración. Esto provoca la formación de una capa de material residual de tamaño considerable, que crece rápidamente durante los primeros ciclos y luego alcanza un estado estable. La porosidad de la capa activa de la membrana se ve disminuida considerablemente con respecto a la que tenía la membrana virgen.

Un protocolo de limpieza alcalino-ácido permite también la formación de una capa de material residual, la cual va creciendo lentamente a través de múltiples ciclos de filtración limpieza, llegando a un tamaño moderado, después del cual se comporta de forma estable. Su porosidad se ve reducida moderadamente si se compara con la que tenía en su estado original.

La utilización de un protocolo de limpieza en el que se utilizan secuencialmente agentes químicos alcalinos, ácidos y oxidantes provoca la erosión del material de membrana cerámico. Tiene una alta eficiencia en la eliminación de material acumulado en la membrana, pero promueve la colmatación durante la etapa de filtración. Permite la acumulación de una pequeña capa de material residual a medida que transcurren los ciclos de operación.

El empleo de Redes Neuronales Artificiales ha permitido la modelización del proceso de ultrafiltración de leche desnatada en múltiples ciclos de operación. Las tres redes propuestas predicen las variables de salida resistencias hidráulicas, flujo de permeado y transmisión de proteína, respectivamente, a partir de las variables de entrada intensidad de la limpieza, número de ciclos de operación y tiempo de filtración.

Se ha usado una estructura de red alimentada hacia adelante, formada en todos los casos de una capa de entrada, una capa oculta y una capa de salida. Los mejores resultados se han obtenido con un tamaño de capa oculta de 45-50 neuronas y el algoritmo de entrenamiento de Levenberg-Marquardt.

6. BIBLIOGRAFÍA

ABBAS A y AL-BASTAKI N (2005) Modelling of an RO water desalination unit using neural networks. *Chemical engineering journal*. 114: 139 – 143 pp.

ABDULBARY A F, LAI L L, DARWISH M K, AL-GOBAISI y HUSAIN A (1993) Experience of using the neural network approach for identification of MSF desalination of plants. *Desalination*. 92: 323-331 pp.

ALMANDOZ M C, MARCHESE J, PRÁDANOS P, PALACIO L, HERNÁNDEZ A (2004) Preparation and characterization of non-supported microfiltration membranas from aluminosilicates. *Journal of membrane science*. 241:95-103 pp.

ARGÜELLO M A, ÁLVAREZ S, RIERA F A y ÁLVAREZ R (2003) Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membrane used for whey protein fractionation. *Journal of membrane science*. 216: 121-134 pp.

ARGÜELLO M A, ÁLVAREZ S, RIERA F A y ÁLVAREZ R (2005) Utilization of enzymatic detergents to clean inorganic membrane fouled by whey proteins. *Separation purification technology*. 41 (2):147-154 pp.

ASTM E 1294 Standard test method for pore size characteristics of membrane filters using automated liquid porosimeter.

ASTM E F316 Standard test method for pore size characteristics of membrane filters by Bubble Point and Mean Flow Pore test.

AYDINER C, DEMIR I y YILDIZ E (2005) Modeling of flux decline in crossflow microfiltration using neural networks: the case of phosphate removal. *Journal of membrane science*. 248: 53-62 pp.

BACCHIN P, SI-HASSEN D, STAROT V, CLIFTON M J y AIMAR P (2002). A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. *Chem. Eng. Sci.* 57:77-91 pp.

BARTLETT M, BIRD M R y HOWELL J A (1995) An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model. *Journal of membrane science*. 105: 147-157 pp.

BEAN C P, DOYLE M V y ENTINE G (1970) Etching of submicron pores in irradiated mica. *J. Appl. Phys.* 41:1454 p.

BECHHOLD H, SCHLESSINGER M, SILBEREISEN K, MAIER L y NURNBERGER W (1931) Pore diameters of ultrafilters. *Kolloid Z.* 55:172 p.

BENITO J M, CONESA A, RUBIO F y RODRÍGUEZ M A (2005) Preparation and characterization of tubular ceramic membrane for treatment of oil emulsions. *Journal of the European ceramic society*. 5:1895 – 1903 pp.

BINNING G, QUATE C F y GERBER CH (1986) Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 56: 930 p.

BIRD y BARTLETT (2002) Measuring and modelling flux recovery during the chemical cleaning of MF membranes for the processing of whey protein concentrate. *Journal of food Engineering*. 53, 143-152 pp.

BLANPAIN-AVET P, MIGDAL J F y BÉNÉZECH T (2004) The effect of multiple fouling and cleaning cycles on tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate: Membrane performance and cleaning efficiency. *Food and bioproducts processing*. 82 (C3), 231-243 pp.

BOWEN W R, CALVO J I y HERNÁNDEZ A (1995) Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *Journal of membrane science*. 101: 153-165 pp.

BOWEN W R, CASSEY B, JONES P y OATLEY D L (2004) Modelling the performance of membrane nanofiltration application to an industrially relevant separation. *Journal of membrane science*. 242:211-220 pp.

BOWEN W R, JONES M G y YOUSEF H N S (1998a) Dynamic ultrafiltration of proteins – A neural network approach. *Journal of membrane science*. 146: 225-235 pp.

BOWEN W R, JONES M G y YOUSEF H N S (1998b) Prediction of the rate of crossflow membrane ultrafiltration of colloids: A neural network approach. *Chemical engineering science*. vol. 53, No. 22, 3793-3802 pp.

BRUN M, LALLEMAND A, QUISON J F, EYRAUD C (1997) A new method for simultaneous determination of the size and the shape of pores: Thermoporometry. *Thermochimica acta*. 21:59 p.

CABASSUD M, DELGRANGE-VINCENT N, CABASSUD C, DURAND-BOURLIER L y LAINÉ J M (2002) Neural networks: a tool to improve UF plant productivity. *Desalination*. 145: 223-231 pp.

CABERO M L, RIERA F A y ÁLVAREZ R (1999) Rising of ultrafiltration ceramic membranes fouled with whey proteins: effects on cleaning produces. *Journal of membrane science* 154, 239-250 pp.

CALVO J I, BOTTINO A, CAPANNELLI G y HERNÁNDEZ A (2004) Comparison of liquid-liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes. *Journal of membrane science*. 239:189-197 pp.

CARIC M, MILANOVIC S D, KRSTIC D M y TEKIC M (2000) Fouling of inorganic membranes by adsorption of whey Proteins. *Journal of membrane science*. 165:83-88 pp.

CASP A y ABRIL J (2003) *Procesos de conservación de alimentos*. A. Madrid y Mundi-prensa : Barcelona. 500 p.

CHERYAN M (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishin Company, Lancaster-Pensilvania. 527 p.

CHERYAN M (1986). *Ultrafiltration handbook*. Technomic Publishin Company, Lancaster-Pensilvania. 375 p.

CURCIO S, SCILINGO G, CALABRÒ V y IORIO G (2005) Ultrafiltración de BSA in pulsating conditions: an artificial neural networks approach. *Journal of membrane science*. 246: 235-247 pp.

D'SOUZA N M y MAWSON A J (2005) Membrane cleaning in the dairy industry: A Review. *Critical reviews in food science and nutrition*. 45:125-134 pp.

DAUFIN G, MERIN U, LABBE J.P, QUEMERAIS A y KERHERVÉ F.L (1991). Cleaning of inorganic membranes after whey and milk ultrafiltration. *Biotechnology and bioengineering*. Vol. 38: 82-89 pp.

DAUFIN G, MERIN U, KERHERVÉ F.L, LABBE J.P, QUEMERAIS A y BOUSSER C (1992). Efficiency of cleaning agents for an inorganic membrane after milk ultrafiltration. *Journal of dairy research*. 59:28-38 pp.

DELGRANGE-VINCENT N, CABASSUD C, CABASSUD M, DURAND-BOULIER L y LAINE J M (2000) Neural network for long term prediction of fouling and backwash efficiency in ultrafiltration for drinking water production. *Desalination*. 131: 353-362 pp.

DELGRANGE N, CABASSUD C, CABASSUD M, DURAND-BOURLIER L y LAINE J M (1998) Modelling of ultrafiltration fouling by neural network. *Desalination*. 118: 213-227 pp.

DEMUTH H y BEALE M (2002) Neural network toolbox: For use with MATLAB. The Math Works, inc. 840 pp.

DIETZ P, HANSMA P K, INACKER O, LEHMANN H D y HERRMANN K H. (1992) Surface pore structures of micro and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope. *Journal of membrane science*. 65:101 p.

DOLLIMORE D y HEAL G R (1964) An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *Journal Appl. Chem*. 104:109 p.

DRIOLI E y GIORNO LIDIETTA (1999) Biocatalytic Membrane Reactors: Applications in biotechnology and the pharmaceutical industry. Instituto de

investigaciones en membranas y modelamiento de reactores químicos, CNR y Departamento de Ingeniería química y de materiales, Universidad de Calabria, Italia. 209 p.

EL-HAWARY M E (1993) Artificial neural networks and possible applications to desalination. *Desalination*. 92: 125-147 pp.

FRANKLIN C, MARTÍNEZ F, BORROTO J, LÓPEZ L y SÁNCHEZ R (1989). Patente CU 22269 A1. Recobrado de uranilo de agua de mar y salmueras.

FRITZCHE A K, AREVALO A R, MOORE M D, WEBER C J, ELINGS V B, KJOLLER K, WU C M (1992) The surface structure and morphology of polivinylidene fluorid microfiltration membranes by atomic force microscopy. *Journal of membrane science*. 68:65 p.

GAN Q, HOWELL J A, FIELD R W, ENGLAND R, BIRD M R y McKECHINIE M T (1999) Synergetic cleaning procedure for a ceramic membrane fouled by beer microfiltration. *Journal of membrane science*. 155:277-289 pp.

GRANDISON A S, YOURAVONG W y LEWIS M J (2000) hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk. *Lait* 80:165-174 pp.

GRANGEON A y LESCOCHE P (2000) Flat ceramic membranes for the treatment of dairy products: comparison with tubular ceramic membranes. *Lait*, 80:5-14 pp.

GÉSAN-GUIZIOU G, BOYABAL E y DAUFIN G (1999) Critical stability in crossflow microfiltration of skimmed milk: Transition to irreversible deposition. *Journal of membrane science*. 158:211-222 pp.

GÉSAN-GUIZIOU G, BOYABAL E y DAUFIN G (2000) Critical stability conditions in skimmed milk crossflow microfiltration: Impact on operating modes. *Lait*. 80:129-140 pp.

GÉSAN-GUIZIOU G, DAUFIN G y MERIN U (1995) Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operations conditions. *Journal of membrane science*. 104:271-281 pp.

GLAVES C L y SMITH D M (1989) membrana pore structure análisis via NMR spin lattice relaxation experiments. *Journal of membrane science*. 96:91 p.

GONZALEZ-MUÑOZ M J, LUQUE S, ÁLVAREZ J R y COCA J (2003) Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *Journal of membrane science*. 213:181-193 pp.

HAGAN M T y MENHAJ M B (1994) Training feedforward networks with the Marquardt algorithm. *IEEE Transactions on neural networks*, vol. 5, No. 6, nov. 989-993 pp.

HILAL N, OGUNBIYI O, MILES N y NIGMATULLIN R (2005) Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review. *Separation science and technology*. 40: 1957-2005 pp.

HO C C y ZYDNEY A L (2000) A combined pore blockage and cake filtration model for protein during microfiltration. *Journal of colloid and interface science*. 232:389-399 pp.

JAMES B J, JING Y y CHEN X D (2003) Membrane fouling during filtration of milk – a microstructural study. *Journal of food engineering*. 60: 431-437 pp.

JONSSON G, PRÁDANOS P y HERNÁNDEZ A (1996) Fouling phenomena in microporous membranes. Flux decline kinetics and structural modifications. *Journal of membrane science*. 112:171-183 pp.

KANEKO K (1994) Determination of pore size and pore size distribution. 1. Adsorbents and catalysis. *Journal of membrane science*. 96:59 p.

KELLY S T y ZYDNEY A L (1995) Mechanisms for BSA fouling during microfiltration. *Journal of membrane science*. 115 – 127 pp.

KERMANI B G, SCHIFFMAN S S y NAGLE H T (2005) Performance of the Levenberg-Marquardt neural network training method in electronic nose applications. *Sensors and actuators B*. 110: 13-22 pp.

KIM K J, FANE A G, FELL C J D, SUZUKI T y DICKSON M R (1990) Quantitative microscopic study of surface characteristics of UF membranes. *Journal of membrane science*. 54:89 p.

KONTTURI K Y VUORISTO M (1996) Adsorption of globular proteins on polymeric microfiltration membranes. *Desalination*. 104:99-105 pp.

LABBÉ J P, QUEMERAIS A, MICHEL F y DAUFIN G. (1990) Fouling of inorganic membranes during whey ultrafiltration: Analytical methodology. *Journal of membrane science*. 5:293 – 307 pp.

LE BERRE y DAUFIN G (1996) Skimmilk crossflow microfiltration performance versus permeation flux to wall shear stress ratio. *Journal of membrane science*. 117:261-270 pp.

LIIKANEN R, YLI-KUIVILA J y LAUKKANEN R (2002). Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water. *Journal of Membrane Science*. 159:265-276 pp.

LIU CH, CAOTHIEU S, HAYES J, CAOTHUY T, OTOYO T y OGAWA T (2001) Membrane chemical cleaning: from art to science. *Membrane Technology Conference: The Future of Purer Water, Proceedings, San Antonio, TX, United States, Mar. 4-7, 2001, Meeting 1132-1156 pp. Publisher: (American Water Works Association, Denver, Colo) CODEN:69CLPR*

LUCAS D, RABILLER-BAUDRY M, MILLESIME L, CHAUFER B y DAUFIN G (1998) Extraction of lactalbumin from whey protein concentrate with modified inorganic membranes. *Journal of membrane science*. 148:1-12 pp.

MAKARDIJ A, CHEN X D y FARID M M (1999) Microfiltration and ultrafiltration of milk: some aspects of fouling and cleaning. *Trans. IChemE, Part C*. 77:107-113 pp.

MÄNTTÄRI M, PURO L, NUORTILA-JOKINEN J y NYSTRÖM M (2000) Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *Journal of membrane science*. 165:1-17 pp.

MARRIOT J I, SORENSEN E y BOGLE I.D.L (2001) Detailed mathematical modelling of membrane modules. *Comput. Chem. Eng.* 25:693-700 pp.

MARSHALL A D, MUNRO P A y TRÄGARDH G (1997) Influence of permeate flux on fouling during the microfiltration of β -lactoglobulina solutions under cross-flow conditions. *Journal of membrane science.* 130:23-30 pp.

MARTÍNEZ-FÉREZ A (2004) Obtención de oligosacáridos de leche de diferentes especies por tecnología de membranas. Tesis doctoral, Universidad de Granada. 283 p.

McGUIRE K S, LAWSON K W y LLOYD D R (1995) Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes. *Journal of membrane science.* 99: 127-137 pp.

MERIN U, GÉSAN GUIZIOU G, BOYABAL E y DAUFIN G (2002) Cleaning-in place in the dairy industry: criteria for reuse of caustic (NaOH) solutions. *Lait.* 82:357-366 pp.

MEY-MARON A y KATZ M G (1986) Measurement of active pore size distribution of microporous membranes: a new approach. *Journal of membrane science.* 27:119 p.

MORITZ T, BENFER S, ARKI P y TOMANDL G (2001) Investigation of ceramic membrane materials by streaming potential measurements. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects.* 47:25-33 pp.

NIEMI H, BULSARI A y PALOSAARI S (1995) Simulation of membrane separation by neural networks. *Journal of membrane science.* 102: 185-191 pp.

NOBREGA R, BALMANN H, AIMAR P y SANCHEZ V (1989) Transfer of dextran through ultrafiltration membranes: A study of rejection data analyzed by gel permeation chromatography. *Journal of membrane science.* 45: 17 p.

PAFYLIAS I, CHERYAN M, MEHAIA M y SAGLAM N (1996). Microfiltración of milk with ceramic membranes. *Food Research International.* Vol. 29, No. 2, 141 – 146 pp.

PALACIO L. Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, Valladolid, España (1998). 336 p.

PALACIO L, HO C C y SYDNEY A L (2002) Application of pore –blockage-cake-filtration model to protein fouling during microfiltration. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 79, No. 3, agosto 5. 260-270 pp.

PALACIO L, PRADANOS P, CALVO JI, KHERIF G, LARBOT A y HERNANDEZ A (1998) Fouling, structure and charges of a composite inorganic microfiltration membrane. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 138:291-299 pp.

PEPPIN S S L y ELLIOTT J A W (2001) Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. *Advances in colloid and interfaces science*. 92: 1-72 pp.

