

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 235**

21 Número de solicitud: 201031444

51 Int. Cl.:

B01D 65/02 (2006.01)

B01D 65/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.09.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.12.2012

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:

05.12.2012

71 Solicitantes:

MICRONET-POROUS FIBERS, S.L.
PASEO LANDABARRI, 4 - ESC. 2 - 1ª PLANTA
48940 LEIOA, Bizkaia, ES

72 Inventor/es:

CROVETTO ARCELUS, Guillermo

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **MÉTODO DE LIMPIEZA, ESTERILIZACIÓN Y DESINFECCIÓN PARA MEMBRANAS RECUBIERTAS CON AL MENOS UNA PELÍCULA DE AL MENOS UN POLÍMERO HIDRÓFILO.**

57 Resumen:

Método de limpieza, esterilización y desinfección para membranas recubiertas con al menos una película de al menos un polímero hidrófilo.

La presente invención se refiere a un método de limpieza, esterilización y desinfección de membranas, preferiblemente de tipo semipermeables hidrófobas, que están recubiertas con al menos un película compuesta por al menos un polímero hidrófilo, preferentemente seleccionado entre catecolamina, derivados de catecolamina, poliéster, derivados de poliéster y una combinación de los mismos, dicho método de limpieza comprendiendo al menos inyectar un agente de limpieza a la membrana seleccionado entre agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada o una mezcla de estos dos últimos. Preferiblemente, el agente de limpieza se inyecta a una temperatura de al menos 85°C cuando es agua caliente, y al menos de 100°C, más preferentemente de 105°C, cuando es vapor de agua, agua sobrecalentada o una mezcla de ambos. Las membranas sobre las que se inyecta el agente de limpieza y desinfección pueden estar recubiertas de una segunda película de al menos un polímero hidrófilo similar a la primera, aunque más preferiblemente la primera película es de catecolamina y la segunda de poliéster.

ES 2 392 235 A1

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE LIMPIEZA, ESTERILIZACIÓN Y DESINFECCIÓN PARA MEMBRANAS RECUBIERTAS CON AL MENOS UNA PELÍCULA DE AL MENOS UN POLÍMERO HIDRÓFILO SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se engloba en el campo del
tratamiento de fluidos y especialmente de aguas, como puede
ser la depuración de aguas con baja carga contaminante o de
aguas residuales, concretamente en el tratamiento mediante
filtración por membranas y más concretamente se relaciona
10 con los sistemas de limpieza de dichas membranas tras su
empleo en este tipo de procesos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Recientemente, se ha publicado en la revista *Science* un
interesante descubrimiento realizado por H. Lee et al. (*H.*
15 *Lee, P.B. Messersmith, Science 318,426 (2007)*), que se basa
en la capacidad que tienen determinadas sustancias
secretadas por ciertas especies de moluscos, los mejillones
entre otros, que fijan al individuo a casi cualquier
superficie en medio marino con un nivel de adherencia
20 sorprendentemente efectivo.

Las moléculas generadas por el mejillón polimerizan
espontáneamente al pH natural del agua de mar comportándose
como un eficaz adhesivo que fija el mejillón a las rocas,
pinturas, hormigones, aceros, tuberías de plástico, etc. que
25 se hallan en el medio marino. Se ha descubierto que esta
sustancia pertenece a la familia de las catecolaminas y que
se trata de un neurotransmisor y precursor de otros
neurotransmisores en los mamíferos. Entre las catecolaminas
se incluyen la adrenalina, la noradrenalina, la dopamina y
30 la feniletilamina, las cuales contienen un grupo catecol y
un grupo amino y se sintetizan a partir del aminoácido
tirosina. Estos productos actúan como unos adhesivos
sorprendentemente eficaces.

Los descubridores de esta acción centraron sus trabajos
35 en una catecolamina concreta, la polidopamina, uno de los

productos base de este "adhesivo natural". Esta molécula, o moléculas similares, tienen la facultad de polimerizar entre sí, de forma rápida y eficaz en el medio acuoso adecuado fijándose a la superficie de casi cualquier cosa. De este modo fijan ciertas prominencias de estos moluscos a las superficies a las que se fijan, actuando como eficaz adhesivo que se fija a las mencionadas prominencias y a la superficie que los soporta.

Adicionalmente, los investigadores pusieron de manifiesto la gran reactividad del polímero así formado frente a terceras moléculas (p.ej. polímeros con grupos reactivos tales como aminas, tioles y otros grupos, o incluso a metales presentes en el agua en forma de sales de metales etc.) con las que se hallaran posteriormente en contacto en las condiciones adecuadas de pH (fundamentalmente). Esto puede provocar el recubrimiento de la polidopamina inicialmente creada con un segundo producto que puede ser de interés para una aplicación industrial determinada.

Entre las aplicaciones que se ven especialmente útiles son, por ejemplo, los recubrimientos de membranas semipermeables como las de nanofiltración o las de ósmosis inversa y, especialmente, las membranas de filtración de partículas sean de microfiltración (MF) o de ultrafiltración (UF). Este recubrimiento puede afectar a (es decir, realizarse en) la superficie exterior e interior de la membrana e incluso los poros que pueden recubrirse inicialmente con una catecolamina, y posteriormente con un poliéter, como el polietilenglicol (PEG), el polipropilenglicol (PPG) o con cualquier otro poliéter similar o molécula altamente hidrófila que impida la proliferación de vida orgánica o materia orgánica en la superficie tratada.

En efecto, una de las limitaciones de las membranas filtrantes en general y en especial las de MF y UF en su

ciclo de filtración es la fijación en ellas de aminoácidos, proteínas, hidrocarburos, bacterias, hongos, y un largo etcétera de materia orgánica, viva o no, que las contamina perjudicando su capacidad de filtración. Esta contaminación se produce de forma no siempre reversible por los lavados convencionales practicados a las membranas, en especial las de tamaño de poro de MF o de UF.

En la actualidad, las membranas de estos últimos tipos se lavan por retorno de agua a contracorriente, por agitación por aire, y mediante el uso de reactivos químicos tales como jabones, soluciones ácidas o cáusticas, oxidantes, o moléculas como el ácido EDTA, que aplicadas con mayor o menor concentración y frecuencia regeneran o limpian las membranas de sus depósitos, con lo que da comienzo un nuevo ciclo de filtración.

Naturalmente, el hecho de que la superficie y los poros de una membrana queden recubiertos con una catecolamina (incluyendo la adrenalina, la noradrenalina, la dopamina y la feniletilamina), que es en sí altamente hidrófila (mayor hidroficidad que la mayoría de los polímeros usados para fabricar las membranas, p.ej. PVDF, PP, PES, PS y un largo etcétera, por lo general más o menos hidrófobos y tendentes a facilitar por esa condición su contaminación por "orgánicos") es muy deseable, pues un simple contra-lavado sin uso de reactivos eliminaría de forma mecánica las materias orgánicas retenidas, ya que éstas no se fijan tan fácilmente a las superficies hidrófilas (más o menos hidrófilas) y a los poros de las membranas filtrantes.

En efecto, la fijación de proteínas a las superficies altamente hidrófilas es débil, y una agitación que genere un valor alto en el número de Reynolds es suficiente para su eliminación de la superficie hidrófila. No así de las superficies hidrófobas que requieren sin duda el uso de reactivos como los antes mencionados.

Más favorable es aún el fenómeno anterior si sobre la catecolamina se aplica una segunda capa de un polímero altamente hidrófilo, como puede ser cualquier poliéter (polietilenglicol, polipropilenglicol, etc.). El efecto
5 anteriormente indicado de "dificultad en la fijación de orgánicos" se potencia aún más con este tipo de polímeros fijados a la catecolamina. La fijación de este segundo polímero se puede realizar tal como indica Messersmith en el anexo al artículo que publica en *Science* (*H. Lee et al.*
10 *Supporting Online Material for Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings (Science) 318, 426 (2007)*).

Sin embargo, que la fijación de proteínas, bacterias, hongos o cualquier "orgánico" se vea varios órdenes de
15 magnitud disminuido en su capacidad de fijación a una membrana recubierta del modo descrito no quiere decir que sea inexistente. Con el tiempo, se requiere también en estos casos una eliminación más activa de la materia orgánica que ha terminado por fijarse en la superficie interior (poros) o
20 exterior de las membranas, aunque éstas tengan el más hidrófilo de los recubrimientos o el mejor de los repelentes de "*biofouling*" (nombre genérico con el que se conoce internacionalmente la contaminación y colmatación por materia orgánica de cualquier tipo de materiales filtrantes,
25 tal como las membranas) aplicado sobre la catecolamina.

Aquí surge un problema importante porque la mayor parte de los productos clásicos de lavado atacan químicamente a la catecolamina, con lo que el recubrimiento aplicado desaparece en uno o varios lavados. Es especialmente
30 sensible este recubrimiento a los oxidantes, tal como por ejemplo el cloro, que en sus diversas formas (especialmente hipoclorito sódico), se usa de forma sistemática en los contra-lavados de las membranas de filtración por su capacidad de eliminar los productos que causan el mencionado
35 e indeseable *biofouling*, al tiempo que se desinfecta

eficazmente a las mismas y a los materiales que les sirven de soporte (módulos, tejidos soporte de las membranas, adhesivos, carcasas, estructuras soporte, bastidores, contenedores, etc.).

5 Las membranas, dispuestas en forma de membranas planas o de membranas de fibra hueca, sea reforzada (o soportada sobre un tejido) o integral (no soportada), instaladas en forma de sistemas de filtración por succión o en forma de filtros a presión, destinadas a filtrar aguas limpias con
10 baja carga contaminante, o a filtrar aguas altamente cargadas (como pueden ser los MBR para tratamiento de Aguas Residuales Urbanas y Aguas Residuales Industriales), se enfrentan al mismo problema de *biofouling*, de forma más o menos intensa en función de las características del agua o
15 fluido a filtrar.

La invención que a continuación se presenta centra su objetivo en el desarrollo de un tratamiento alternativo de limpieza de membranas recubiertas con una o varias películas de polímeros altamente hidrófilos, tales como la
20 catecolamina y el poliéter, mediante la utilización de un nuevo agente de limpieza bacteriana en sustitución de los productos químicos comúnmente utilizados, a fin de conseguir un método de limpieza de estas membranas recubiertas con
25 películas poliméricas que, por una parte, no ataque químicamente a dichas películas poliméricas de recubrimiento evitando su deterioro, y a su vez, sea capaz de eliminar de forma eficaz toda la materia orgánica depositada sobre (o en el interior de) la membrana durante su funcionamiento.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

30 Descripción breve de la invención

Se ha encontrado una excelente solución, aplicable a cualquiera de los sistemas o disposiciones comentados anteriormente, que consiste en un procedimiento sin reactivos químicos de lavado, esterilización y desinfección
35 alternativo de membranas recubiertas con al menos una

película de al menos un polímero hidrófilo, tal como una catecolamina o un poliéter, y preferiblemente recubiertas de una doble película, sin que se produzca un deterioro o ataque químico por parte del agente de limpieza hacia dicha/s película/s polimérica/s de recubrimiento ni hacia la membrana en sí. El método de limpieza consiste en la utilización de un agente seleccionado entre agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada o una mezcla de estos dos últimos sobre la membrana en cuestión que se encuentra recubierta con al menos una película polimérica altamente hidrófila.

Descripción detallada de la invención

La presente invención, según se expresa en el enunciado de esta memoria descriptiva, se refiere a un método de limpieza y desinfección de membranas recubiertas de al menos una película de al menos un polímero hidrófilo, caracterizado porque dicho método comprende inyectar un agente de limpieza seleccionado dentro del grupo compuesto por agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada y una mezcla de estos dos últimos a la membrana.

Las membranas son preferentemente del tipo membranas semipermeables, y más preferentemente son hidrófobas. En una realización más particular de la invención, las membranas son del tipo fibra hueca, ya sea soportada (es decir, realizada sobre un soporte) o integral (no soportada).