PIRON E, LATRILLE E y RENÉ (1997) Application of artificial neural networks for crossflow microfiltration modelling: “black box” and semi-physical approaches. *Computers chemical engineering*. Vol. 21, No. 9, 1021-1030 pp.

PORTER JJ y ZHUANG S (1996) Performance and fouling of inorganic tubular microfilters. *Desalination*. 107:203-215 pp.

PRADANOS P, HERNÁNDEZ A, CALVO J J y TEJERÍAN F (1996) Mechanisms of protein fouling in cross-flow UF through an asymmetric inorganic membrane. *Journal of membrane science*. 114:115-126 pp.

RAZAVI S M A, MORTAZAVI A y MOUSAVI S M (2003a) Dynamic modelling of milk ultrafiltration by artificial neural network. *Journal of membrane science*. 220: 47-58 pp.

RAZAVI S M A, MOUSAVI S M y MORTAZAVI S A (2003b) Dynamic prediction of milk ultrafiltration performance: A neural network approach. *Chemical engineering science*. 58: 4185-4195 pp.

REICHEL T G (1991) Bubble point measurements on large areas of microporous membranes. *Journal of membrane science*. 60:23 p.

RICQ L, PIERRE A, REGGIANI JC, ZARAGOZA-PIQUERAS S, PAGETTI J y DAUFIN G (1996) Effects of Proteins on electrokinetic properties of inorganic membranes during ultra- and micro-filtration. *Journal of membrane science*. 114:27-38 pp.

RICQ L, NARCON S, REGGIANI JC y PAGETTI J (1999) Streaming potential and protein transmission ultrafiltration of single protein and proteins in mixture: - lactoglobulin and lysozyme. *Journal of membrane science*. 156:81-96 pp.

RIEDMILLER M y BRAUN H (1993) A direct adaptive method for faster backpropagation learning: The RPROP algorithm. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*. 586 – 591 pp.

SAH A, CASTRICUM H L, BLIEK A, BLANK D H A y ELSHOF J E (2004) Microfiltration of starch suspensions using a tubular stainless steel membrane. *Membrane Technology*. 120:5-8 pp.

SAKAI K (1994) Determination of pore size and pore size distribution. 2. Dialysis membranes. *Journal of membrane science*. 96:91 p.

SALGM S, TAKAÇ S y ÖZDAMAR T H (2005) A parametric study on protein-membrane-ionic environment interactions for membrane fouling. *Separation science and technology*. 40:1191-1212 pp.

SARBOLOKI M (1982) A general diagram for estimating pore size of ultrafiltration and reverse osmosis membranes. *Separation science and technology*. 17: 381 p.

SCHNEIDER K, HÖLZ W, WOLLBECK R y RIPPERGER S (1988) Membranes and modules for transmembrane distillation. *Journal of membrane science*. 39:25 p.

SCOTT K y HUGHES R. *Industrial membrane separation technology*. Blackie Academic & professional:London, 1996. 305 p.

SHETTY G R y CHELLAM S (2003) Predicting membrane fouling during municipal drinking water nanofiltration using artificial neural networks. *Journal of membrane science*. 217: 69-86 pp.

SHUKLA R, TANDON R, HGUYEN M y CHERYAN M (2000) Microfiltration of starch suspensions using a tubular stainless steel membrane. *Membrane technology*. 120:5-8 pp.

SONG L (1998a) Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modelling of membrane fouling. *Journal of membrane science*. 139:183-200 pp.

SONG L (1998b) A new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration. *Journal of membrane science*. 144:173-185 pp.

SONG L, CHEN K L, ONG S L y NG W J(2004) A new normalization method for determination of colloidal fouling potential in membrane processes. *Journal of colloid and interface science*. 271:426-433 pp.

TADDEI C, DAUFIN G, AIMAR P y SANCHEZ V (1989) Role of some whey components on mass transfer in ultrafiltration. *Biotechnology and bioengineering*. Vol. 34. 171-179 pp.

TANNINEN J, PLATT S, WEIS A y NYSTRÖM M (2004). Long-term acid resistance and selectivity of NF membranes in very acidic conditions. *Journal of Membrane Science*. 240:11-18 pp.

TANSEL B, BAO W Y y TANSEL I N (2000) Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model. *Desalination*. 129:7-14 pp.

VEISSEYRE R (1980) *Lactología técnica: Composición, recogida, tratamiento y transformación de la leche*. Acribia: Zaragoza. 630 p.

VELASCO C, OUAMMOU M, CALVO J I y HERNÁNDEZ A (2003) Protein fouling in microfiltration: deposition mechanism as a function of pressure for different pH. *Journal of colloid and interface science*. 266: 148-152 pp.

VENKATASUBRAMANIAN V y McAVOY T J (1992) Neural network applications in chemical engineering. V - VI pp.

WANG L y SONG L (1999) Flux decline in microfiltration and ultrafiltration: experimental verification of fouling dynamics. *Journal of membrane science*. 160:41-50 pp.

WEIS A, BIRD M R y NYSTRÖM M (2003). The chemical cleaning of polymeric UF membranes fouled with spent sulphite liquor over multiple operational cycles. *Journal of Membrane Science*. 216:67-79 pp.

YUANG W, KOCIC A y ZYDNEY A L (2002) Analysis of humic fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model. *Journal of membrane science*. 198:51-62 pp.

ZEMAN L (1992) Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Part. II. Functional and morphological parameters. *Journal of membranes science*. 71:233 p.

ZEMAN L y DENAULT L (1992) Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Part. I. Method development. *Journal of membranes science*. 71:221 p.

ZEMAN L y ZYDNEY A (1996) *Microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications*. Marcel Dekker: New York. 603 p.

ZHU H y NYSTRÖM M (1998) Cleaning results characterized by flux, streaming potential and FTIR measurements. *Colloids and surfaces*. 138, 309-321 pp.

ZYDNEY A L (1998) Protein separations using membrane filtration: New opportunities for whey fractionation. *International dairy journal*. 8:243-250 pp.

7APÉDICES

71. APÉNDICE A.

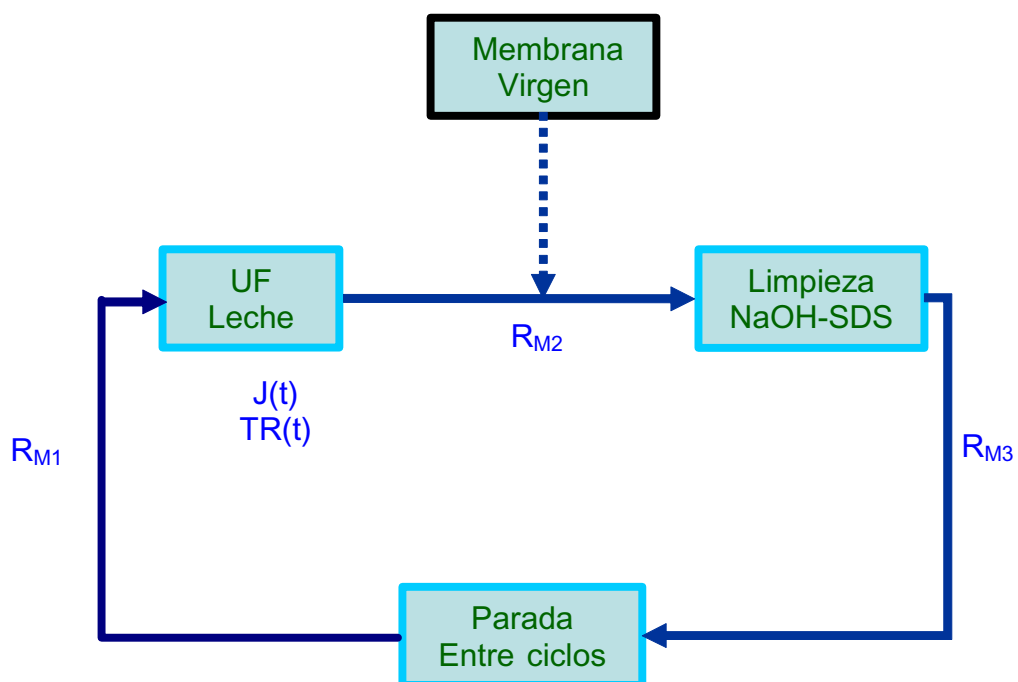


Figura A1. Esquema de la secuencia operacional seguida durante un ciclo de filtración limpieza con la membrana A.

Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana A.

Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3		Ciclo 4		Ciclo 5		Ciclo 6		Ciclo 7	
t	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	42,77	0,00	38,09	0,00	37,73	0,00	29,51	0,00	27,95	0,00	38,14	0,00	32,65
0,03	42,13	0,04	37,66	0,04	35,11	0,04	28,72	0,06	28,72	0,05	35,11	0,04	31,28
0,07	37,66	0,07	33,19	0,07	31,91	0,07	26,17	0,08	26,17	0,07	33,83	0,07	30,00
0,10	35,11	0,10	31,28	0,10	29,36	0,10	24,89	0,10	25,53	0,10	31,91	0,10	28,72
0,13	33,19	0,13	30,00	0,13	27,45	0,13	24,26	0,13	23,62	0,13	30,64	0,13	27,45
0,17	31,91	0,17	28,72	0,17	26,81	0,17	22,98	0,17	22,98	0,17	30,00	0,17	27,45
0,20	30,64	0,20	27,45	0,20	25,53	0,20	22,34	0,20	22,34	0,20	30,00	0,20	26,81
0,23	30,64	0,23	26,81	0,23	24,89	0,23	21,70	0,23	21,70	0,23	29,36	0,23	26,17
0,27	29,36	0,27	26,81	0,27	24,26	0,27	21,06	0,27	21,06	0,27	28,72	0,27	25,53
0,30	28,72	0,30	25,53	0,30	22,98	0,30	20,43	0,30	21,06	0,30	28,72	0,30	24,89
0,33	28,09	0,33	25,53	0,33	22,34	0,33	20,43	0,33	20,43	0,33	28,09	0,33	24,89
0,42	26,17	0,42	24,26	0,42	21,06	0,42	19,79	0,42	19,15	0,42	27,45	0,42	24,26
0,50	25,53	0,50	22,98	0,50	20,43	0,50	19,15	0,50	18,51	0,50	26,81	0,50	22,98
0,58	24,89	0,58	22,34	0,58	19,79	0,58	18,51	0,58	17,87	0,58	26,81	0,58	22,98
0,67	23,62	0,67	21,70	0,67	19,15	0,67	17,87	0,67	17,87	0,67	26,17	0,67	22,34
0,75	24,26	0,75	20,43	0,75	18,51	0,75	17,23	0,75	16,60	0,75	24,89	0,75	21,70
0,83	23,62	0,83	20,43	0,83	17,87	0,83	16,60	0,83	16,60	0,83	24,89	0,83	21,70
0,92	22,98	0,92	19,79	0,92	17,23	0,92	16,60	0,92	15,96	0,92	24,26	0,92	21,06
1,00	22,34	1,00	19,15	1,00	17,23	1,00	15,96	1,00	15,96	1,00	24,26	1,00	21,06
1,08	21,06	1,08	19,15	1,08	17,23	1,08	15,32	1,08	15,96	1,08	23,62	1,08	20,43
1,17	21,06	1,17	18,51	1,17	16,60	1,17	14,68	1,17	15,32	1,17	22,98	1,17	20,43
1,25	21,06	1,25	17,87	1,25	16,60	1,25	15,32	1,25	14,68	1,25	22,98	1,25	19,79
1,33	20,43	1,33	17,87	1,33	15,96	1,33	14,68	1,33	15,32	1,33	22,98	1,33	19,79
1,42	20,43	1,42	17,23	1,42	15,96	1,42	14,04	1,42	14,68	1,42	22,34	1,42	19,79
1,50	20,43	1,50	16,60	1,50	15,32	1,50	14,04	1,50	14,04	1,50	21,70	1,50	19,15
1,58	19,79	1,58	16,60	1,58	15,32	1,58	14,04	1,58	14,68	1,58	21,70	1,58	18,51
1,67	19,79	1,67	16,60	1,67	15,32	1,67	14,04	1,67	14,04	1,67	22,34	1,67	18,51
1,75	19,79	1,75	15,96	1,75	14,68	1,75	14,04	1,75	14,04	1,75	21,70	1,75	18,51
1,83	19,15	1,83	15,96	1,83	15,32	1,83	14,04	1,83	14,04	1,83	21,06	1,83	18,51
1,92	19,15	1,92	15,96	1,92	14,68	1,92	13,40	1,92	13,40	1,92	21,06	1,92	18,51
2,00	18,51	2,00	15,96	2,00	14,68	2,00	12,77	2,00	13,40	2,00	20,43	2,00	17,87

**Continuación Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana A.**

Ciclo 8		Ciclo 9		Ciclo 10		Ciclo 11		Ciclo 12		Ciclo 13		Ciclo 14	
t	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	29,01	0,00	32,65	0,00	31,77	0,00	29,95	0,00	29,13	0,00	30,59	0,00	28,93
0,05	29,36	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,05	28,72	0,05	28,72	0,06	26,81
0,07	27,45	0,07	28,72	0,06	28,09	0,06	26,81	0,07	27,45	0,07	27,45	0,07	25,53
0,10	26,81	0,10	26,81	0,10	25,53	0,10	24,26	0,10	26,81	0,10	26,17	0,10	24,26
0,13	25,53	0,13	25,53	0,13	24,89	0,13	22,98	0,13	26,17	0,14	25,53	0,13	23,62
0,17	24,89	0,17	24,26	0,17	24,26	0,17	22,34	0,17	24,89	0,17	24,26	0,17	22,34
0,20	24,26	0,20	23,62	0,20	23,62	0,20	21,70	0,20	25,53	0,20	23,62	0,20	21,70
0,23	23,62	0,23	23,62	0,23	22,34	0,23	21,06	0,23	0,00	0,23	23,62	0,23	21,70
0,27	23,62	0,27	22,98	0,27	22,98	0,27	21,06	0,27	23,62	0,27	23,62	0,27	21,06
0,30	22,98	0,30	22,34	0,30	21,70	0,30	20,43	0,30	23,62	0,30	22,98	0,30	20,43
0,33	21,70	0,33	21,70	0,33	21,70	0,33	20,43	0,33	22,98	0,33	22,98	0,33	21,06
0,42	21,70	0,42	21,70	0,42	21,06	0,42	19,15	0,42	22,98	0,42	21,70	0,42	19,79
0,50	21,06	0,50	20,43	0,50	19,79	0,50	19,79	0,50	22,34	0,50	21,06	0,50	19,15
0,58	20,43	0,58	19,79	0,58	19,79	0,58	19,15	0,58	21,70	0,58	21,06	0,58	18,51
0,67	20,43	0,67	19,79	0,67	19,15	0,67	19,15	0,67	21,70	0,67	21,06	0,67	17,87
0,75	19,79	0,75	19,15	0,75	19,15	0,75	19,15	0,75	20,43	0,75	19,79	0,75	17,87
0,83	19,15	0,83	19,15	0,83	18,51	0,83	18,51	0,83	21,06	0,83	19,15	0,83	17,23
0,92	19,15	0,92	18,51	0,92	17,87	0,92	17,23	0,92	20,43	0,92	19,15	0,92	16,60
1,00	18,51	1,00	18,51	1,00	17,87	1,00	17,23	1,00	19,79	1,00	18,51	1,00	17,23
1,08	19,15	1,08	17,87	1,08	17,87	1,08	17,23	1,08	20,43	1,08	18,51	1,08	15,96
1,17	17,87	1,17	17,87	1,17	17,23	1,17	16,60	1,17	19,79	1,17	18,51	1,17	14,68
1,25	17,87	1,25	17,87	1,25	17,23	1,25	16,60	1,25	19,15	1,25	17,87	1,25	16,60
1,33	17,87	1,33	17,23	1,33	16,60	1,33	16,60	1,33	19,15	1,33	17,87	1,33	15,32
1,42	17,23	1,42	17,23	1,42	16,60	1,42	16,60	1,42	19,15	1,42	17,87	1,42	15,96
1,50	17,23	1,50	16,60	1,50	15,96	1,50	15,96	1,50	18,51	1,50	17,23	1,50	15,96
1,58	17,23	1,58	17,23	1,58	15,96	1,58	15,96	1,58	17,87	1,58	17,23	1,58	14,68
1,67	16,60	1,67	16,60	1,67	15,96	1,67	15,96	1,67	18,51	1,67	16,60	1,67	14,68
1,75	16,60	1,75	15,96	1,75	15,96	1,75	15,96	1,75	17,87	1,75	16,60	1,75	14,68
1,83	16,60	1,83	16,60	1,83	15,32	1,83	15,96	1,83	17,87	1,83	16,60	1,83	14,68
1,92	17,23	1,92	15,96	1,92	15,32	1,92	14,68	1,92	17,87	1,92	16,60	1,92	14,04
2,00	15,96	2,00	15,96	2,00	15,32	2,00	15,32	2,00	17,87	2,00	15,96	2,00	14,04

Continuación Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana A.