También preferentemente, las membranas semipermeables hidrófobas son del tipo seleccionado dentro del grupo compuesto por: membranas de ósmosis inversa, de nanofiltración, de microfiltración (MF) y de ultrafiltración (UF).

En otra realización particular, las membranas recubiertas están soportadas dentro de un módulo completo de membranas, que está recubierto a su vez total o parcialmente con el al menos un polímero hidrófilo y que consta de todos los elementos necesarios para el correcto funcionamiento de

las membranas. En estos casos, las membranas recubiertas se presentan en forma de haces o agrupadas, teniendo uno o varios colectores de agua filtrada comunes a todas ellas, en lo que se denomina comúnmente como *cassette* de membranas, 5 bastidor o paquete de membranas. La referencia a un recubrimiento total o parcial del módulo o bastidor de membranas que es lavado por el procedimiento descrito se debe a la posibilidad de que la al menos una película polimérica hidrófila recubra dicho módulo de alguna de las 10 siguientes formas: que recubra sólo las membranas contenidas en el módulo como recoge la invención; que recubra todas las partes del módulo en contacto con el agua durante la fase de filtración, la fase de contra-lavado o en ambas fases; e incluso si todo el sistema de contención o soportado de las 15 membranas dentro del módulo se halla recubierto por dicha película polimérica.

Particularmente en una otra realización, las membranas se encuentran soportadas dentro de un filtro cerrado a presión, o en su defecto de un contenedor típico de los 20 denominados "filtros a presión de membranas" de MF, de UF, o de cualquier otra membrana en que los poros se definen como de MF o UF, de nanofiltración o de ósmosis inversa.

El al menos un polímero hidrófilo comprendido en la al menos una película de recubrimiento es preferentemente 25 seleccionado entre catecolamina, derivados de catecolamina, poliéter, derivados del poliéter y cualquier combinación de los mismos. La catecolamina es preferentemente seleccionada entre adrenalina, noradrenalina, dopamina, polidopamina, feniletilamina y una combinación de las mismas. Por su 30 parte, el poliéter y los derivados del poliéter están preferentemente seleccionados entre polietilenglicol, polipropilenglicol, poliéteramina con uno, dos, tres o más grupos amino susceptibles de reaccionar con la catecolamina de forma altamente eficaz, y una combinación de los mismos.

En una realización preferida de la invención, la membrana o módulo está recubierto también por una segunda película polimérica hidrófila que comprende, al igual que la primera, al menos un polímero hidrófilo. Más
5 preferentemente, el polímero hidrófilo comprendido en la segunda película que recubre el dispositivo en cuestión es seleccionado entre catecolamina, un poliéter y una combinación de los mismos. Las especificaciones dadas para ambos, catecolamina y poliéter, en relación con la primera
10 película polimérica también se cumplen para la segunda.

En una realización todavía más particular, la primera película de recubrimiento es de catecolamina, y la segunda de poliéter.

En otra realización preferida, la segunda película polimérica está unida por enlace covalente a la primera
15 película de recubrimiento.

En el caso preferido en que las membranas se recubren de dos películas de polímeros, una de catecolamina y otra de poliéter, dichas membranas presentan una mayor resistencia
20 al ensuciamiento biológico producido en procesos de depuración de aguas, como las aguas residuales, disminuyendo la cantidad de materia orgánica que se deposita sobre las membranas.

Las temperaturas utilizadas para el agente de limpieza,
25 superiores a las de crecimiento óptimo de las bacterias y microorganismos presentes en las membranas, inevitablemente producen la muerte del microorganismo o le producen lesiones subletales. Salvo algunas excepciones, está perfectamente establecido que la cinética de
30 termodestrucción bacteriana es logarítmica, por lo que a mayor temperatura mayor destrucción de las bacterias. Las bacterias que crecen a altas temperaturas, como son las bacterias termófilas, se desarrollan hasta los 80°C, pero a partir de este valor casi todos los microorganismos
35 comienzan a morir. En general podemos afirmar que casi

cualquier contaminante orgánico se elimina por encima de los 85°C. Es por todo ello que la inyección del agente de limpieza se realiza a una temperatura de al menos 85°C.

5 El agente de limpieza a emplear se elige entre agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada o mezclas de estos dos últimos.

El agua caliente ha de estar a una temperatura elevada, al menos a 85°C, preferiblemente a 90°C, y más preferiblemente a 95°C.

10 Se entiende por "agua sobrecalentada" al agua cuya temperatura está comprendida entre el punto de ebullición (100°C) y la temperatura crítica (374°C) y que se mantiene en fase líquida por efecto de la presión. El agua sobrecalentada se mantiene líquida debido a que se somete a
15 presión cuando sobrepasa el punto de ebullición, o porque se calienta en un depósito cerrado con un espacio superior donde el agua líquida está el equilibrio con el vapor a la presión de saturación.

Al aumentar la temperatura del agua por encima de 85°C
20 los enlaces de hidrógeno se rompen, cambiando sus propiedades de manera muy notable. Así, al incrementar la temperatura, las moléculas de agua se mueven más libremente, con lo que la viscosidad y la tensión superficial del agua bajan y la difusividad aumenta. Asimismo, el agua se
25 convierte en menos polar y se comporta más como un disolvente orgánico, aumentando la solubilidad en ella de la materia orgánica. Es por ello que el vapor de agua, el agua sobrecalentada o las mezclas de estos dos últimos se convierten en unos excelentes agentes de limpieza de
30 membranas colmatadas con materia orgánica.

En vista de lo anterior, los materiales que componen la membrana, su soporte, el módulo que lo comprende y todos los accesorios y aditamentos que un sistema de filtración pueda requerir en cualquier fabricante debe soportar temperaturas
35 de al menos 85°C.