Ciclo 15		Ciclo 16		Ciclo 17		Ciclo 18		Ciclo 19		Ciclo 20	
T	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	24,26	0,00	25,28	0,00	28,82	0,00	27,95	0,00	29,74	0,00	27,93
0,06	26,17	0,06	25,53	0,05	26,81	0,03	0,00	0,05	27,45	0,03	25,53
0,08	24,26	0,08	23,62	0,07	25,53	0,07	24,26	0,07	24,89	0,06	24,26
0,10	24,26	0,10	22,98	0,10	24,26	0,11	22,34	0,10	22,98	0,09	22,34
0,13	22,98	0,13	21,70	0,13	22,98	0,13	22,34	0,13	22,34	0,13	21,06
0,17	22,34	0,17	21,70	0,17	22,34	0,17	21,06	0,17	21,70	0,17	20,43
0,20	21,70	0,20	20,43	0,20	22,34	0,20	20,43	0,20	20,43	0,20	19,79
0,23	21,06	0,23	20,43	0,23	21,06	0,23	19,79	0,23	19,79	0,23	18,51
0,27	21,06	0,27	19,79	0,27	21,06	0,27	19,79	0,27	19,79	0,27	18,51
0,30	20,43	0,30	19,79	0,30	21,06	0,30	19,15	0,30	19,15	0,30	18,51
0,33	20,43	0,33	19,15	0,33	20,43	0,33	19,15	0,33	19,15	0,33	17,23
0,42	19,15	0,42	18,51	0,42	19,79	0,42	18,51	0,42	18,51	0,42	16,60
0,50	18,51	0,50	18,51	0,50	18,51	0,50	17,87	0,50	17,23	0,50	16,60
0,58	18,51	0,58	17,23	0,58	19,15	0,58	17,23	0,58	16,60	0,58	15,96
0,67	17,87	0,67	17,23	0,67	17,87	0,67	15,96	0,67	15,96	0,67	15,32
0,75	17,23	0,75	17,23	0,75	17,23	0,75	17,23	0,75	15,32	0,75	15,32
0,83	17,87	0,83	16,60	0,83	17,23	0,83	15,96	0,83	15,32	0,83	14,68
0,92	17,23	0,92	15,96	0,92	17,23	0,92	15,96	0,92	14,68	0,92	14,04
1,00	16,60	1,00	15,96	1,00	16,60	1,00	15,32	1,00	14,68	1,00	14,04
1,08	15,96	1,08	15,96	1,08	16,60	1,08	14,68	1,08	14,68	1,08	14,04
1,17	15,96	1,17	15,32	1,17	15,96	1,17	14,68	1,17	14,68	1,17	13,40
1,25	15,96	1,25	14,68	1,25	16,60	1,25	14,68	1,25	14,04	1,25	14,04
1,33	15,96	1,33	14,68	1,33	15,32	1,33	14,04	1,33	13,40	1,33	13,40
1,42	15,96	1,42	14,68	1,42	15,32	1,42	14,04	1,42	13,40	1,42	13,40
1,50	15,32	1,50	14,04	1,50	14,68	1,50	14,04	1,50	13,40	1,50	12,77
1,58	15,32	1,58	14,04	1,58	14,68	1,58	14,04	1,58	13,40	1,58	12,77
1,67	15,32	1,67	14,04	1,67	15,32	1,67	14,04	1,67	13,40	1,67	12,77
1,75	15,32	1,75	14,04	1,75	14,68	1,75	14,04	1,75	12,77	1,75	12,77
1,83	15,32	1,83	14,04	1,83	14,68	1,83	14,04	1,83	13,40	1,83	12,77
1,92	14,68	1,92	13,40	1,92	14,68	1,92	14,04	1,92	12,77	1,92	12,13
2,00	14,68	2,00	13,40	2,00	14,68	2,00	12,77	2,00	12,77	2,00	12,13

**Continuación Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana A.**

Ciclo 21		Ciclo 22		Ciclo 23		Ciclo 24		Ciclo 25		Ciclo 26	
T	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	28,72	0,00	28,26	0,00	26,84	0,00	29,16	0,00	34,43	0,00	29,14
0,06	24,89	0,06	24,26	0,05	24,89	0,03	0,00	0,06	25,53	0,03	0,00
0,09	23,62	0,08	22,98	0,07	23,62	0,07	26,17	0,08	24,89	0,07	24,26
0,11	22,34	0,11	21,70	0,10	22,34	0,10	24,89	0,11	22,34	0,10	22,34
0,14	21,06	0,14	20,43	0,13	21,70	0,13	23,62	0,13	21,70	0,13	21,06
0,17	20,43	0,17	20,43	0,17	21,06	0,17	22,98	0,17	21,06	0,17	20,43
0,20	20,43	0,20	19,15	0,20	20,43	0,20	21,70	0,20	20,43	0,20	19,79
0,23	19,15	0,23	19,15	0,23	19,79	0,23	21,06	0,23	20,43	0,23	19,79
0,27	18,51	0,27	19,15	0,27	19,15	0,27	20,43	0,27	19,79	0,27	19,15
0,30	18,51	0,30	17,87	0,30	18,51	0,30	20,43	0,30	19,15	0,30	18,51
0,33	17,87	0,33	18,51	0,33	18,51	0,33	19,79	0,33	18,51	0,33	18,51
0,42	17,23	0,42	17,23	0,42	17,23	0,42	19,15	0,42	17,87	0,42	18,51
0,50	16,60	0,50	17,23	0,50	17,23	0,50	19,15	0,50	17,23	0,50	17,23
0,58	15,96	0,58	15,96	0,58	16,60	0,58	18,51	0,58	17,23	0,58	16,60
0,67	15,32	0,67	15,32	0,67	15,96	0,67	18,51	0,67	17,23	0,67	15,96
0,75	15,32	0,75	14,68	0,75	15,96	0,75	17,23	0,75	16,60	0,75	15,96
0,83	14,68	0,83	15,32	0,83	15,32	0,83	17,23	0,83	17,23	0,83	15,32
0,92	14,68	0,92	14,68	0,92	14,68	0,92	16,60	0,92	15,32	0,92	15,32
1,00	14,04	1,00	14,04	1,00	14,68	1,00	17,23	1,00	15,32	1,00	14,68
1,08	13,40	1,08	14,04	1,08	14,04	1,08	15,96	1,08	14,68	1,08	14,68
1,17	14,04	1,17	13,40	1,17	14,04	1,17	15,32	1,17	14,68	1,17	14,68
1,25	14,04	1,25	13,40	1,25	13,40	1,25	15,96	1,25	14,68	1,25	14,04
1,33	12,77	1,33	12,77	1,33	13,40	1,33	15,32	1,33	14,68	1,33	14,04
1,42	12,77	1,42	13,40	1,42	13,40	1,42	15,32	1,42	14,04	1,42	14,04
1,50	12,77	1,50	12,77	1,50	13,40	1,50	14,68	1,50	14,04	1,50	13,40
1,58	12,13	1,58	12,77	1,58	13,40	1,58	14,68	1,58	14,04	1,58	13,40
1,67	12,77	1,67	12,77	1,67	13,40	1,67	14,68	1,67	14,04	1,67	13,40
1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	14,04	1,75	13,40	1,75	13,40
1,83	12,13	1,83	12,77	1,83	12,77	1,83	13,40	1,83	13,40	1,83	12,77
1,92	12,13	1,92	12,77	1,92	12,77	1,92	14,04	1,92	12,77	1,92	12,77
2,00	12,13	2,00	12,13	2,00	12,13	2,00	14,04	2,00	12,77	2,00	12,77

Continuación Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana A.

Ciclo 27		Ciclo 28		Ciclo 29		Ciclo 30		Ciclo 31		Ciclo 32	
T	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	27,83	0,00	29,47	0,00	28,07	0,00	29,05	0,00	28,26	0,00	29,93
0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
0,07	24,26	0,07	24,89	0,07	24,89	0,07	25,53	0,08	24,89	0,08	24,89
0,10	22,34	0,10	22,98	0,10	23,62	0,10	24,26	0,11	23,62	0,10	22,98
0,13	22,34	0,13	22,34	0,13	22,34	0,13	23,62	0,14	22,98	0,13	22,98
0,17	21,06	0,17	21,70	0,17	21,70	0,17	22,34	0,17	21,70	0,17	21,70
0,20	19,79	0,20	20,43	0,20	20,43	0,20	21,70	0,20	21,06	0,20	20,43
0,23	19,79	0,23	20,43	0,23	20,43	0,23	20,43	0,23	19,79	0,23	19,79
0,27	19,15	0,27	19,79	0,27	19,15	0,27	19,79	0,27	19,79	0,27	19,79
0,30	19,15	0,30	19,15	0,30	19,15	0,30	19,79	0,30	19,15	0,30	19,15
0,33	18,51	0,33	18,51	0,33	19,15	0,33	19,79	0,33	18,51	0,33	18,51
0,42	17,87	0,42	18,51	0,42	17,87	0,42	18,51	0,42	17,87	0,42	18,51
0,50	16,60	0,50	17,87	0,50	17,87	0,50	17,87	0,50	17,87	0,50	17,87
0,58	16,60	0,58	17,23	0,58	17,23	0,58	17,23	0,58	17,23	0,58	17,23
0,67	16,60	0,67	16,60	0,67	16,60	0,67	17,23	0,67	16,60	0,67	16,60
0,75	15,96	0,75	16,60	0,75	15,96	0,75	16,60	0,75	16,60	0,75	15,96
0,83	15,32	0,83	15,96	0,83	15,96	0,83	15,96	0,83	15,96	0,83	15,96
0,92	14,68	0,92	15,32	0,92	15,32	0,92	15,96	0,92	15,32	0,92	15,32
1,00	14,68	1,00	14,68	1,00	15,32	1,00	15,96	1,00	15,32	1,00	15,32
1,08	14,68	1,08	14,68	1,08	15,32	1,08	15,32	1,08	15,32	1,08	15,32
1,17	14,04	1,17	14,68	1,17	14,68	1,17	14,68	1,17	14,68	1,17	15,32
1,25	14,68	1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	15,32	1,25	14,68	1,25	14,04
1,33	14,04	1,33	14,04	1,33	14,68	1,33	14,68	1,33	14,04	1,33	14,04
1,42	14,04	1,42	14,04	1,42	14,04	1,42	14,04	1,42	14,04	1,42	14,04
1,50	14,04	1,50	14,04	1,50	13,40	1,50	14,04	1,50	14,04	1,50	14,04
1,58	14,04	1,58	13,40	1,58	13,40	1,58	14,04	1,58	13,40	1,58	13,40
1,67	13,40	1,67	12,77	1,67	13,40	1,67	13,40	1,67	14,04	1,67	13,40
1,75	13,40	1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	13,40	1,75	14,04	1,75	13,40
1,83	12,77	1,83	12,77	1,83	12,77	1,83	13,40	1,83	13,40	1,83	12,77
1,92	13,40	1,92	12,77	1,92	12,77	1,92	13,40	1,92	13,40	1,92	13,40
2,00	12,77	2,00	12,77	2,00	12,77	2,00	12,77	2,00	13,40	2,00	12,77

**Continuación Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana A.**

Ciclo 33		Ciclo 34		Ciclo 35		Ciclo 36		Ciclo 37		Ciclo 38	
T	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	29,54	0,00	27,49	0,00	28,54	0,00	28,25	0,00	28,99	0,00	29,45
0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
0,08	24,26	0,08	24,26	0,07	25,53	0,07	24,89	0,07	25,53	0,07	24,89
0,10	22,98	0,11	22,98	0,10	24,26	0,10	23,62	0,10	24,26	0,10	22,98
0,13	21,70	0,14	21,70	0,13	23,62	0,13	22,34	0,13	22,98	0,13	21,70
0,17	21,70	0,17	20,43	0,17	22,34	0,17	21,70	0,17	21,70	0,17	21,06
0,20	20,43	0,20	20,43	0,20	22,34	0,20	20,43	0,20	21,06	0,20	20,43
0,23	19,79	0,23	19,79	0,23	21,70	0,23	19,79	0,23	20,43	0,23	19,79
0,27	19,79	0,27	19,15	0,27	20,43	0,27	19,15	0,27	20,43	0,27	18,51
0,30	19,15	0,30	18,51	0,30	20,43	0,30	19,15	0,30	19,79	0,30	19,15
0,33	18,51	0,33	18,51	0,33	19,79	0,33	18,51	0,33	19,15	0,33	18,51
0,42	17,87	0,42	17,87	0,42	19,15	0,42	17,87	0,42	18,51	0,42	17,23
0,50	17,87	0,50	17,23	0,50	18,51	0,50	17,23	0,50	17,87	0,50	16,60
0,58	17,23	0,58	16,60	0,58	17,23	0,58	17,23	0,58	17,23	0,58	16,60
0,67	16,60	0,67	15,96	0,67	17,23	0,67	15,96	0,67	17,23	0,67	15,96
0,75	15,96	0,75	15,96	0,75	16,60	0,75	15,96	0,75	16,60	0,75	15,32
0,83	15,96	0,83	15,32	0,83	16,60	0,83	15,96	0,83	15,96	0,83	14,68
0,92	14,68	0,92	14,68	0,92	15,96	0,92	15,32	0,92	15,96	0,92	14,68
1,00	14,68	1,00	14,68	1,00	15,32	1,00	14,68	1,00	15,32	1,00	14,04
1,08	14,04	1,08	14,04	1,08	15,96	1,08	14,04	1,08	15,32	1,08	14,68
1,17	14,04	1,17	14,04	1,17	15,32	1,17	14,68	1,17	15,32	1,17	14,04
1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	14,68	1,25	14,68	1,25	14,68	1,25	14,04
1,33	14,04	1,33	14,04	1,33	14,68	1,33	14,68	1,33	14,68	1,33	13,40
1,42	13,40	1,42	13,40	1,42	14,04	1,42	14,04	1,42	14,68	1,42	13,40
1,50	13,40	1,50	13,40	1,50	14,04	1,50	14,04	1,50	14,04	1,50	12,77
1,58	14,04	1,58	13,40	1,58	13,40	1,58	14,04	1,58	14,68	1,58	13,40
1,67	13,40	1,67	13,40	1,67	13,40	1,67	13,40	1,67	14,04	1,67	12,77
1,75	13,40	1,75	12,77	1,75	13,40	1,75	14,04	1,75	13,40	1,75	12,77
1,83	13,40	1,83	12,77	1,83	13,40	1,83	13,40	1,83	14,04	1,83	12,77
1,92	13,40	1,92	12,77	1,92	13,40	1,92	12,77	1,92	13,40	1,92	12,77
2,00	12,77	2,00	12,77	2,00	13,40	2,00	12,77	2,00	13,40	2,00	12,13

Continuación Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana A.