Preferentemente, el vapor de agua o el agua sobrecalentada se inyecta a una presión comprendida entre 1 y 3 atm, siendo más preferentemente de 2 atm, y durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos, siendo más
5 preferentemente de 10 minutos. Particularmente, el vapor de agua o el agua sobrecalentada se inyecta a una temperatura de 110°C y una presión de 1,4 atm durante 10 minutos. Más preferentemente todavía, en una realización concreta, la temperatura puede ser de 105°C, la presión de 1,2 atm, y el
10 tiempo de inyección de 15 minutos.

En vista de lo anterior, las membranas recubiertas descritas (preferiblemente las de fibra hueca), ya sea con una o dos películas poliméricas, han de resistir tanto las temperaturas como las presiones anteriormente citadas.
15 Cuando se menciona la resistencia de la membrana, especialmente la recubierta de fibra hueca, se refiere a la resistencia térmica y mecánica de toda la membrana en su conjunto, pudiendo comprender además dicha membrana un refuerzo interior y una película de polímero base. En una
20 realización particular, la membrana puede estar compuesta por un refuerzo interior en forma de fibra hueca, una película de recubrimiento de un polímero base, una primera película polimérica adicional de catecolamina, derivados de catecolamina, poliéter y/o derivados de poliéter, y una
25 segunda película polimérica adicional de catecolamina, derivados de catecolamina, poliéter y/o derivados de poliéter.

Asimismo, todos los materiales necesarios, los adhesivos que fijan las membranas, los soportes de las
30 mismas, los cabezales que las encapsulan, los soportes de los cabezales, la tornillería, las juntas, las tapas, los módulos que lo comprenden y todos los accesorios y aditamentos que un sistema de filtración pueda requerir con cualquier fabricante deben soportar las temperaturas y
35 presiones anteriormente especificadas.

Por otra parte, el agua caliente, el vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de estos dos últimos ha de atravesar las membranas. En un caso particular, dicho agente de limpieza se aplica en sentido de filtración desde el exterior al interior de la membrana, mientras que en otra realización más preferida el agente se aplica desde el interior al exterior de las membranas (sentido contracorriente, esto es en sentido contrario al de filtración).

De acuerdo con la descripción dada para la invención, se cumplen los objetivos anteriores de eliminación del *biofouling* y de desinfección del sistema, sin necesidad de ningún otro tipo de reactivo químico, no afectando este lavado de forma sensible a los enlaces de los polímeros hidrófilos aplicados, ya sean de catecolamina o del tipo poliéter, estando los polímeros de la segunda película reticulados o fijados por un solo enlace o por varios al polímero de la primera.

La limpieza anterior es especialmente eficaz en membranas de fibra hueca, en donde el agua caliente, el vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de estos dos últimos pasa a través de las membranas a contracorriente como ocurre en el lavado convencional de membranas de MF o de UF. Por ejemplo, es incluso más eficaz en diseños de módulos como los registrados en la solicitud española de Modelo de Utilidad n° U200930468, ya que garantiza un excelente reparto del fluido de limpieza (ya sea agua caliente, vapor, agua sobrecalentada o mezcla de estos dos últimos. Especialmente eficiente es la aplicación de este modo de lavado y desinfección en filtros a presión cerrados, donde el propio filtro hace de "auto-clave" disminuyéndose el consumo de energía necesario para lavar las membranas (sistemas de filtros cerrados).

Dentro de este tipo de filtros cerrados o trabajando a presión durante la fase de filtración, presenta mayor eficacia una disposición de filtro y elementos filtrantes

como la recogida en la solicitud de patente española n° P200930470, al contar con un mínimo de espacios muertos y una excelente distribución del agua caliente, vapor o agua sobrecalentada o mezcla de ambos, en su camino desde el interior de las membranas hacia el exterior de estas.

Otra de las ventajas que presenta este método de lavado, completamente inédito en la tecnología de las membranas semipermeables, de MF o de UF, es la no necesidad de utilización de ningún aditivo químico, oxidante etc., que genera residuos más o menos contaminantes que hay que post-tratar, lo que convierte el proceso de lavado que aquí se describe en un proceso más ecológico y no agresivo con el medio ambiente.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Evolución del caudal permeado en función del tiempo de exposición al agente de limpieza (vapor de agua). La Figura 1 representa el caudal permeado por diferentes tipos de membranas descritas y analizadas en el Ejemplo de realización de la invención, tanto sin recubrir como recubiertas según se define en la presente invención: recubierta con catecolamina, recubierta con catecolamina (1ª película) + poliéter-monoamina (2ª película) y recubierta con catecolamina (1ª película) + poliéter-diamina (2ª película), en función del número de días expuestos al vapor de agua. Concretamente, se han preparado los siguientes casos: membranas sin recubrir (línea con marcador en forma de rombo) y membranas recubiertas con catecolamina (línea con marcador en forma de cuadrado); catecolamina (1ª película) + poliéter-diamina 1000 (2ª película) (línea con marcador en forma de estrella); catecolamina (1ª película) + poliéter-diamina 2000 (2ª película) (línea con marcador en forma de círculo); catecolamina (1ª película) + poliéter-monoamina 1000 (2ª película) (línea con marcador en forma de triángulo); y catecolamina (1ª película) + poliéter-

monoamina 2000 (2ª película) (línea con marcador en forma de aspa).

Figura 2: Evolución de la película de recubrimiento en función del tiempo de exposición al hipoclorito sódico. La

5 Figura 2 ilustra la disminución del espesor de recubrimiento de catecolamina y poliéteramina empleado en las membranas del Ejemplo de realización al someter a estas muestras a una limpieza con una disolución de 0,5 % de hipoclorito sódico (NaClO) a pH 9,5 y a temperatura ambiente. Los casos mostrados son: catecolamina (1ª película) + poliéter-

10 monoamina 1000 (2ª película) (línea con marcador en forma de cuadrado); y catecolamina (1ª película) + poliéter-monoamina 2000 (2ª película) (línea con marcador en forma de triángulo); catecolamina (1ª película) + poliéter-diamina

15 1000 (2ª película) (línea con marcador en forma de aspa); catecolamina (1ª película) + poliéter-diamina 2000 (2ª película) (línea con marcador en forma de estrella).