Ciclo 39		Ciclo 40		Ciclo 41		Ciclo 42		Ciclo 43		Ciclo 44	
T	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	27,69	0,00	26,15	0,00	28,21	0,00	28,12	0,00	26,46	0,00	28,68
0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
0,07	24,26	0,07	22,98	0,08	23,62	0,08	22,98	0,07	24,89	0,07	25,53
0,10	22,98	0,10	21,70	0,11	21,70	0,11	21,06	0,10	24,26	0,10	24,26
0,13	21,70	0,13	21,06	0,14	21,06	0,13	20,43	0,13	22,34	0,13	22,34
0,17	20,43	0,17	19,79	0,17	20,43	0,17	20,43	0,17	21,06	0,17	21,06
0,20	20,43	0,20	19,79	0,20	19,79	0,20	19,15	0,20	20,43	0,20	20,43
0,23	19,79	0,23	19,15	0,23	19,15	0,23	18,51	0,23	19,79	0,23	19,79
0,27	19,15	0,27	18,51	0,27	18,51	0,27	18,51	0,27	19,15	0,27	19,79
0,30	18,51	0,30	18,51	0,30	17,87	0,30	18,51	0,30	19,15	0,30	19,15
0,33	18,51	0,33	17,23	0,33	17,87	0,33	17,23	0,33	18,51	0,33	18,51
0,42	17,87	0,42	17,23	0,42	17,23	0,42	16,60	0,42	17,87	0,42	17,87
0,50	16,60	0,50	16,60	0,50	16,60	0,50	17,23	0,50	16,60	0,50	17,23
0,58	16,60	0,58	15,96	0,58	15,96	0,58	15,96	0,58	17,23	0,58	16,60
0,67	16,60	0,67	15,96	0,67	16,60	0,67	15,32	0,67	16,60	0,67	15,96
0,75	15,32	0,75	15,32	0,75	15,96	0,75	14,68	0,75	15,32	0,75	15,96
0,83	15,32	0,83	14,68	0,83	15,32	0,83	15,32	0,83	14,04	0,83	15,32
0,92	14,68	0,92	14,68	0,92	14,68	0,92	14,68	0,92	14,68	0,92	14,68
1,00	14,68	1,00	14,68	1,00	14,68	1,00	14,04	1,00	14,68	1,00	14,68
1,08	14,68	1,08	14,04	1,08	14,68	1,08	14,68	1,08	14,04	1,08	14,68
1,17	14,04	1,17	14,04	1,17	14,04	1,17	14,04	1,17	14,04	1,17	14,04
1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	14,68
1,33	14,04	1,33	14,04	1,33	13,40	1,33	13,40	1,33	13,40	1,33	14,04
1,42	13,40	1,42	13,40	1,42	12,77	1,42	13,40	1,42	13,40	1,42	14,04
1,50	13,40	1,50	13,40	1,50	13,40	1,50	13,40	1,50	13,40	1,50	13,40
1,58	12,77	1,58	12,77	1,58	12,77	1,58	13,40	1,58	12,77	1,58	13,40
1,67	13,40	1,67	12,77	1,67	12,77	1,67	12,77	1,67	13,40	1,67	12,77
1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	13,40
1,83	12,77	1,83	12,13	1,83	12,77	1,83	12,13	1,83	12,77	1,83	12,77
1,92	12,77	1,92	12,13	1,92	12,77	1,92	12,77	1,92	12,13	1,92	12,77
2,00	12,77	2,00	12,13	2,00	12,13	2,00	12,13	2,00	12,77	2,00	12,13

**Continuación Tabla A1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana A.**

Ciclo 45		Ciclo 46		Ciclo 47		Ciclo 48		Ciclo 49		Ciclo 50	
T	J	t	J	t	J	t	J	t	J	t	J
0,00	26,73	0,00	27,08	0,00	29,64	0,00	26,89	0,00	26,78	0,00	27,35
0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,03	24,92
0,08	21,70	0,07	23,62	0,07	25,53	0,07	23,62	0,08	23,62	0,07	24,26
0,11	20,43	0,10	22,34	0,10	23,62	0,10	22,34	0,11	22,34	0,10	22,98
0,14	19,79	0,13	20,43	0,13	22,98	0,13	21,70	0,13	21,70	0,13	22,34
0,17	18,51	0,17	19,79	0,17	21,70	0,17	20,43	0,17	21,06	0,17	20,43
0,20	17,23	0,20	19,79	0,20	21,06	0,20	20,43	0,20	19,79	0,20	20,43
0,23	17,23	0,23	19,15	0,23	19,79	0,23	19,15	0,23	19,79	0,23	19,79
0,27	16,60	0,27	17,87	0,27	19,79	0,27	19,15	0,27	19,15	0,27	18,51
0,30	15,96	0,30	17,87	0,30	19,15	0,30	18,51	0,30	19,15	0,30	18,51
0,33	15,32	0,33	17,87	0,33	19,15	0,33	17,87	0,33	18,51	0,33	18,51
0,42	14,68	0,42	16,60	0,42	18,51	0,42	17,23	0,42	17,87	0,42	17,87
0,50	14,68	0,50	16,60	0,50	17,23	0,50	16,60	0,50	17,23	0,50	17,23
0,58	14,04	0,58	15,96	0,58	16,60	0,58	15,96	0,58	15,96	0,58	15,96
0,67	13,40	0,67	15,96	0,67	15,96	0,67	15,32	0,67	15,96	0,67	15,96
0,75	12,77	0,75	14,68	0,75	15,96	0,75	15,32	0,75	15,32	0,75	15,96
0,83	12,13	0,83	14,68	0,83	15,96	0,83	14,68	0,83	15,32	0,83	15,32
0,92	11,49	0,92	14,04	0,92	14,68	0,92	14,04	0,92	15,32	0,92	15,32
1,00	12,13	1,00	14,04	1,00	14,04	1,00	14,68	1,00	14,04	1,00	14,68
1,08	11,49	1,08	14,04	1,08	14,68	1,08	14,04	1,08	14,04	1,08	15,32
1,17	11,49	1,17	14,04	1,17	14,68	1,17	14,04	1,17	14,04	1,17	14,68
1,25	11,49	1,25	13,40	1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	14,04	1,25	14,68
1,33	10,85	1,33	13,40	1,33	14,04	1,33	14,04	1,33	13,40	1,33	14,04
1,42	10,85	1,42	12,77	1,42	13,40	1,42	12,77	1,42	13,40	1,42	14,04
1,50	10,85	1,50	12,77	1,50	13,40	1,50	13,40	1,50	13,40	1,50	14,04
1,58	10,21	1,58	12,77	1,58	12,77	1,58	12,77	1,58	12,77	1,58	13,40
1,67	10,21	1,67	12,13	1,67	13,40	1,67	13,40	1,67	13,40	1,67	14,04
1,75	10,21	1,75	12,13	1,75	12,77	1,75	12,77	1,75	13,40	1,75	13,40
1,83	8,94	1,83	12,77	1,83	13,40	1,83	13,40	1,83	12,77	1,83	13,40
1,92	9,57	1,92	12,13	1,92	12,77	1,92	12,77	1,92	12,13	1,92	12,77
2,00	10,21	2,00	12,13	2,00	12,77	2,00	12,77	2,00	12,77	2,00	12,77

Tabla A2. Resistencias hidráulicas, R (kPa/(L/h m²)) en función del número de ciclos para la membrana A

Ciclo	RM1	RM2	RM3
1	0,24	2,79	0,24
2	0,24	3,10	0,25
3	0,25	3,02	0,26
4	0,27	3,13	0,27
5	0,27	3,24	0,32
6	0,33	2,54	0,30
7	0,31	2,89	0,30
8	0,30	3,03	0,29
9	0,30	2,93	0,29
10	0,30	3,05	0,29
11	0,30	3,04	0,31
12	0,32	2,86	0,30
13	0,30	3,03	0,30
14	0,31	3,15	0,30
15	0,31	3,15	0,30
16	0,31	3,26	0,30
17	0,31	3,08	0,30
18	0,31	3,29	0,30
19	0,31	3,37	0,30
20	0,31	3,42	0,31
21	0,31	3,65	0,31
22	0,32	3,58	0,32
23	0,31	3,65	0,30
24	0,32	3,37	0,29
25	0,32	3,43	0,31
26	0,32	3,53	0,31
27	0,31	3,41	0,31
28	0,32	3,34	0,31
29	0,31	3,46	0,31
30	0,31	3,31	0,31
31	0,32	3,45	0,31
32	0,32	3,42	0,31
33	0,31	3,44	0,31
34	0,32	3,59	0,31
35	0,32	3,47	0,31
36	0,31	3,81	0,31
37	0,32	3,43	0,31
38	0,32	3,42	0,31
39	0,32	3,59	0,31
40	0,32	3,63	0,30
41	0,31	3,59	0,31
42	0,32	3,44	0,31
43	0,31	3,46	0,31
44	0,31	3,54	0,31
45	0,32	4,01	0,31
46	0,32	3,75	0,31
47	0,32	3,63	0,31
48	0,32	3,39	0,31
49	0,32	3,53	0,31
50	0,32	3,58	0,31

Tabla A3. Concentración de proteína en función del número de ciclos y del tiempo de filtración para la membrana A

Tiempo de filtración:1 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,75	24,74
5	0,73	24,56
10	0,71	25,53
15	0,72	25,34
20	0,72	24,01
25	0,72	24,37
30	0,71	24,08
35	0,77	23,53
40	0,78	24,63
45	0,74	24,41
50	0,75	24,67
Tiempo de filtración:60 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,90	24,56
5	0,99	26,02
10	1,00	24,78
15	1,00	25,83
20	1,00	23,21
25	0,90	25,45
30	1,01	25,49
35	1,01	25,04
40	1,02	24,08
45	1,02	23,53
50	1,01	24,60
Tiempo de filtración:120 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,75	25,72
5	0,80	24,89
10	0,81	24,71
15	0,82	24,45
20	0,82	24,04
25	0,87	24,15
30	0,74	25,30
35	0,83	24,45
40	0,86	23,93
45	0,79	23,35
50	0,76	24,04

72. APÉNDICE B.

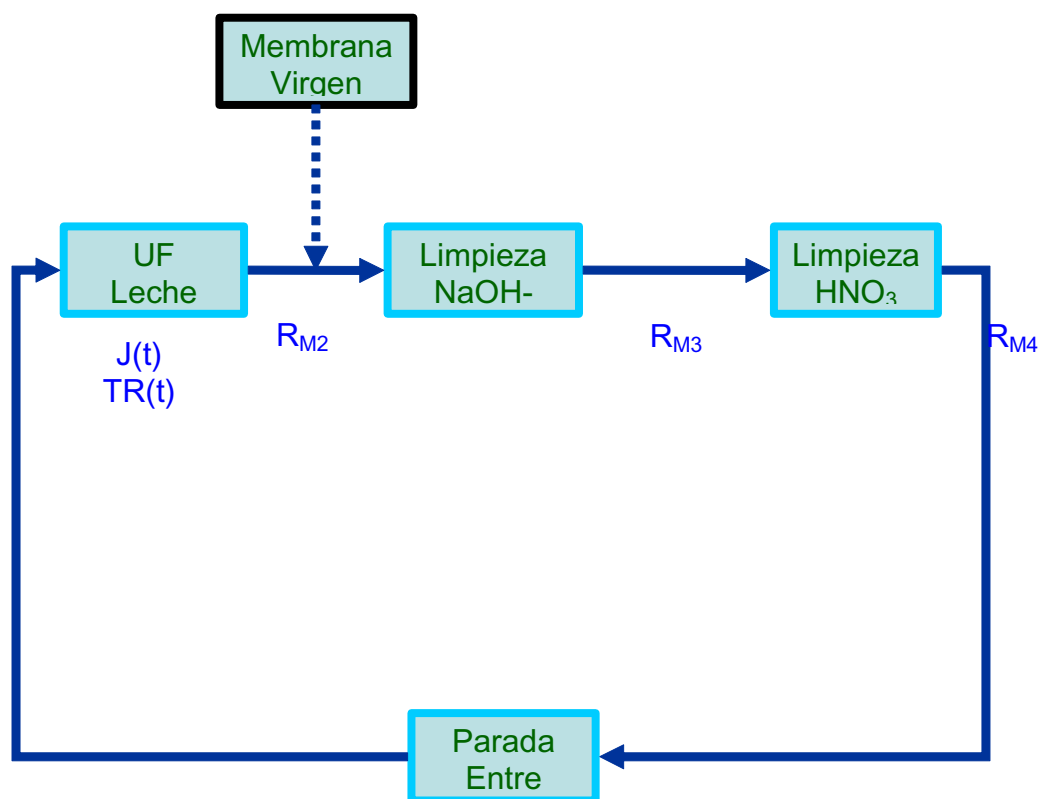


Figura B1. Esquema de la secuencia operacional seguida durante un ciclo de filtración limpieza con la membrana B.

Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana B.

Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3		Ciclo 4		Ciclo 5		Ciclo 6		Ciclo 7	
t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	48,51	0,00	47,47	0,00	51,06	0,00	51,70	0,00	46,60	0,00	42,77	0,00	47,23
0,03	0,00	0,04	44,68	0,03	50,43	0,05	49,15	0,03	47,23	0,03	41,49	0,03	49,15
0,07	40,85	0,07	40,85	0,07	44,68	0,08	44,04	0,07	41,49	0,07	37,66	0,07	40,85
0,10	37,02	0,10	38,30	0,10	41,49	0,10	41,49	0,10	38,94	0,10	35,11	0,10	37,66
0,13	33,83	0,13	35,11	0,13	38,94	0,13	39,57	0,13	36,38	0,13	33,19	0,13	35,74
0,17	31,91	0,17	34,47	0,17	37,02	0,17	37,02	0,17	34,47	0,17	31,28	0,17	35,11
0,20	30,00	0,20	32,55	0,20	35,11	0,20	36,38	0,20	33,19	0,20	31,28	0,20	33,19
0,23	29,36	0,23	31,91	0,23	33,19	0,23	35,11	0,23	32,55	0,23	30,00	0,23	32,55
0,27	28,72	0,27	31,28	0,27	32,55	0,27	33,83	0,27	31,28	0,27	28,72	0,27	31,91
0,30	27,45	0,30	30,64	0,30	31,91	0,30	33,83	0,30	30,00	0,30	27,45	0,30	31,28
0,33	26,81	0,33	30,00	0,33	31,28	0,33	32,55	0,33	30,00	0,33	26,81	0,33	30,64
0,42	24,89	0,42	28,09	0,42	30,00	0,42	30,64	0,42	27,45	0,42	26,81	0,42	28,09
0,50	23,62	0,50	26,81	0,50	29,36	0,50	29,36	0,50	26,81	0,50	25,53	0,50	27,45
0,58	22,34	0,58	25,53	0,58	28,09	0,58	28,72	0,58	25,53	0,58	24,26	0,58	26,81
0,67	22,34	0,67	24,89	0,67	27,45	0,67	28,09	0,67	24,89	0,67	23,62	0,70	25,53
0,75	21,70	0,75	24,26	0,75	26,81	0,75	26,81	0,75	24,26	0,75	23,62	0,75	25,53
0,83	21,06	0,83	23,62	0,83	26,17	0,83	26,17	0,83	23,62	0,83	22,34	0,83	24,89
0,92	20,43	0,92	22,98	0,92	25,53	0,92	26,17	0,92	22,98	0,92	21,70	0,92	23,62
1,00	20,43	1,00	22,98	1,00	24,89	1,00	25,53	1,00	22,34	1,00	21,06	1,00	22,98
1,08	19,15	1,08	22,34	1,08	24,26	1,08	24,26	1,08	21,70	1,08	21,06	1,08	22,34
1,17	19,15	1,17	21,70	1,17	24,26	1,17	23,62	1,17	21,06	1,17	20,43	1,17	21,70
1,25	18,51	1,25	21,06	1,25	23,62	1,25	22,98	1,25	20,43	1,25	19,79	1,25	21,70
1,33	17,87	1,33	21,06	1,33	22,98	1,33	22,98	1,33	19,79	1,33	19,15	1,33	21,06
1,42	17,23	1,42	19,79	1,42	22,34	1,42	22,98	1,42	20,43	1,42	18,51	1,42	19,15
1,50	16,60	1,50	20,43	1,50	21,70	1,50	21,70	1,50	20,43	1,50	18,51	1,50	19,79
1,58	15,96	1,58	19,79	1,58	21,70	1,58	22,34	1,58	19,79	1,58	17,87	1,58	19,79
1,67	16,60	1,67	19,15	1,67	21,70	1,67	21,70	1,67	19,15	1,67	17,23	1,67	19,15
1,75	15,32	1,75	18,51	1,75	21,06	1,75	21,70	1,75	18,51	1,75	17,23	1,75	19,15
1,83	15,32	1,83	18,51	1,83	21,06	1,83	20,43	1,83	18,51	1,83	17,23	1,83	18,51
1,92	14,68	1,92	17,87	1,92	20,43	1,92	21,06	1,92	18,51	1,92	16,60	1,92	17,87
2,00	14,68	2,00	17,87	2,00	19,79	2,00	20,43	2,00	17,87	2,00	16,60	2,00	17,87