Figura 3: Evolución del caudal permeado en función del tiempo de exposición al ensuciamiento bacteriano. La Figura

20 3 muestra la evolución del caudal permeado a lo largo del tiempo de ensuciamiento bacteriano de las membranas analizadas en el Ejemplo de realización. Los casos mostrados son: membranas sin recubrir (línea con marcador en forma de rombo); membranas recubiertas con catecolamina (1ª película)

25 +poliéter-monoamina 1000 (2ª película) (línea con marcador en forma de cuadrado); catecolamina (1ª película) + poliéter-monoamina 2000 (2ª película) (línea con marcador en forma de triángulo); catecolamina (1ª película) + poliéter-diamina

30 1000 (2ª película) (línea con marcador en forma de aspa); y catecolamina (1ª película) + poliéter-diamina 2000 (2ª película) (línea con marcador en forma de estrella).

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

A continuación se detallan, a modo de ejemplo y con carácter no limitante de la invención sino solamente

35 ilustrativa, una serie de ensayos realizados y los

resultados obtenidos a partir de la aplicación del método de limpieza y desinfección para diferentes membranas de fibra hueca, tanto sin recubrir (referencia) como recubiertas con una o dos películas de polímeros hidrófilos: catecolamina, catecolamina (1^a película) + poliéter-monoamina (2^a película) y catecolamina (1^a película) + poliéter-diamina (2^a película).

Las membranas de fibra hueca empleadas para su posterior recubrimiento con catecolamina y/o con poliéteramina están compuestas por un refuerzo interior trenzado en forma de fibra hueca compuesto de materiales resistentes a los aumentos de presión y temperatura generados al aplicar el agente de limpieza.

En particular, el refuerzo empleado está constituido por un polímero con alta resistencia térmica y mecánica, como pueden ser la poliamida o el poliéster. Sobre dicho refuerzo se deposita una película de un polímero base que actúa propiamente como una membrana de separación de partículas y materia orgánica. En el caso particular de este ejemplo, esta película de recubrimiento está compuesta de polímero PVDF, ofreciendo una elevada resistencia térmica y mecánica frente a cualquiera de los agentes de limpieza previamente descritos.

Una vez recubiertas las membranas de fibra hueca con películas poliméricas tanto de catecolamina como de catecolamina más poliéteramina, se procedió a someterlas a un tratamiento de limpieza, esterilización y desinfección de acuerdo con la presente invención, utilizando vapor de agua, a fin de simular las condiciones reales de limpieza a las que podrían estar sometidas estas membranas recubiertas durante toda su vida útil y poder comprobar así la resistencia de estos recubrimientos poliméricos a dicho agente de limpieza.

Para ello, las membranas de fibra hueca recubiertas con catecolamina y catecolamina más poliéteramina se encolaron en pequeños tubos para preparar una serie de módulos de ensayo. Los módulos de las membranas se conectaron a un sistema-colector en el que se introdujo por un extremo vapor de agua (aunque el mismo método y dispositivo puede emplearse también con agua caliente, agua sobrecalentada o una mezcla de vapor de agua y agua sobrecalentada como agente), el cual se introdujo por el hueco interior de las membranas, fluyendo desde el interior hacia el exterior de las mismas (en sentido de contra-corriente). En el caso particular del presente ejemplo, se ha utilizado vapor de agua a una temperatura de 105°C y a una presión de 1,2 atm. Transcurridas 24 h, las membranas sometidas al vapor de agua en las condiciones anteriormente citadas se retiraron y se sumergieron en agua desionizada a temperatura ambiente durante 10 min para atemperarlas. Seguidamente se midieron tanto el caudal permeado como el punto de burbuja de las membranas sometidas al vapor de agua.

Una vez caracterizadas las membranas, se secaron con nitrógeno durante 5 min y se volvieron a introducir en el reactor para someterlos nuevamente a vapor de agua durante otras 24 h. De esta forma, las muestras estuvieron sometidas al tratamiento de limpieza con vapor de agua durante 7 días seguidos, tiempo calculado para simular la acumulación de todas las limpiezas con vapor de agua a las que se somete la membrana durante toda su vida útil.

En la Figura 1 se observa que en todos los casos el caudal permeado aumenta ligeramente con el tiempo de exposición al vapor de agua, aunque el caudal inicial varía de un caso a otro. En concreto, el orden de los caudales iniciales es el siguiente: sin recubrir > catecolamina > catecolamina + poliéter-diamina 1000 > catecolamina + poliéter-diamina 2000 > catecolamina + poliéter-monoamina 1000 > catecolamina + poliéter-monoamina 2000. Este orden de

caudales está relacionado con el número de películas de recubrimiento, ya que a medida que se añaden más películas de recubrimiento a la membrana el caudal tiende a disminuir debido al aumento en la pérdida de carga de la membrana. En
5 los casos del recubrimiento con catecolamina + poliéter, se observa que la poliéter diamina presenta mayor caudal que la poliéter-monoamina, ya que la poliéter diamina presenta doble grupo amino ($-NH_2$) y a que este grupo confiere una elevada hidroficidad al polímero debido a la creación de
10 puentes de hidrógeno entre el átomo de nitrógeno del grupo amino y el átomo de hidrógeno de la molécula de agua. En cuanto al peso molecular, se observa que las membranas recubiertas con las poliéteraminas de menor peso molecular presentan mayor caudal permeado que las correspondientes de
15 mayor peso molecular, debido a que el aumento de la longitud de la cadena de la poliéteramina genera un mayor bloqueo de los poros superficiales.

En la Figura 2, se observa en todos los casos que el recubrimiento polimérico termina por desaparecer al cabo de
20 6 - 8 h de limpieza con hipoclorito sódico. El hipoclorito sódico, debido a su alto poder oxidante, termina por oxidar por completo a las películas de recubrimientos de catecolamina y de poliéteramina, destruyéndolas en muy poco tiempo. Con estos resultados se confirma la idoneidad de la
25 limpieza con vapor de agua, siendo la limpieza con hipoclorito sódico demasiado agresiva para estas membranas recubiertas.

En la Figura 3 se representa la evolución del caudal permeado a lo largo del tiempo de ensuciamiento bacteriano
30 de las membranas. La membrana sin recubrir, aunque parte con un caudal inicial superior a cualquier membrana recubierta, sufre una disminución notable y progresiva del caudal permeado con el tiempo de exposición al ensuciamiento bacteriano, sin que exista ninguna tendencia hacia una
35 estabilización final del caudal. Sin embargo, con el

recubrimiento de catecolamina y poliéteramina el caudal permeado en todos los casos permanece prácticamente invariable con el tiempo de ensuciamiento. Este hecho se debe a que el recubrimiento de catecolamina y poliéteramina se consigue una significativa reducción en la adsorción de proteínas y bacterias en su superficie, y que además se mantiene constante durante todo el tiempo de ensuciamiento.

Por todo ello, se puede concluir que el recubrimiento de las membranas con catecolamina más poliéteramina es un método muy eficaz en la reducción de la adsorción de materia orgánica en la superficie de las membranas en comparación con la membrana sin recubrir, disminuyéndose el número de limpiezas necesarias. Por otra parte, la limpieza de estas membranas con agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada o mezclas de estos dos últimos agentes no sólo no crea ningún efecto negativo sobre las mismas sino que además presenta la ventaja de incrementar ligeramente el caudal permeado por las mismas. Por tanto, el tratamiento con agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada o mezclas de estos dos últimos es un método muy adecuado para la limpieza de las membranas, preferentemente de fibra hueca recubiertas con polímeros hidrófilos tales como catecolamina y/o poliéteramina, ya que además de eliminar la materia orgánica retenida en las membranas, no sólo no produce ningún tipo de degradación térmica ni mecánica en los distintos recubrimientos poliméricos de catecolamina y/o poliéter, sino que tampoco lo provoca en el refuerzo interior de poliéster o poliamida, ni en la película de polímero base de PVDF, ni en ningún componente del módulo y ni en general en ningún accesorio del conjunto del presente sistema de filtración.

REIVINDICACIONES

1. Método de limpieza, esterilización y desinfección de membranas recubiertas con al menos una película de al menos un polímero hidrófilo, caracterizado porque dicho método comprende inyectar a la membrana un agente de limpieza seleccionado entre agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada o una mezcla de estos dos últimos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua caliente se inyecta a una temperatura de al menos 85°C.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua caliente se inyecta a una temperatura de al menos 90°C.
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua caliente, se inyecta a una temperatura de al menos 95°C.
5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de estos dos últimos agentes se inyecta a una temperatura de al menos 100°C.
6. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de estos dos últimos agentes se inyecta a una temperatura de al menos 105°C.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 ó 6, caracterizado porque el vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de estos dos últimos agentes se inyecta a una presión comprendida entre 1 y 3 atm durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5, 6 ó 7, caracterizado porque el vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de ellos se inyecta a una presión comprendida entre 1 y 2 atm durante un tiempo entre 10 y 20 minutos.

9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de limpieza seleccionado entre el agua caliente, el vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de estos dos últimos atraviesa la membrana en sentido contracorriente desde el interior al exterior de la membrana.

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las membranas son semipermeables hidrófobas de fibra hueca seleccionadas del grupo compuesto por membranas de ósmosis inversa, membranas de nanofiltración, membranas de ultrafiltración y membranas de microfiltración.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las membranas están soportadas dentro de un módulo completo de membranas que consta de todos los elementos necesarios para el correcto funcionamiento de las mismas.

12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el módulo completo de membranas comprende además de las membranas: adhesivos que fijan dichas membranas, soportes de las mismas, cabezales que las encapsulan, soportes de los cabezales, tornillería, juntas, tapas, y otros accesorios y aditamentos que un sistema de filtración necesita, de tal forma que todos estos materiales resisten y no se degradan a

las temperaturas y presiones empleadas para inyectar el agente de limpieza.

13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado porque el módulo de membranas está recubierto total o parcialmente con el al menos un polímero hidrófilo de una de las formas seleccionadas entre: que estén recubiertas sólo las membranas contenidas en el módulo; que estén recubiertas todas las partes del módulo en contacto con el agua durante la fase de filtración, la fase de contra-lavado o en ambas fases; y que esté recubierto todo el sistema de contención o soportado de las membranas dentro del módulo.

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el al menos un polímero hidrófilo es seleccionado entre catecolamina, derivados de catecolamina, poliéter, derivados de poliéter y una combinación de los mismos.

15. Método según la reivindicación 14, caracterizado porque la catecolamina y los derivados de la mismas son seleccionados entre adrenalina, noradrenalina, dopamina, polidopamina, feniletilamina y una combinación de las mismas.

16. Método según una de las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizado porque el poliéter y los derivados del poliéter están seleccionados entre polietilenglicol, polipropilenglicol, poliéteramina con uno, dos, tres o más grupos amino, y una combinación de los mismos.

17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera película de

polímero de las membranas está recubierta también de una segunda película de al menos un polímero hidrófilo.

18. Método según la reivindicación 17, caracterizado porque el al menos un polímero hidrófilo de la segunda película de recubrimiento es seleccionado entre catecolamina, derivados de catecolamina, poliéter, derivados de poliéter y una combinación de los mismos.

19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, caracterizado porque las membranas están recubiertas por una primera película de recubrimiento de catecolamina y una segunda película de recubrimiento de poliéter.

20. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado porque la segunda película polimérica está unida covalentemente a la primera película de recubrimiento.

21. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las membranas comprenden además un refuerzo interior y una película de polímero base.

22. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el refuerzo interior, la película de polímero base, la primera película de polímero hidrófilo y la segunda película de polímero hidrófilo son totalmente resistentes a las presiones y temperaturas descritas en reivindicaciones anteriores.

23. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las membranas están contenidas en el interior de un filtro a presión.