**Continuación Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana B.**

Ciclo 8		Ciclo 9		Ciclo 10		Ciclo 11		Ciclo 12		Ciclo 13		Ciclo 14	
t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	48,51	0,00	41,85	0,00	41,49	0,00	45,32	0,00	44,68	0,00	42,77	0,00	44,16
0,03	47,23	0,04	44,68	0,03	46,60	0,03	42,13	0,03	41,49	0,03	42,13	0,04	41,49
0,07	40,85	0,07	38,94	0,07	38,94	0,07	38,94	0,07	37,02	0,07	36,38	0,07	37,02
0,10	37,02	0,10	37,66	0,10	37,66	0,10	35,74	0,10	33,19	0,10	33,19	0,10	34,47
0,13	36,38	0,13	35,74	0,13	35,11	0,13	33,83	0,13	31,28	0,13	31,91	0,13	32,55
0,17	34,47	0,17	33,83	0,17	33,19	0,17	32,55	0,17	30,00	0,17	30,64	0,17	31,28
0,20	33,19	0,20	31,91	0,20	32,55	0,20	31,28	0,20	29,36	0,20	30,00	0,20	29,36
0,23	31,28	0,23	31,28	0,23	30,64	0,23	30,64	0,23	28,09	0,23	29,36	0,23	28,72
0,27	31,28	0,27	30,64	0,27	30,00	0,27	30,00	0,27	28,09	0,27	28,09	0,27	28,09
0,30	30,64	0,30	30,00	0,30	29,36	0,30	28,72	0,30	27,45	0,30	27,45	0,30	27,45
0,33	30,00	0,33	28,72	0,33	28,72	0,33	28,72	0,33	27,45	0,33	27,45	0,33	26,81
0,42	28,72	0,42	28,09	0,42	27,45	0,42	26,81	0,42	25,53	0,42	26,17	0,42	25,53
0,50	27,45	0,50	27,45	0,50	26,17	0,50	26,17	0,50	24,26	0,50	25,53	0,50	24,89
0,58	26,81	0,58	26,81	0,58	25,53	0,58	24,89	0,58	22,98	0,58	24,89	0,58	23,62
0,67	25,53	0,67	25,53	0,67	24,89	0,67	24,26	0,67	22,98	0,67	24,89	0,67	22,98
0,75	24,89	0,75	24,89	0,75	23,62	0,75	23,62	0,75	22,34	0,75	23,62	0,75	22,34
0,83	24,26	0,83	23,62	0,83	24,26	0,83	22,34	0,83	21,70	0,83	22,98	0,83	21,06
0,92	23,62	0,92	22,98	0,92	22,98	0,92	22,34	0,92	21,70	0,92	22,34	0,92	21,06
1,00	22,98	1,00	22,34	1,00	22,98	1,00	21,70	1,00	20,43	1,00	22,34	1,00	20,43
1,08	22,98	1,08	22,34	1,08	22,34	1,08	21,06	1,08	19,79	1,08	21,70	1,08	20,43
1,17	22,34	1,17	21,70	1,17	21,06	1,17	20,43	1,17	19,79	1,17	21,70	1,17	19,79
1,25	21,70	1,25	21,06	1,25	21,06	1,25	21,06	1,25	19,15	1,25	21,06	1,25	19,15
1,33	21,06	1,33	20,43	1,33	20,43	1,33	20,43	1,33	19,15	1,33	20,43	1,34	18,51
1,42	20,43	1,42	19,79	1,42	20,43	1,42	19,79	1,42	18,51	1,42	19,79	1,42	18,51
1,50	20,43	1,50	19,79	1,50	19,79	1,50	19,79	1,50	17,87	1,50	19,79	1,50	18,51
1,58	20,43	1,58	19,15	1,58	19,79	1,58	19,15	1,58	17,87	1,58	19,15	1,58	17,87
1,67	20,43	1,67	18,51	1,67	19,15	1,67	18,51	1,67	17,23	1,67	18,51	1,67	17,23
1,75	19,15	1,75	18,51	1,75	19,15	1,75	18,51	1,75	17,23	1,75	18,51	1,75	16,60
1,83	19,15	1,83	18,51	1,83	18,51	1,83	17,87	1,83	15,96	1,83	17,87	1,84	16,60
1,92	18,51	1,92	17,87	1,92	17,87	1,92	17,23	1,92	16,60	1,92	17,87	1,92	16,60
2,00	18,51	2,00	17,87	2,00	17,87	2,00	17,23	2,00	15,96	2,00	17,87	2,00	15,96

**Continuación Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana B.**

Ciclo 15		Ciclo 16		Ciclo 17		Ciclo 18		Ciclo 19		Ciclo 20	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	43,40	0,00	51,70	0,00	44,68	0,00	46,60	0,00	54,26	0,00	48,05
0,03	42,13	0,03	48,51	0,03	45,96	0,03	46,60	0,03	51,06	0,04	44,04
0,07	38,30	0,07	44,04	0,07	40,85	0,07	41,49	0,07	47,87	0,07	40,21
0,10	35,74	0,10	40,21	0,10	38,94	0,10	38,94	0,10	44,68	0,10	37,02
0,13	33,19	0,13	37,66	0,13	36,38	0,13	37,02	0,13	42,13	0,13	35,74
0,17	31,28	0,17	36,38	0,17	35,74	0,17	35,74	0,17	39,57	0,17	33,19
0,20	30,64	0,20	34,47	0,20	33,83	0,20	34,47	0,20	38,94	0,20	33,19
0,23	29,36	0,23	33,83	0,23	33,19	0,23	33,19	0,24	37,66	0,23	31,91
0,27	28,72	0,27	32,55	0,27	31,91	0,27	31,91	0,27	36,38	0,27	31,28
0,30	27,45	0,30	31,91	0,30	31,28	0,30	31,91	0,30	36,38	0,30	30,64
0,33	27,45	0,33	31,28	0,33	30,64	0,33	30,64	0,33	35,11	0,33	30,00
0,42	26,17	0,42	30,00	0,42	29,36	0,42	29,36	0,42	33,83	0,42	28,09
0,50	24,89	0,50	28,09	0,50	28,72	0,50	28,09	0,50	31,91	0,50	27,45
0,58	23,62	0,58	26,81	0,58	27,45	0,58	26,81	0,58	30,64	0,58	26,81
0,67	23,62	0,67	26,17	0,67	27,45	0,67	25,53	0,67	29,36	0,67	25,53
0,75	22,34	0,76	24,89	0,75	26,17	0,76	25,53	0,75	28,09	0,75	24,89
0,83	21,70	0,83	24,89	0,86	24,89	0,83	24,26	0,83	27,45	0,83	24,26
0,92	21,06	0,92	24,89	0,92	24,89	0,92	23,62	0,92	26,81	0,92	23,62
1,00	21,06	1,00	24,26	1,00	24,26	1,00	23,62	1,00	26,17	1,00	23,62
1,08	21,06	1,08	23,62	1,08	24,26	1,08	22,98	1,08	26,17	1,08	22,98
1,17	20,43	1,17	24,26	1,17	23,62	1,17	22,34	1,17	24,89	1,17	22,34
1,26	19,79	1,25	22,34	1,25	22,98	1,25	21,70	1,25	24,89	1,25	21,70
1,33	19,79	1,33	22,34	1,33	22,98	1,33	21,70	1,33	23,62	1,33	21,70
1,44	18,51	1,42	21,70	1,42	22,34	1,42	21,06	1,42	23,62	1,42	21,70
1,50	18,51	1,50	21,06	1,50	22,34	1,50	21,06	1,50	22,98	1,50	21,70
1,58	18,51	1,58	21,06	1,58	21,70	1,58	21,06	1,58	22,98	1,58	21,06
1,67	17,87	1,67	20,43	1,67	21,06	1,67	20,43	1,67	22,98	1,67	21,06
1,75	17,87	1,75	20,43	1,75	20,43	1,75	20,43	1,75	21,70	1,75	20,43
1,83	17,23	1,83	20,43	1,83	20,43	1,83	0,00	1,83	21,70	1,83	19,79
1,92	17,23	1,92	19,15	1,92	20,43	1,92	21,06	1,92	21,70	1,92	19,79
2,00	17,23	2,00	19,15	2,00	19,79	2,00	20,43	2,00	21,70	2,00	19,15

Continuación Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana B.

Ciclo 21		Ciclo 22		Ciclo 23		Ciclo 24		Ciclo 25		Ciclo 26	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	43,40	0,00	40,55	0,00	45,32	0,00	47,23	0,00	41,49	0,00	50,89
0,04	42,77	0,03	40,85	0,03	44,04	0,03	46,60	0,03	40,21	0,03	49,79
0,07	39,57	0,07	37,02	0,07	38,94	0,07	42,13	0,07	37,66	0,07	45,96
0,10	37,66	0,10	35,11	0,10	35,74	0,10	39,57	0,10	35,74	0,10	43,40
0,13	35,11	0,14	33,19	0,13	33,83	0,13	37,66	0,13	34,47	0,13	40,85
0,17	33,83	0,17	31,91	0,17	32,55	0,17	37,02	0,17	33,19	0,17	39,57
0,20	31,91	0,20	31,28	0,20	31,28	0,20	35,74	0,20	33,19	0,20	38,30
0,23	31,28	0,23	30,64	0,23	30,64	0,23	34,47	0,23	31,91	0,23	37,02
0,27	30,00	0,27	29,36	0,27	30,00	0,27	33,19	0,27	31,28	0,27	36,38
0,30	29,36	0,30	28,72	0,30	29,36	0,30	32,55	0,30	30,64	0,30	35,11
0,33	28,72	0,33	28,09	0,33	28,72	0,33	31,91	0,33	30,00	0,33	33,83
0,42	26,81	0,42	25,53	0,42	26,81	0,42	30,64	0,42	28,09	0,42	32,55
0,50	26,17	0,50	25,53	0,50	25,53	0,50	30,00	0,50	27,45	0,50	31,91
0,58	25,53	0,58	26,17	0,59	24,26	0,58	28,09	0,58	26,81	0,58	29,36
0,67	24,26	0,67	23,62	0,67	24,26	0,67	27,45	0,67	26,17	0,67	30,00
0,75	23,62	0,75	23,62	0,75	22,98	0,75	26,17	0,75	25,53	0,75	29,36
0,83	22,34	0,83	22,98	0,83	22,34	0,83	26,17	0,83	24,89	0,83	28,09
0,92	22,98	0,92	21,70	0,92	22,34	0,92	25,53	0,92	24,26	0,92	27,45
1,00	22,34	1,00	21,70	1,00	21,70	1,00	24,89	1,00	24,26	1,00	27,45
1,08	21,70	1,08	21,70	1,08	21,06	1,08	24,26	1,08	24,26	1,08	26,81
1,17	21,70	1,17	21,06	1,17	20,43	1,17	23,62	1,17	23,62	1,17	26,17
1,25	20,43	1,25	20,43	1,25	20,43	1,25	23,62	1,25	22,98	1,25	26,17
1,33	20,43	1,33	19,79	1,33	20,43	1,33	22,98	1,33	22,34	1,33	24,89
1,42	20,43	1,42	20,43	1,43	19,15	1,42	22,34	1,42	21,06	1,42	24,89
1,50	19,79	1,50	19,79	1,50	19,15	1,50	22,34	1,50	22,34	1,50	24,26
1,58	19,79	1,58	19,15	1,58	19,15	1,59	21,70	1,58	21,70	1,58	24,26
1,67	19,15	1,67	19,15	1,67	18,51	1,67	21,70	1,67	21,70	1,67	22,98
1,75	19,15	1,75	18,51	1,75	18,51	1,75	21,70	1,75	21,06	1,75	22,98
1,83	19,15	1,83	17,87	1,83	18,51	1,84	21,06	1,83	20,43	1,83	22,98
1,93	18,51	1,92	18,51	1,92	17,87	1,92	21,06	1,92	21,06	1,92	22,98
2,00	18,51	2,00	17,87	2,00	17,87	2,00	21,06	2,00	20,43	2,00	22,34

**Continuación Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana B.**

Ciclo 27		Ciclo 28		Ciclo 29		Ciclo 30		Ciclo 31		Ciclo 32	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	43,70	0,00	40,92	0,00	43,17	0,00	39,31	0,00	37,23	0,00	45,80
0,05	40,85	0,04	39,57	0,04	41,49	0,04	38,30	0,04	37,66	0,05	37,02
0,07	38,30	0,07	35,74	0,07	37,66	0,07	34,47	0,07	33,83	0,08	34,47
0,10	36,38	0,10	33,83	0,11	35,11	0,10	32,55	0,10	32,55	0,10	31,28
0,13	34,47	0,13	32,55	0,14	33,83	0,13	31,28	0,14	30,64	0,13	30,00
0,17	33,19	0,17	31,91	0,17	33,19	0,17	30,00	0,17	30,00	0,17	29,36
0,20	31,91	0,20	30,64	0,20	31,28	0,20	29,36	0,20	28,72	0,21	28,72
0,23	31,28	0,23	30,00	0,23	30,64	0,23	28,72	0,23	28,72	0,23	28,72
0,27	30,00	0,27	29,36	0,27	30,00	0,27	28,09	0,27	27,45	0,27	28,09
0,30	29,36	0,30	29,36	0,30	29,36	0,30	28,09	0,30	26,81	0,30	26,81
0,33	29,36	0,33	28,72	0,33	28,72	0,33	26,81	0,34	26,17	0,33	26,81
0,42	28,09	0,42	27,45	0,42	26,81	0,42	26,81	0,42	25,53	0,42	25,53
0,50	27,45	0,50	26,17	0,50	26,81	0,50	25,53	0,50	25,53	0,50	24,89
0,58	26,17	0,58	24,89	0,58	26,17	0,59	24,89	0,58	24,89	0,58	23,62
0,67	25,53	0,67	24,89	0,67	25,53	0,67	24,26	0,67	23,62	0,67	23,62
0,75	24,26	0,76	24,89	0,75	24,26	0,75	23,62	0,75	23,62	0,75	22,34
0,83	24,26	0,83	23,62	0,83	24,26	0,83	22,98	0,83	22,98	0,83	22,34
0,92	23,62	0,92	23,62	0,92	23,62	0,92	22,34	0,92	22,34	0,92	22,34
1,00	23,62	1,00	22,98	1,00	22,98	1,00	21,70	1,00	22,34	1,00	22,34
1,08	22,98	1,08	22,98	1,08	22,34	1,08	21,70	1,09	21,70	1,08	21,06
1,17	22,34	1,17	22,34	1,17	22,34	1,18	21,06	1,17	21,06	1,17	20,43
1,25	21,70	1,26	21,70	1,25	22,34	1,25	20,43	1,25	21,06	1,25	20,43
1,33	21,70	1,33	21,06	1,33	21,70	1,33	20,43	1,33	20,43	1,33	19,79
1,42	21,06	1,42	21,06	1,42	21,70	1,42	20,43	1,42	20,43	1,42	19,15
1,50	21,06	1,50	20,43	1,50	21,70	1,50	19,79	1,50	20,43	1,51	19,15
1,58	20,43	1,58	20,43	1,58	21,70	1,58	19,15	1,58	19,79	1,59	18,51
1,67	19,79	1,67	19,79	1,67	20,43	1,67	19,15	1,67	19,15	1,67	18,51
1,75	19,79	1,75	19,79	1,75	20,43	1,75	17,87	1,75	18,51	1,75	17,87
1,83	19,79	1,83	19,79	1,83	20,43	1,83	18,51	1,84	19,15	1,83	17,87
1,92	19,15	1,92	19,15	1,92	19,79	1,92	17,87	1,93	18,51	1,92	17,87
2,00	19,15	2,00	18,51	2,00	19,15	2,00	17,87	2,00	17,87	2,00	17,87

Continuación Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana B.

Ciclo 33		Ciclo 34		Ciclo 35		Ciclo 36		Ciclo 37		Ciclo 38	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	39,36	0,00	37,27	0,00	40,64	0,00	38,33	0,00	37,67	0,00	40,36
0,05	37,02	0,04	35,11	0,05	37,02	0,05	35,11	0,04	37,02	0,04	39,57
0,07	34,47	0,07	33,19	0,07	34,47	0,07	33,19	0,08	33,19	0,07	36,38
0,10	32,55	0,10	31,28	0,10	31,91	0,10	31,28	0,10	31,91	0,10	34,47
0,13	31,28	0,13	29,36	0,13	30,64	0,13	30,00	0,13	30,00	0,13	32,55
0,17	30,64	0,17	28,72	0,17	30,00	0,17	28,72	0,17	28,72	0,17	31,28
0,20	29,36	0,20	26,81	0,20	29,36	0,20	27,45	0,20	28,09	0,20	30,00
0,23	28,09	0,24	26,17	0,23	28,09	0,23	26,81	0,23	27,45	0,23	30,00
0,27	27,45	0,28	25,53	0,27	27,45	0,27	26,17	0,27	26,17	0,27	28,72
0,30	28,09	0,32	25,53	0,30	26,81	0,30	26,17	0,30	26,17	0,30	28,72
0,33	27,45	0,34	25,53	0,33	26,17	0,33	25,53	0,33	26,17	0,33	28,09
0,42	25,53	0,42	24,89	0,42	25,53	0,42	24,26	0,42	24,89	0,42	27,45
0,50	24,89	0,50	24,26	0,50	24,26	0,50	23,62	0,50	24,26	0,50	26,17
0,58	24,89	0,58	22,98	0,58	23,62	0,58	22,98	0,58	24,26	0,58	26,17
0,67	24,26	0,67	22,34	0,67	23,62	0,67	22,98	0,67	22,98	0,67	25,53
0,75	23,62	0,75	21,06	0,75	22,98	0,75	22,34	0,76	22,34	0,75	24,26
0,83	23,62	0,83	21,06	0,83	22,34	0,83	22,34	0,83	21,70	0,83	23,62
0,92	22,98	0,92	21,06	0,92	21,70	0,92	21,06	0,92	21,70	0,92	22,98
1,00	22,34	1,00	20,43	1,00	21,06	1,00	21,06	1,00	21,06	1,00	22,34
1,08	21,70	1,08	19,79	1,08	21,06	1,08	20,43	1,08	21,06	1,08	22,34
1,17	21,70	1,17	18,51	1,17	20,43	1,17	19,79	1,17	20,43	1,17	21,06
1,25	21,06	1,25	18,51	1,25	19,79	1,25	19,79	1,26	19,79	1,26	21,06
1,34	20,43	1,33	17,87	1,33	19,15	1,33	19,15	1,34	19,79	1,33	20,43
1,42	20,43	1,42	17,87	1,42	19,79	1,42	18,51	1,42	19,15	1,42	19,79
1,50	19,79	1,50	17,23	1,50	19,15	1,50	18,51	1,50	19,79	1,50	19,79
1,58	19,15	1,58	17,23	1,59	18,51	1,59	17,87	1,58	18,51	1,58	19,15
1,67	18,51	1,67	17,23	1,67	17,87	1,67	17,23	1,67	18,51	1,67	19,79
1,75	18,51	1,75	16,60	1,75	18,51	1,75	17,23	1,75	18,51	1,75	18,51
1,83	18,51	1,83	16,60	1,83	17,87	1,83	17,23	1,83	17,87	1,83	18,51
1,93	18,51	1,92	16,60	1,92	17,87	1,92	17,23	1,92	17,23	1,92	18,51
2,00	17,87	2,00	16,60	2,00	17,87	2,00	17,23	2,00	17,87	2,00	18,51

**Continuación Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana B.**

Ciclo 39		Ciclo 40		Ciclo 41		Ciclo 42		Ciclo 43		Ciclo 44	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	40,27	0,00	40,59	0,00	43,17	0,00	42,27	0,00	39,31	0,00	41,90
0,04	39,57	0,05	38,30	0,04	38,30	0,04	37,02	0,04	37,66	0,04	39,57
0,07	35,74	0,07	36,38	0,08	35,74	0,07	35,74	0,07	34,47	0,07	37,02
0,10	33,83	0,11	33,83	0,10	33,83	0,10	32,55	0,11	31,91	0,10	34,47
0,13	32,55	0,13	31,91	0,13	31,91	0,14	30,64	0,14	30,64	0,13	32,55
0,17	31,28	0,17	31,28	0,17	30,64	0,17	30,00	0,17	29,36	0,17	31,28
0,20	30,64	0,20	30,00	0,20	30,00	0,20	29,36	0,20	28,72	0,20	30,00
0,23	30,00	0,24	30,00	0,23	29,36	0,23	28,72	0,23	28,09	0,23	29,36
0,27	29,36	0,27	29,36	0,27	28,72	0,27	28,09	0,27	27,45	0,27	28,72
0,30	28,72	0,30	28,72	0,30	28,09	0,30	27,45	0,30	26,81	0,30	28,09
0,33	28,09	0,33	28,09	0,34	27,45	0,33	25,53	0,33	26,17	0,33	28,09
0,42	27,45	0,42	27,45	0,42	26,17	0,42	25,53	0,42	25,53	0,42	26,81
0,50	26,81	0,50	26,17	0,50	25,53	0,50	24,89	0,50	24,89	0,50	26,17
0,58	26,17	0,58	25,53	0,58	25,53	0,58	24,26	0,58	24,26	0,58	24,89
0,67	25,53	0,67	24,89	0,67	24,89	0,67	23,62	0,67	23,62	0,67	24,26
0,75	24,89	0,75	24,26	0,77	24,26	0,75	22,98	0,76	22,98	0,75	23,62
0,83	24,26	0,83	23,62	0,86	22,98	0,83	22,34	0,83	22,34	0,83	22,98
0,92	22,98	0,92	22,98	0,92	22,98	0,95	22,34	0,92	21,70	0,92	22,34
1,01	22,98	1,00	22,34	1,00	22,34	1,00	21,70	1,00	21,70	1,00	22,34
1,08	22,34	1,08	21,70	1,08	22,34	1,09	21,06	1,09	21,06	1,08	21,06
1,17	22,34	1,18	21,06	1,17	21,06	1,17	20,43	1,17	20,43	1,17	20,43
1,25	21,06	1,27	20,43	1,25	20,43	1,25	19,79	1,25	19,79	1,26	19,79
1,33	21,06	1,33	19,79	1,33	19,79	1,36	19,15	1,33	19,79	1,33	19,79
1,42	0,00	1,42	19,15	1,42	19,15	1,42	19,79	1,42	19,15	1,42	19,15
1,50	19,79	1,50	19,15	1,50	19,15	1,50	19,15	1,50	19,15	1,50	18,51
1,58	19,79	1,58	18,51	1,58	19,15	1,58	18,51	1,59	18,51	1,58	18,51
1,67	19,79	1,67	19,15	1,67	18,51	1,67	19,15	1,67	18,51	1,67	18,51
1,75	18,51	1,75	18,51	1,75	17,87	1,75	17,87	1,75	17,87	1,75	18,51
1,83	18,51	1,83	18,51	1,83	17,87	1,83	17,87	1,83	18,51	1,84	17,87
1,92	17,87	1,92	17,87	1,92	17,87	1,92	17,87	1,92	17,23	1,92	17,23
2,00	18,51	2,00	17,87	2,00	17,87	2,00	17,23	2,00	17,23	2,00	17,23

Continuación Tabla B1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana B.

Ciclo 45		Ciclo 46		Ciclo 47		Ciclo 48		Ciclo 49		Ciclo 50	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	39,37	0,00	39,70	0,00	38,87	0,00	37,96	0,00	41,49	0,00	38,30
0,04	37,66	0,05	35,11	0,05	37,66	0,05	36,38	0,04	37,02	0,04	36,38
0,07	35,74	0,07	34,47	0,07	34,47	0,07	33,83	0,07	35,11	0,07	34,47
0,11	33,19	0,10	31,91	0,10	32,55	0,10	31,91	0,10	31,91	0,10	32,55
0,14	31,28	0,13	30,64	0,13	31,28	0,13	30,64	0,13	30,64	0,13	30,64
0,17	30,00	0,17	29,36	0,17	29,36	0,17	29,36	0,17	29,36	0,17	30,00
0,20	28,72	0,20	28,72	0,20	29,36	0,20	28,09	0,20	29,36	0,20	29,36
0,23	28,09	0,23	27,45	0,23	28,72	0,23	28,09	0,24	28,09	0,23	28,09
0,27	28,09	0,27	27,45	0,27	28,09	0,27	27,45	0,27	27,45	0,27	27,45
0,30	27,45	0,30	26,81	0,30	28,09	0,30	26,81	0,30	26,81	0,30	26,81
0,33	26,81	0,33	26,81	0,33	27,45	0,33	26,81	0,33	26,81	0,34	26,17
0,42	26,17	0,42	25,53	0,42	26,17	0,42	25,53	0,42	26,17	0,43	24,89
0,50	25,53	0,50	24,89	0,50	25,53	0,50	24,26	0,50	24,89	0,50	24,89
0,58	24,26	0,58	24,89	0,58	24,89	0,58	23,62	0,58	24,26	0,58	24,89
0,67	24,26	0,67	24,26	0,67	24,89	0,67	23,62	0,67	24,26	0,67	23,62
0,75	23,62	0,75	23,62	0,75	23,62	0,75	22,98	0,76	22,98	0,75	22,98
0,83	22,98	0,83	23,62	0,83	22,98	0,83	22,34	0,83	22,34	0,83	22,98
0,92	22,34	0,92	22,98	0,92	22,98	0,92	21,70	0,92	22,34	0,92	22,34
1,00	22,34	1,00	22,34	1,00	22,34	1,00	21,70	1,00	22,34	1,00	21,70
1,08	21,70	1,08	21,70	1,08	21,70	1,08	20,43	1,09	21,06	1,08	21,06
1,17	21,70	1,17	21,70	1,17	21,70	1,17	19,79	1,17	21,06	1,17	19,79
1,25	21,06	1,25	21,06	1,28	21,06	1,25	19,79	1,25	21,06	1,29	19,79
1,33	20,43	1,33	21,06	1,33	20,43	1,33	19,15	1,33	20,43	1,33	19,15
1,42	20,43	1,42	19,79	1,42	20,43	1,42	19,15	1,42	20,43	1,42	18,51
1,50	19,79	1,50	19,15	1,52	19,79	1,50	18,51	1,52	19,15	1,50	18,51
1,58	19,15	1,59	19,79	1,58	19,79	1,60	18,51	1,58	19,15	1,60	18,51
1,67	19,15	1,67	18,51	1,67	19,15	1,67	17,87	1,67	19,15	1,67	17,87
1,75	19,15	1,75	19,15	1,75	18,51	1,75	17,23	1,75	18,51	1,75	17,87
1,83	18,51	1,83	18,51	1,83	18,51	1,83	17,87	1,83	18,51	1,83	17,23
1,92	18,51	1,92	18,51	1,93	17,87	1,92	17,23	1,92	17,87	1,92	17,23
2,00	17,87	2,00	17,87	2,00	17,87	2,00	17,23	2,00	17,87	2,00	17,23

Tabla B2. Resistencias hidráulicas, R (kPa/(L/h m²)) en función del número de ciclos para la membrana B.

Ciclo	RM1	RM2	RM3	RM4
1	0,23	2,86	0,27	0,25
2	0,24	2,99	0,28	0,26
3	0,26	2,28	0,27	0,26
4	0,26	2,31	0,27	0,25
5	0,25	2,44	0,28	0,25
6	0,25	2,69	0,28	0,26
7	0,26	2,47	0,27	0,26
8	0,26	2,39	0,28	0,26
9	0,27	2,52	0,28	0,26
10	0,26	2,46	0,28	0,26
11	0,26	2,77	0,28	0,25
12	0,26	2,64	0,28	0,25
13	0,26	2,50	0,27	0,26
14	0,26	2,59	0,27	0,25
15	0,25	2,35	0,28	0,26
16	0,26	2,36	0,26	0,26
17	0,26	2,33	0,27	0,26
18	0,26	2,23	0,27	0,26
19	0,27	2,22	0,27	0,26
20	0,26	2,26	0,27	0,26
21	0,27	2,67	0,27	0,27
22	0,27	2,64	0,28	0,26
23	0,26	2,49	0,27	0,26
24	0,26	2,39	0,27	0,27
25	0,27	2,38	0,27	0,27
26	0,27	2,13	0,27	0,26
27	0,26	2,45	0,28	0,27
28	0,27	2,43	0,29	0,26
29	0,26	2,38	0,27	0,26
30	0,26	2,58	0,29	0,26
31	0,27	2,65	0,28	0,26
32	0,26	2,61	0,29	0,26
33	0,27	2,59	0,28	0,26
34	0,26	2,86	0,29	0,26
35	0,26	2,44	0,28	0,26
36	0,26	2,61	0,29	0,26
37	0,26	2,67	0,28	0,26
38	0,26	2,44	0,29	0,26
39	0,26	2,58	0,30	0,26
40	0,26	2,67	0,30	0,26
41	0,27	2,59	0,29	0,26
42	0,26	2,69	0,29	0,26
43	0,26	2,67	0,28	0,26
44	0,26	2,83	0,29	0,26
45	0,26	2,62	0,28	0,27
46	0,28	2,68	0,29	0,27
47	0,27	2,58	0,28	0,26
48	0,26	2,69	0,30	0,26
49	0,26	2,63	0,28	0,26
50	0,26	2,51	0,29	0,27

Tabla B3. Concentración de proteína en función del número de ciclos y del tiempo de filtración para la membrana B.

Tiempo de filtración:1 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,44	22,79
5	0,44	22,52
10	0,43	22,98
15	0,50	22,66
20	0,48	23,27
25	0,55	22,66
30	0,44	22,48
35	0,48	20,90
40	0,45	23,11
45	0,47	23,21
50	0,47	23,65
Tiempo de filtración:60 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,44	24,75
5	0,42	25,36
10	0,44	23,55
15	0,49	24,59
20	0,47	25,91
25	0,57	24,26
30	0,48	24,21
35	0,51	23,41
40	0,49	23,64
45	0,47	24,11
50	0,48	24,41
Tiempo de filtración:120 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,79	24,17
5	0,82	24,37
10	0,81	23,76
15	0,85	24,64
20	0,84	24,03
25	0,90	23,52
30	0,87	24,95
35	0,84	24,59
40	0,85	24,29
45	0,83	23,50
50	0,79	23,12

3. APÉNDICE C.

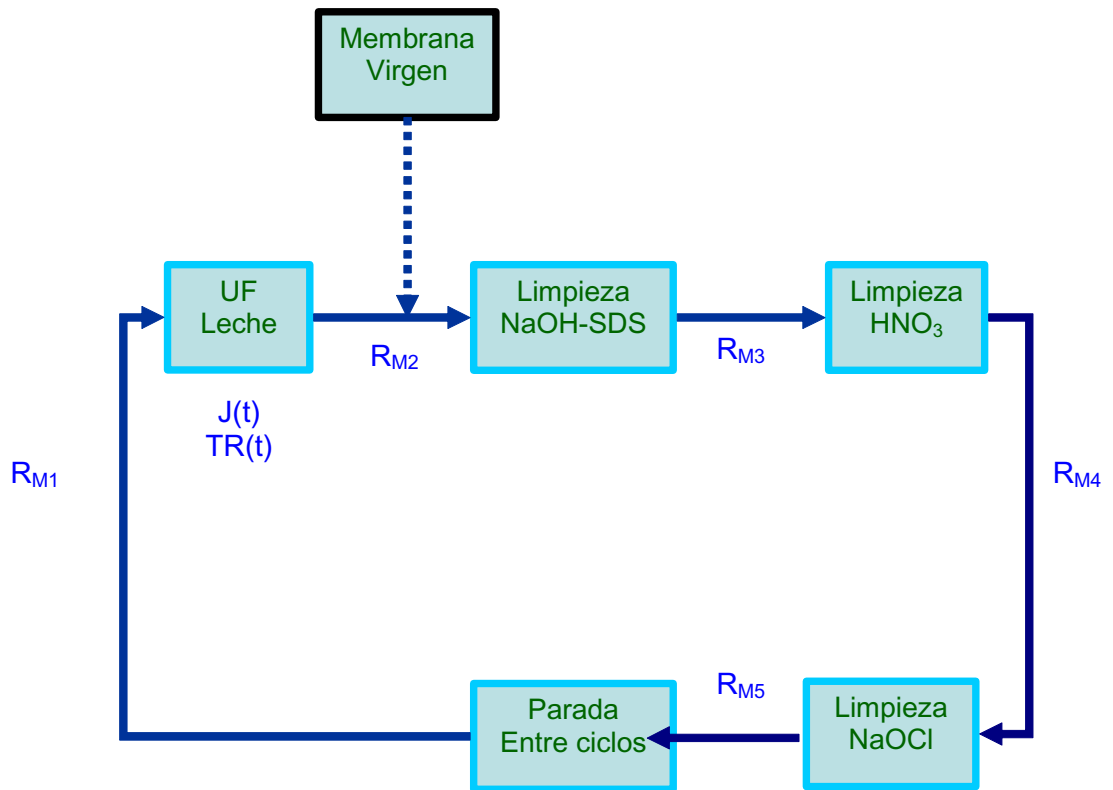


Figura A1. Esquema de la secuencia operacional seguida durante un ciclo de filtración limpieza con la membrana A.

Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana C.

Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3		Ciclo 4		Ciclo 5		Ciclo 6		Ciclo 7	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	59,39	0,00	61,28	0,00	59,57	0,00	57,56	0,00	54,47	0,00	49,57	0,00	47,60
0,04	56,81	0,04	59,36	0,03	58,72	0,03	56,17	0,03	52,98	0,03	47,87	0,04	43,40
0,07	53,62	0,07	56,81	0,07	57,45	0,07	54,26	0,07	51,06	0,07	45,32	0,07	38,94
0,10	51,70	0,10	55,53	0,10	56,81	0,10	52,98	0,10	49,79	0,10	44,04	0,10	37,02
0,13	51,06	0,13	54,89	0,13	55,53	0,13	52,98	0,13	49,15	0,13	43,40	0,13	35,74
0,17	50,43	0,17	54,26	0,17	54,26	0,17	52,98	0,17	48,51	0,17	41,49	0,17	35,11
0,20	49,15	0,20	53,62	0,20	54,89	0,20	52,34	0,20	47,87	0,20	41,49	0,20	35,11
0,23	48,51	0,23	52,98	0,23	54,89	0,23	52,34	0,23	47,23	0,23	40,85	0,23	34,47
0,27	48,51	0,27	52,98	0,27	54,26	0,27	51,70	0,27	47,23	0,27	40,21	0,27	33,83
0,30	47,87	0,30	52,34	0,30	54,26	0,30	51,70	0,30	47,23	0,30	40,21	0,30	33,83
0,33	47,87	0,33	52,34	0,33	54,26	0,33	51,70	0,33	46,60	0,33	39,57	0,33	32,55
0,42	47,23	0,42	52,34	0,42	53,62	0,42	51,70	0,42	46,60	0,42	38,30	0,42	31,91
0,50	46,60	0,50	51,70	0,50	53,62	0,50	50,43	0,50	45,32	0,50	38,30	0,50	31,91
0,58	46,60	0,58	51,70	0,58	53,62	0,58	49,79	0,58	45,32	0,58	37,66	0,58	30,64
0,67	47,23	0,67	51,70	0,67	52,98	0,67	49,79	0,67	44,68	0,67	37,66	0,67	30,64
0,75	45,96	0,75	51,70	0,75	53,62	0,75	49,15	0,75	44,68	0,75	37,66	0,75	30,00
0,83	45,96	0,83	51,70	0,83	52,34	0,83	49,79	0,83	44,04	0,83	37,02	0,83	30,00
0,92	45,96	0,92	51,06	0,92	51,70	0,92	49,15	0,92	43,40	0,92	36,38	0,92	30,00
1,00	45,32	1,00	51,70	1,00	50,43	1,00	48,51	1,00	43,40	1,00	35,74	1,00	28,72
1,08	45,32	1,11	49,79	1,08	49,79	1,08	48,51	1,08	42,77	1,08	35,74	1,08	28,72
1,17	44,68	1,17	48,51	1,17	51,06	1,17	47,87	1,17	42,77	1,17	35,11	1,17	28,09
1,25	45,32	1,25	48,51	1,25	51,06	1,25	47,87	1,25	42,13	1,25	35,11	1,25	28,09
1,33	44,68	1,33	48,51	1,33	51,70	1,33	47,87	1,33	42,13	1,33	34,47	1,33	26,81
1,42	44,68	1,42	47,87	1,42	50,43	1,42	47,87	1,42	41,49	1,42	34,47	1,42	27,45
1,50	44,04	1,50	47,87	1,50	49,79	1,50	47,87	1,50	41,49	1,50	33,83	1,50	26,81
1,58	44,04	1,58	48,51	1,58	49,79	1,62	47,23	1,58	41,49	1,58	34,47	1,58	26,81
1,70	44,04	1,67	47,87	1,67	49,15	1,67	47,87	1,67	41,49	1,67	33,19	1,67	26,81
1,75	43,40	1,75	48,51	1,75	49,15	1,75	46,60	1,75	41,49	1,75	33,19	1,75	26,17
1,83	44,04	1,83	46,60	1,83	49,79	1,83	46,60	1,83	40,21	1,83	33,19	1,83	26,17
1,92	42,77	1,92	47,23	1,92	49,15	1,92	46,60	1,92	40,85	1,92	33,19	1,92	26,17
2,00	42,13	2,00	46,60	2,00	49,15	2,00	46,60	2,00	38,94	2,00	33,19	2,00	26,17

**Continuación Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana C.**

Ciclo 8		Ciclo 9		Ciclo 10		Ciclo 11		Ciclo 12		Ciclo 13		Ciclo 14	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	47,07	0,00	43,40	0,00	43,42	0,00	41,98	0,00	43,65	0,00	43,95	0,00	40,40
0,04	42,77	0,03	40,85	0,04	40,21	0,04	38,30	0,04	38,94	0,04	39,57	0,03	37,66
0,07	38,94	0,07	37,02	0,07	36,38	0,07	35,74	0,07	35,74	0,07	35,74	0,08	34,47
0,10	37,02	0,10	35,11	0,10	35,11	0,10	33,19	0,10	32,55	0,10	33,19	0,11	31,91
0,13	35,11	0,13	33,83	0,13	33,19	0,13	31,28	0,13	30,64	0,13	31,28	0,13	30,64
0,17	34,47	0,17	32,55	0,17	31,28	0,17	30,00	0,17	30,64	0,17	30,00	0,17	29,36
0,20	33,19	0,20	31,91	0,20	31,28	0,20	28,72	0,20	29,36	0,20	28,72	0,20	28,09
0,23	32,55	0,23	30,64	0,23	29,36	0,23	28,09	0,23	28,09	0,23	28,72	0,23	28,09
0,27	32,55	0,27	30,64	0,27	29,36	0,27	27,45	0,27	28,09	0,27	27,45	0,27	26,81
0,30	31,91	0,30	29,36	0,30	28,72	0,30	26,81	0,30	28,09	0,30	26,81	0,30	26,81
0,33	31,28	0,33	28,72	0,33	28,09	0,33	26,17	0,33	26,17	0,33	26,17	0,33	25,53
0,42	30,00	0,42	27,45	0,42	26,81	0,42	24,89	0,42	25,53	0,42	25,53	0,42	24,89
0,50	30,00	0,50	27,45	0,50	25,53	0,50	24,26	0,50	24,89	0,50	24,89	0,50	23,62
0,58	29,36	0,58	26,17	0,58	24,89	0,58	23,62	0,58	24,26	0,58	23,62	0,58	3,83
0,67	28,09	0,67	25,53	0,67	24,89	0,67	23,62	0,67	23,62	0,67	22,98	0,67	22,98
0,75	26,81	0,75	25,53	0,75	24,26	0,75	22,34	0,75	22,98	0,75	21,70	0,75	22,34
0,83	26,81	0,83	24,26	0,83	22,98	0,83	22,34	0,83	22,34	0,83	21,70	0,83	21,06
0,92	26,17	0,92	24,26	0,92	22,98	0,92	21,70	0,92	22,98	0,92	20,43	0,92	19,79
1,00	26,17	1,00	24,26	1,00	22,34	1,00	21,06	1,00	21,70	1,00	20,43	1,00	20,43
1,08	25,53	1,08	23,62	1,08	21,70	1,08	20,43	1,08	21,06	1,08	20,43	1,08	19,79
1,17	24,89	1,17	22,98	1,17	21,70	1,17	20,43	1,17	21,06	1,17	19,79	1,17	19,79
1,25	25,53	1,25	23,62	1,25	21,70	1,25	20,43	1,25	20,43	1,25	19,79	1,25	19,15
1,33	24,89	1,33	22,34	1,33	21,06	1,33	19,15	1,33	20,43	1,33	19,15	1,33	18,51
1,42	24,26	1,42	21,70	1,42	21,06	1,42	19,79	1,42	19,79	1,42	19,15	1,42	18,51
1,50	24,26	1,50	21,70	1,50	20,43	1,50	19,15	1,50	19,79	1,50	19,15	1,55	17,87
1,58	23,62	1,58	21,70	1,58	20,43	1,58	18,51	1,58	19,79	1,58	19,15	1,58	17,87
1,67	22,98	1,67	21,06	1,67	19,79	1,67	18,51	1,67	19,79	1,67	18,51	1,67	17,87
1,75	22,98	1,75	21,06	1,75	19,15	1,75	17,87	1,75	19,15	1,75	17,87	1,75	17,87
1,83	23,62	1,83	20,43	1,83	19,79	1,83	18,51	1,83	19,15	1,83	17,87	1,83	17,23
1,92	22,98	1,92	20,43	1,92	19,15	1,92	17,87	1,92	18,51	1,92	17,87	1,92	17,23
2,00	22,34	2,00	21,06	2,00	18,51	2,00	17,87	2,00	18,51	2,00	17,87	2,00	17,23

**Continuación Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana C.**

Ciclo 15		Ciclo 16		Ciclo 17		Ciclo 18		Ciclo 19		Ciclo 20	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	43,65	0,00	41,87	0,00	40,82	0,00	43,47	0,00	44,79	0,00	44,27
0,05	38,94	0,05	37,02	0,05	36,38	0,04	39,57	0,04	40,21	0,04	39,57
0,07	35,74	0,07	34,47	0,08	33,19	0,07	35,74	0,07	35,74	0,07	35,11
0,10	33,19	0,10	31,28	0,10	31,28	0,10	33,83	0,10	33,19	0,10	32,55
0,13	31,28	0,13	30,64	0,13	28,72	0,13	31,91	0,13	31,28	0,10	30,64
0,17	30,64	0,17	29,36	0,17	28,09	0,17	31,28	0,17	30,00	0,17	29,36
0,20	29,36	0,20	28,09	0,20	26,81	0,20	30,00	0,20	29,36	0,20	28,72
0,23	28,72	0,23	26,81	0,23	26,81	0,23	28,72	0,23	28,09	0,23	27,45
0,27	27,45	0,27	26,17	0,27	25,53	0,27	28,72	0,27	28,09	0,27	26,81
0,30	26,81	0,30	25,53	0,30	25,53	0,30	27,45	0,30	27,45	0,30	26,17
0,33	26,17	0,33	25,53	0,33	24,26	0,33	27,45	0,33	26,81	0,33	25,53
0,42	24,26	0,42	23,62	0,42	23,62	0,42	25,53	0,42	26,17	0,42	24,89
0,50	23,62	0,50	23,62	0,50	22,34	0,50	25,53	0,50	24,89	0,50	23,62
0,58	22,34	0,58	22,98	0,58	22,34	0,58	24,26	0,58	24,26	0,58	22,34
0,67	22,98	0,67	21,70	0,67	21,70	0,67	23,62	0,67	24,26	0,67	21,70
0,75	22,34	0,75	21,70	0,75	21,06	0,75	22,98	0,75	21,70	0,75	21,70
0,83	22,34	0,83	21,06	0,83	20,43	0,83	22,34	0,83	21,70	0,83	21,06
0,92	21,70	0,92	21,06	0,92	19,79	0,92	21,70	0,92	21,06	0,92	20,43
1,00	21,06	1,00	20,43	1,00	19,79	1,00	21,06	1,00	20,43	1,00	19,79
1,08	20,43	1,08	19,79	1,08	19,15	1,08	21,70	1,08	21,06	1,08	20,43
1,17	19,79	1,17	19,79	1,17	19,15	1,17	20,43	1,17	20,43	1,17	19,79
1,25	19,79	1,25	19,15	1,25	18,51	1,25	20,43	1,25	20,43	1,25	19,15
1,33	19,79	1,33	18,51	1,33	17,23	1,33	19,79	1,33	19,79	1,33	18,51
1,42	19,15	1,42	18,51	1,42	17,87	1,42	19,79	1,42	19,79	1,42	18,51
1,50	19,15	1,50	18,51	1,50	16,60	1,50	19,79	1,50	19,15	1,50	18,51
1,58	17,87	1,58	18,51	1,58	17,23	1,58	19,79	1,58	19,15	1,58	17,87
1,67	18,51	1,67	18,51	1,67	17,23	1,67	21,06	1,67	18,51	1,67	17,87
1,75	17,87	1,75	17,23	1,75	16,60	1,75	21,06	1,75	18,51	1,75	17,87
1,83	17,87	1,83	17,23	1,83	16,60	1,83	21,06	1,83	17,87	1,83	17,23
1,92	17,87	1,92	17,23	1,92	16,60	1,92	18,51	1,92	18,51	1,92	17,23
2,00	17,23	2,00	16,60	2,00	16,60	2,00	17,87	2,00	18,51	2,00	17,23

**Continuación Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana C.**

Ciclo 21		Ciclo 22		Ciclo 23		Ciclo 24		Ciclo 25		Ciclo 26	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	41,89	0,00	41,50	0,00	42,10	0,00	45,29	0,00	46,46	0,00	47,01
0,04	37,66	0,05	37,02	0,04	38,30	0,04	40,85	0,04	42,13	0,04	42,77
0,07	33,83	0,08	33,83	0,07	34,47	0,07	36,38	0,07	37,02	0,07	38,30
0,10	31,28	0,10	31,91	0,10	31,91	0,10	34,47	0,10	34,47	0,10	35,74
0,13	30,00	0,13	30,00	0,14	30,00	0,13	32,55	0,13	33,19	0,13	34,47
0,17	28,72	0,17	29,36	0,17	29,36	0,17	31,28	0,17	31,28	0,17	32,55
0,20	28,09	0,20	28,09	0,20	28,09	0,20	30,00	0,20	30,00	0,20	31,91
0,23	26,81	0,23	27,45	0,23	26,81	0,23	29,36	0,23	29,36	0,23	31,28
0,27	26,81	0,27	26,81	0,27	26,81	0,27	28,72	0,27	28,72	0,27	30,64
0,30	26,17	0,30	26,17	0,30	26,17	0,30	28,09	0,30	28,72	0,30	28,72
0,33	26,17	0,33	25,53	0,33	25,53	0,33	28,09	0,33	27,45	0,33	28,72
0,42	24,26	0,42	24,89	0,42	24,26	0,42	26,81	0,42	26,81	0,42	27,45
0,50	23,62	0,50	23,62	0,50	24,26	0,50	25,53	0,52	25,53	0,50	26,81
0,61	22,34	0,58	22,34	0,58	22,98	0,58	24,89	0,59	24,89	0,58	26,17
0,67	22,34	0,67	22,98	0,67	22,34	0,67	24,26	0,67	24,26	0,67	25,53
0,75	22,34	0,75	21,06	0,75	21,70	0,75	23,62	0,75	24,26	0,75	24,89
0,83	21,70	0,83	21,06	0,83	21,70	0,83	22,98	0,83	22,98	0,83	24,26
0,92	21,06	0,92	21,06	0,92	21,06	0,92	22,98	0,92	22,98	0,92	22,98
1,00	21,06	1,00	20,43	1,00	21,06	1,00	22,98	1,00	22,34	1,00	22,98
1,08	20,43	1,08	19,79	1,08	1,91	1,08	22,34	1,08	21,70	1,08	22,34
1,17	19,79	1,17	19,79	1,17	20,43	1,17	21,06	1,17	21,70	1,19	22,34
1,25	19,15	1,25	19,15	1,25	19,79	1,25	21,70	1,25	21,06	1,25	22,34
1,33	18,51	1,33	19,15	1,33	19,79	1,35	20,43	1,33	21,70	1,33	22,34
1,42	19,15	1,42	19,15	1,42	19,79	1,42	19,79	1,42	21,06	1,42	22,34
1,50	18,51	1,51	18,51	1,50	18,51	1,50	21,06	1,50	20,43	1,50	21,70
1,58	17,87	1,58	18,51	1,58	19,15	1,58	19,79	1,58	19,79	1,58	21,06
1,67	17,87	1,67	18,51	1,67	18,51	1,67	19,79	1,67	20,43	1,67	21,70
1,75	17,23	1,75	17,87	1,75	18,51	1,76	19,15	1,75	19,79	1,75	21,06
1,83	17,87	1,83	17,87	1,83	17,87	1,83	19,79	1,83	19,79	1,83	21,06
1,92	16,60	1,92	17,87	1,92	17,87	1,92	19,15	1,92	19,79	1,92	19,79
2,00	17,23	2,00	17,23	2,00	17,87	2,00	18,51	2,00	19,15	2,00	20,43

Continuación Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h) para la membrana C.

Ciclo 27		Ciclo 28		Ciclo 29		Ciclo 30		Ciclo 31		Ciclo 32	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	41,76	0,00	43,98	0,00	47,37	0,00	43,79	0,00	41,42	0,00	44,21
0,04	38,30	0,04	40,21	0,04	42,77	0,04	39,57	0,05	37,02	0,04	40,21
0,07	35,11	0,07	36,38	0,07	38,30	0,07	35,74	0,08	33,83	0,07	37,02
0,10	32,55	0,10	34,47	0,10	35,11	0,10	33,19	0,11	31,91	0,10	34,47
0,13	30,64	0,13	32,55	0,13	33,19	0,13	31,28	0,14	30,64	0,13	32,55
0,17	30,00	0,17	31,28	0,17	32,55	0,17	30,00	0,17	29,36	0,17	31,28
0,20	28,72	0,20	30,00	0,20	31,28	0,20	30,00	0,20	28,09	0,20	30,64
0,23	28,09	0,23	29,36	0,23	30,00	0,23	28,09	0,23	27,45	0,23	30,00
0,27	27,45	0,27	28,72	0,27	29,36	0,27	28,09	0,27	26,81	0,27	28,72
0,30	26,81	0,30	28,09	0,30	28,72	0,30	27,45	0,30	26,17	0,30	28,72
0,33	26,81	0,33	27,45	0,33	28,72	0,33	27,45	0,33	24,89	0,33	28,09
0,42	25,53	0,42	26,17	0,42	26,81	0,42	25,53	0,42	22,98	0,42	27,45
0,50	24,89	0,50	25,53	0,50	26,17	0,50	25,53	0,50	22,98	0,50	26,17
0,60	24,26	0,58	25,53	0,58	25,53	0,58	24,26	0,58	22,98	0,58	25,53
0,67	24,89	0,67	24,26	0,67	24,89	0,67	24,26	0,67	22,98	0,67	24,89
0,75	22,98	0,75	24,26	0,75	24,26	0,75	23,62	0,75	22,34	0,75	24,26
0,83	22,98	0,83	23,62	0,83	24,26	0,83	22,34	0,83	22,98	0,83	24,26
0,92	22,34	0,92	22,34	0,92	23,62	0,92	22,98	0,92	21,70	0,92	23,62
1,00	22,34	1,00	22,98	1,00	22,98	1,00	21,70	1,00	21,70	1,00	23,62
1,08	21,70	1,08	22,34	1,08	22,34	1,08	21,70	1,08	21,06	1,08	22,98
1,17	21,06	1,17	21,70	1,17	22,34	1,17	21,70	1,17	20,43	1,17	22,34
1,25	21,06	1,25	21,70	1,25	21,70	1,25	21,06	1,25	20,43	1,25	22,34
1,33	20,43	1,33	21,06	1,33	21,70	1,33	21,06	1,33	19,79	1,33	21,06
1,42	20,43	1,42	20,43	1,42	21,70	1,42	20,43	1,42	19,79	1,42	21,70
1,50	20,43	1,50	19,79	1,50	21,06	1,50	19,79	1,50	19,15	1,50	21,06
1,58	19,15	1,58	20,43	1,58	20,43	1,58	20,43	1,58	19,15	1,58	21,06
1,67	19,15	1,67	20,43	1,67	20,43	1,67	19,79	1,68	19,15	1,67	20,43
1,75	19,79	1,75	19,15	1,75	19,79	1,75	19,79	1,75	18,51	1,77	20,43
1,83	19,15	1,83	19,15	1,83	19,79	1,83	18,51	1,83	17,87	1,83	20,43
1,92	19,15	1,92	19,15	1,92	19,79	1,92	19,15	1,92	17,87	1,92	19,79
2,00	19,15	2,00	19,79	2,00	19,79	2,00	19,15	2,00	18,51	2,00	20,43

**Continuación Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana C.**

Ciclo 33		Ciclo 34		Ciclo 35		Ciclo 36		Ciclo 37		Ciclo 38	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	45,37	0,00	46,16	0,00	44,42	0,00	45,34	0,00	44,00	0,00	43,73
0,04	40,85	0,04	41,49	0,04	40,21	0,04	41,49	0,04	40,21	0,04	40,21
0,07	37,02	0,07	37,66	0,07	37,02	0,07	37,66	0,07	37,02	0,07	37,02
0,10	33,83	0,10	34,47	0,10	34,47	0,10	35,74	0,10	34,47	0,11	34,47
0,13	33,19	0,13	33,19	0,13	32,55	0,13	33,83	0,13	33,19	0,14	32,55
0,17	31,91	0,17	32,55	0,17	31,28	0,17	31,91	0,17	30,64	0,17	31,28
0,20	30,00	0,20	31,28	0,20	30,00	0,20	30,64	0,20	30,64	0,20	30,00
0,23	29,36	0,23	30,00	0,23	29,36	0,23	30,64	0,23	30,00	0,23	29,36
0,27	29,36	0,27	29,36	0,27	28,72	0,27	29,36	0,27	28,72	0,27	29,36
0,30	28,72	0,30	29,36	0,30	28,09	0,30	28,72	0,30	28,09	0,30	28,09
0,33	28,09	0,33	29,36	0,33	28,09	0,33	28,09	0,33	28,09	0,33	28,09
0,42	27,45	0,42	27,45	0,42	26,81	0,42	26,81	0,42	26,81	0,42	26,81
0,50	26,17	0,50	26,81	0,50	25,53	0,50	26,17	0,50	26,81	0,50	26,17
0,58	26,17	0,58	26,17	0,58	25,53	0,58	25,53	0,58	25,53	0,58	24,89
0,67	24,89	0,67	24,89	0,67	24,89	0,67	24,89	0,67	24,89	0,67	24,89
0,75	24,89	0,75	24,26	0,75	24,26	0,75	24,26	0,75	24,26	0,75	23,62
0,83	24,26	0,83	24,26	0,83	22,98	0,83	24,26	0,83	23,62	0,83	22,98
0,92	23,62	0,92	22,98	0,92	22,98	0,92	23,62	0,92	23,62	0,92	22,98
1,00	22,98	1,00	23,62	1,00	22,34	1,00	22,98	1,00	23,62	1,00	22,98
1,08	22,34	1,08	22,34	1,08	22,34	1,08	22,98	1,08	22,98	1,08	22,34
1,17	21,70	1,17	21,70	1,17	22,34	1,17	22,34	1,17	22,34	1,17	22,34
1,25	21,70	1,25	21,70	1,25	21,70	1,25	21,06	1,25	22,34	1,25	22,34
1,33	21,70	1,33	21,70	1,33	21,70	1,33	21,70	1,33	22,34	1,33	21,06
1,42	21,70	1,42	21,06	1,42	21,06	1,42	21,06	1,42	21,06	1,42	20,43
1,50	21,70	1,50	21,06	1,52	21,06	1,50	21,06	1,50	21,06	1,50	20,43
1,58	20,43	1,58	20,43	1,58	20,43	1,58	20,43	1,58	21,06	1,58	20,43
1,67	21,06	1,67	20,43	1,67	20,43	1,67	20,43	1,67	19,79	1,67	20,43
1,75	19,79	1,75	20,43	1,75	19,79	1,75	20,43	1,75	19,79	1,75	20,43
1,83	19,79	1,83	19,79	1,83	19,79	1,83	20,43	1,84	20,43	1,83	19,79
1,92	19,79	1,92	19,79	1,92	19,79	1,92	19,15	1,92	19,15	1,92	19,79
2,00	19,79	2,00	19,79	2,00	19,79	2,00	19,15	2,00	19,15	2,00	19,15

**Continuación Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana C.**

Ciclo 39		Ciclo 40		Ciclo 41		Ciclo 42		Ciclo 43		Ciclo 44	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	40,28	0,00	41,45	0,00	41,00	0,00	42,06	0,00	45,61	0,00	43,72
0,04	37,02	0,04	37,66	0,05	37,02	0,04	38,30	0,04	40,85	0,04	39,57
0,07	33,83	0,07	34,47	0,07	35,11	0,07	34,47	0,07	36,38	0,08	35,11
0,10	31,91	0,10	32,55	0,10	33,19	0,10	31,91	0,10	33,83	0,11	33,19
0,13	30,64	0,13	31,28	0,13	31,28	0,13	30,64	0,14	31,91	0,14	31,28
0,17	29,36	0,17	30,00	0,17	30,64	0,17	29,36	0,17	31,28	0,17	30,64
0,20	28,72	0,20	30,00	0,20	30,00	0,20	28,72	0,20	30,00	0,20	29,36
0,23	27,45	0,23	28,72	0,23	29,36	0,23	28,72	0,23	29,36	0,23	28,72
0,27	27,45	0,27	28,72	0,27	28,09	0,27	28,09	0,27	28,72	0,27	28,09
0,30	27,45	0,30	27,45	0,30	28,72	0,30	27,45	0,30	28,72	0,30	28,72
0,33	26,17	0,33	28,09	0,33	28,09	0,33	26,81	0,33	28,09	0,33	27,45
0,42	25,53	0,42	26,81	0,42	26,81	0,42	26,81	0,42	27,45	0,42	26,81
0,50	25,53	0,50	25,53	0,50	26,81	0,50	26,17	0,50	26,81	0,50	26,17
0,60	25,53	0,58	24,89	0,58	25,53	0,58	25,53	0,58	25,53	0,58	25,53
0,67	24,89	0,67	24,89	0,67	25,53	0,67	24,89	0,67	25,53	0,67	25,53
0,75	24,26	0,75	24,26	0,75	25,53	0,75	24,89	0,75	24,89	0,77	24,26
0,83	23,62	0,83	23,62	0,83	24,89	0,83	24,26	0,83	24,26	0,83	24,26
0,92	23,62	0,92	22,98	0,92	24,26	0,92	23,62	0,92	23,17	0,92	23,62
1,00	23,62	1,00	22,34	1,00	24,26	1,00	23,62	1,00	22,98	1,00	23,62
1,08	22,98	1,08	22,34	1,08	23,62	1,08	23,62	1,08	23,62	1,08	23,62
1,17	22,34	1,17	22,98	1,17	23,62	1,17	22,98	1,19	22,98	1,17	22,34
1,25	22,34	1,25	21,70	1,25	22,98	1,25	22,34	1,25	22,98	1,27	22,34
1,33	22,34	1,33	21,70	1,37	22,98	1,33	22,34	1,33	22,34	1,33	22,34
1,42	21,70	1,43	21,70	1,42	22,34	1,42	21,06	1,42	22,34	1,42	21,70
1,50	21,70	1,50	20,43	1,50	22,34	1,50	21,70	1,50	21,70	1,50	21,70
1,58	21,06	1,58	20,43	1,58	21,70	1,58	21,06	1,58	21,70	1,58	21,06
1,67	21,06	1,67	21,06	1,67	22,98	1,67	21,06	1,67	22,34	1,67	21,06
1,75	20,43	1,75	20,43	1,75	21,70	1,75	21,06	1,75	21,06	1,75	21,06
1,83	20,43	1,83	19,79	1,83	21,70	1,83	20,43	1,83	21,06	1,83	21,06
1,92	19,79	1,92	19,79	1,92	21,06	1,92	20,43	1,92	21,06	1,92	20,43
2,00	19,79	2,00	20,43	2,00	21,06	2,00	20,43	2,00	20,43	2,00	19,79

**Continuación Tabla C1. Flujo de permeado, J (L/h m²), en función del tiempo, t (h)
para la membrana C.**

Ciclo 45		Ciclo 46		Ciclo 47		Ciclo 48		Ciclo 49		Ciclo 50	
T	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q	t	Q
0,00	43,47	0,00	41,51	0,00	42,36	0,00	40,99	0,00	45,27	0,00	46,13
0,04	39,57	0,04	37,66	0,04	38,30	0,05	37,02	0,03	42,13	0,04	41,49
0,07	37,02	0,07	34,47	0,07	34,47	0,07	33,83	0,07	38,30	0,07	40,21
0,10	34,47	0,10	32,55	0,10	32,55	0,10	31,91	0,10	35,74	0,10	35,11
0,13	33,83	0,13	30,00	0,13	31,28	0,13	30,64	0,13	33,83	0,14	33,19
0,17	31,91	0,17	30,00	0,17	30,00	0,17	30,00	0,17	33,19	0,17	32,55
0,20	30,64	0,20	29,36	0,20	29,36	0,20	28,72	0,20	31,91	0,20	30,64
0,23	30,00	0,23	28,09	0,23	28,72	0,23	28,09	0,23	31,28	0,23	30,00
0,27	29,36	0,27	28,09	0,27	28,09	0,27	26,81	0,27	29,36	0,27	29,36
0,30	28,72	0,30	26,81	0,30	27,45	0,30	26,81	0,30	29,36	0,30	29,36
0,33	28,72	0,33	26,81	0,33	27,45	0,33	26,17	0,33	29,36	0,34	28,72
0,44	27,45	0,42	26,17	0,42	26,81	0,42	24,89	0,42	26,81	0,43	27,45
0,50	26,81	0,50	24,89	0,50	26,17	0,50	24,89	0,50	25,53	0,50	26,81
0,58	25,53	0,58	24,26	0,58	25,53	0,58	24,26	0,58	25,53	0,58	26,81
0,67	25,53	0,67	23,62	0,67	24,26	0,67	24,26	0,67	25,53	0,67	24,89
0,75	0,00	0,75	23,62	0,75	24,89	0,75	24,26	0,75	24,94	0,75	24,26
0,85	24,89	0,83	23,62	0,83	24,26	0,83	22,98	0,83	24,26	0,83	24,89
0,92	24,26	0,92	22,34	0,92	23,62	0,92	22,98	0,92	24,26	0,92	23,62
1,00	23,62	1,00	22,98	1,00	22,98	1,00	22,34	1,00	23,62	1,00	23,62
1,08	22,98	1,08	21,70	1,08	22,98	1,08	22,34	1,08	23,62	1,08	22,98
1,17	22,98	1,17	21,70	1,17	22,34	1,19	21,70	1,17	23,62	1,17	22,34
1,25	22,98	1,25	21,06	1,29	21,70	1,26	22,34	1,25	22,34	1,26	22,34
1,33	22,98	1,33	21,06	1,33	22,34	1,33	21,70	1,33	22,34	1,33	21,70
1,42	22,34	1,42	20,43	1,43	21,70	1,42	21,06	1,43	22,34	1,42	21,70
1,50	22,34	1,50	20,43	1,50	21,06	1,51	21,70	1,51	21,70	1,50	21,70
1,58	21,70	1,58	20,43	1,58	21,70	1,58	20,43	1,59	21,70	1,58	21,06
1,67	21,70	1,67	20,43	1,67	19,79	1,67	20,43	1,67	21,06	1,67	21,06
1,75	21,70	1,75	20,43	1,75	19,79	1,75	19,79	1,75	20,43	1,75	20,43
1,83	21,70	1,83	19,79	1,83	20,43	1,83	19,79	1,84	19,79	1,83	20,43
1,92	21,06	1,92	19,79	1,92	20,43	1,92	19,79	1,92	19,79	1,92	20,43
2,00	21,06	2,00	19,79	2,00	20,43	2,01	19,79	2,00	18,51	2,00	19,79

Tabla C2. Resistencias hidráulicas, R (kPa/(L/h m²)) en función del número de ciclos para la membrana C.

Ciclo	RM1	RM2	RM3	RM4	RM5
1	0,28	1,47	0,29	0,29	0,28
2	0,29	1,38	0,28	0,29	0,27
3	0,27	1,35	0,28	0,28	0,26
4	0,26	1,35	0,27	0,27	0,25
5	0,25	1,31	0,26	0,26	0,24
6	0,24	1,71	0,25	0,26	0,24
7	0,25	2,01	0,24	0,25	0,23
8	0,23	2,21	0,24	0,24	0,23
9	0,23	2,22	0,24	0,24	0,23
10	0,24	2,41	0,24	0,24	0,23
11	0,23	2,46	0,24	0,24	0,23
12	0,23	2,29	0,24	0,24	0,22
13	0,23	2,48	0,24	0,24	0,22
14	0,23	2,59	0,25	0,24	0,23
15	0,23	2,36	0,24	0,23	0,23
16	0,22	2,45	0,24	0,23	0,23
17	0,23	2,60	0,24	0,24	0,23
18	0,23	2,33	0,24	0,24	0,23
19	0,22	2,37	0,24	0,24	0,22
20	0,23	2,31	0,24	0,23	0,23
21	0,23	2,47	0,24	0,24	0,22
22	0,23	2,41	0,24	0,24	0,23
23	0,23	2,36	0,24	0,23	0,22
24	0,21	2,34	0,24	0,24	0,22
25	0,23	2,55	0,24	0,24	0,23
26	0,23	2,24	0,24	0,24	0,23
27	0,23	2,25	0,24	0,23	0,23
28	0,23	2,28	0,24	0,23	0,23
29	0,23	2,22	0,24	0,24	0,23
30	0,24	2,27	0,24	0,24	0,23
31	0,23	2,26	0,24	0,23	0,23
32	0,23	2,18	0,24	0,24	0,23
33	0,24	2,16	0,24	0,24	0,23
34	0,23	2,20	0,25	0,23	0,23
35	0,24	2,21	0,24	0,23	0,23
36	0,23	2,21	0,24	0,24	0,23
37	0,24	2,23	0,24	0,24	0,22
38	0,23	2,22	0,24	0,23	0,22
39	0,24	2,19	0,24	0,23	0,23
40	0,24	2,19	0,24	0,24	0,23
41	0,24	2,10	0,24	0,24	0,24
42	0,22	2,20	0,24	0,23	0,23
43	0,23	2,15	0,24	0,24	0,23
44	0,23	2,20	0,25	0,24	0,23
45	0,23	2,14	0,25	0,23	0,23
46	0,23	2,22	0,24	0,23	0,23
47	0,23	2,15	0,24	0,23	0,23
48	0,23	2,16	0,25	0,24	0,23
49	0,24	2,12	0,25	0,23	0,23
50	0,23	2,02	0,25	0,23	0,23

Tabla C3. Concentración de proteína en función del número de ciclos y del tiempo de filtración para la membrana C.

Tiempo de filtración:1 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,57	22,89
5	0,57	26,74
10	0,52	23,03
15	0,57	22,71
20	0,50	22,53
25	0,52	23,57
30	0,47	23,53
35	0,47	23,10
40	0,50	23,17
45	0,54	21,62
50	0,44	22,89
Tiempo de filtración:60 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	0,95	23,57
5	0,94	23,46
10	0,64	22,96
15	0,67	23,72
20	0,59	23,61
25	0,65	24,89
30	0,56	24,37
35	0,54	23,32
40	0,64	23,90
45	0,59	24,08
50	0,55	22,71
Tiempo de filtración:120 min		
Ciclo	Filtrado (g/l)	Retenido (g/l)
1	1,76	24,15
5	1,47	24,37
10	1,30	23,61
15	1,27	24,04
20	1,11	22,71
25	1,08	23,93
30	1,10	24,48
35	1,04	24,12
40	1,19	23,46
45	1,23	23,21
50	1,09	23,86

o