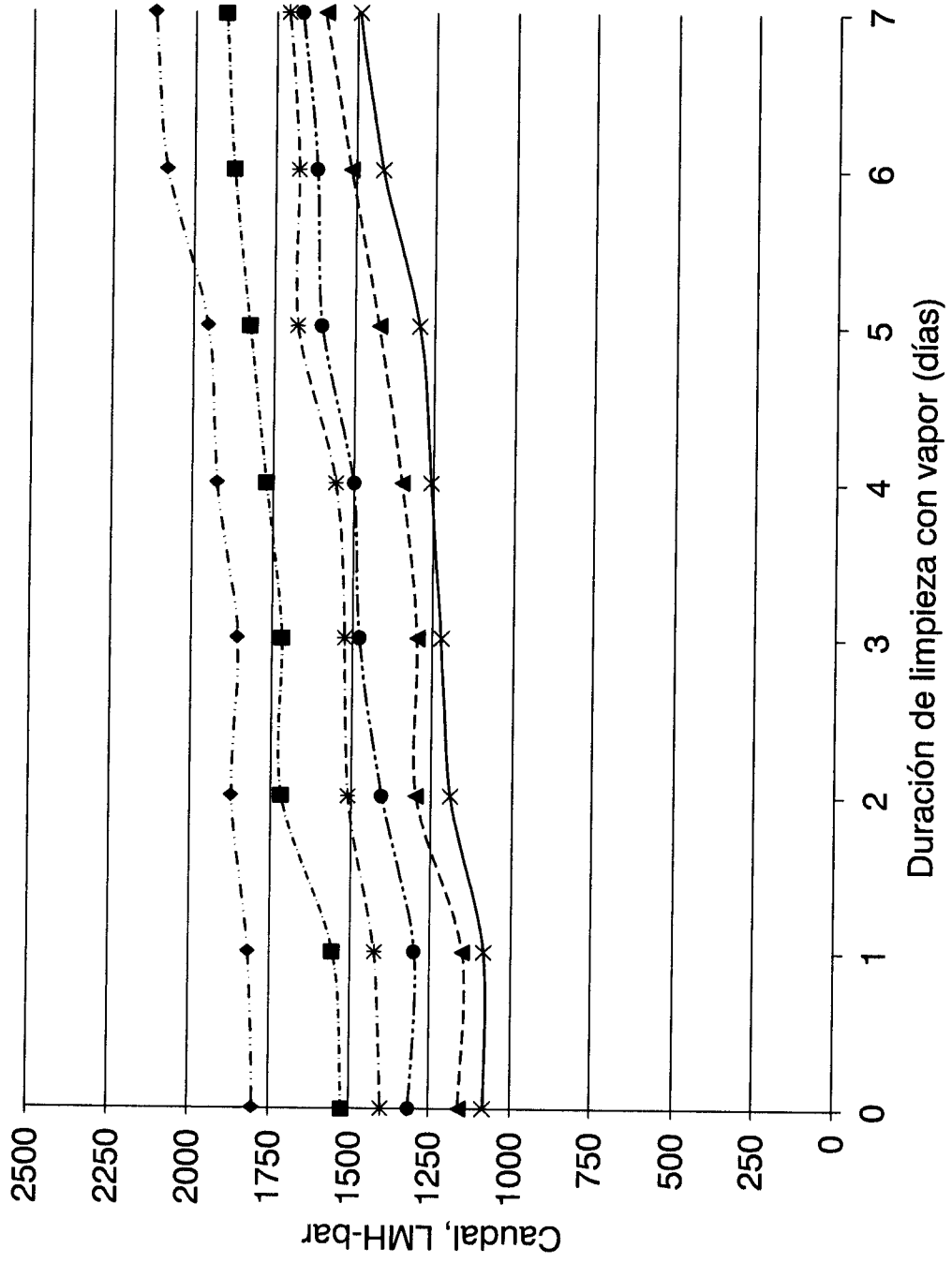


FIG. 1

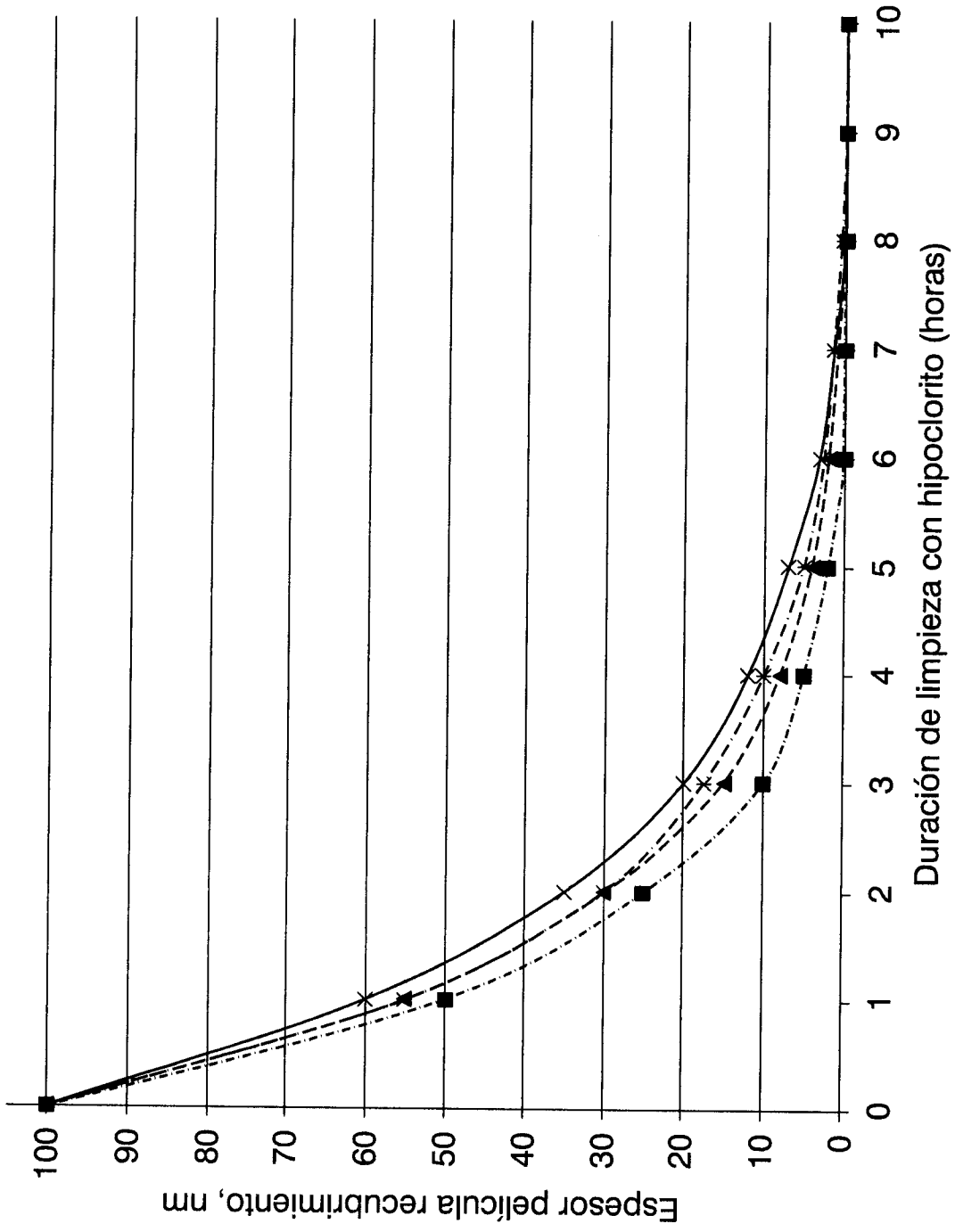


FIG. 2

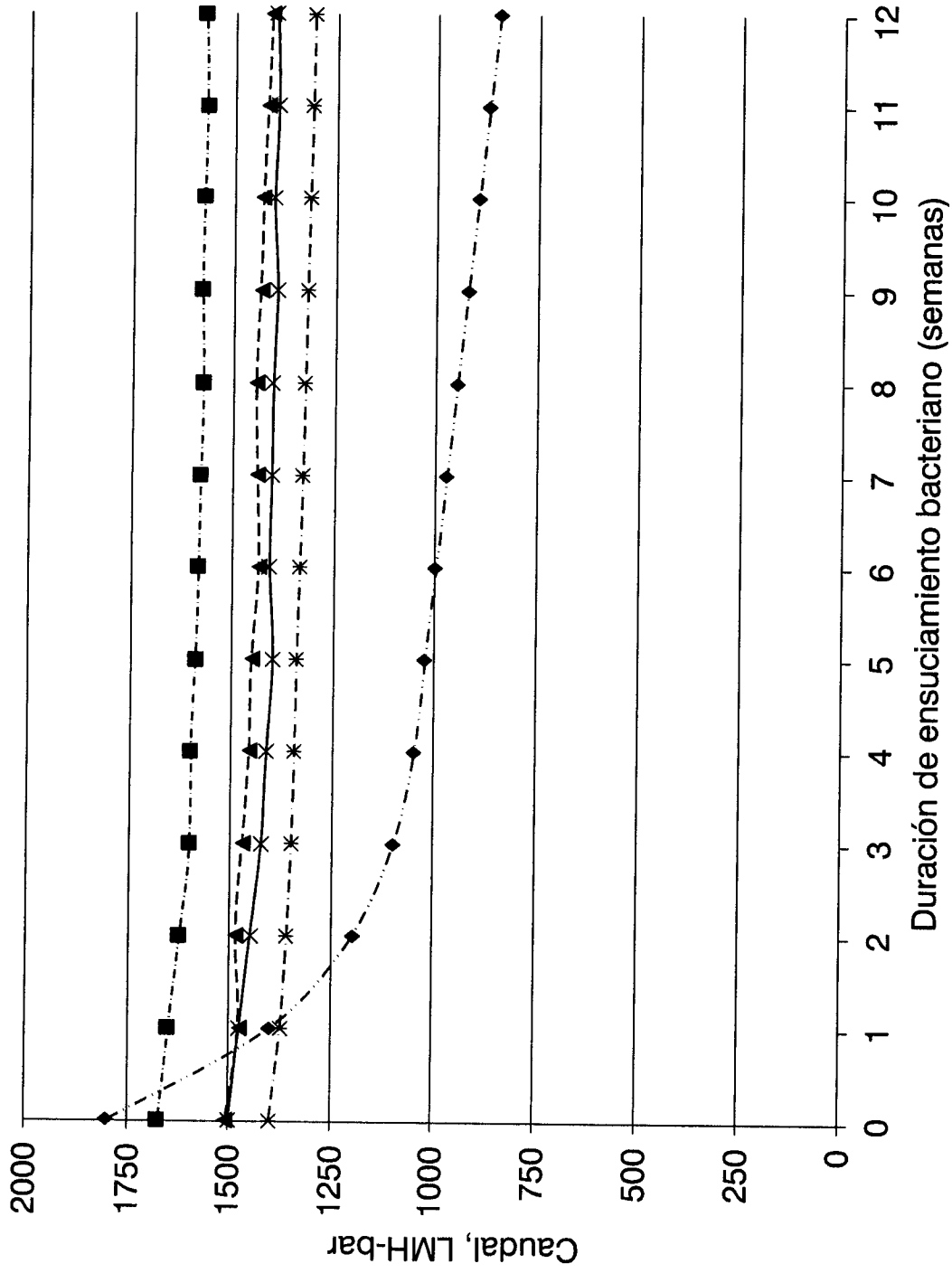


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031444

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.09.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D65/02** (2006.01)
B01D65/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 20050178729 A1 (RABIE et al.) 18.08.2005, párrafos [0020],[0022],[0048],[0049],[0051].	1-23
A	HENG LIANG et al. Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir wáter treatment. DESALINATION. Vol 220, 2008, páginas 267-272. Resumen; páginas 268-270.	1-23
A	LIANG HENG et al. Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system. DESALINATION. Vol. 222, 2008, páginas 74-80. Resumen; página 76, apartado 2.3 y página 78.	1-23

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.11.2012

Examinador
S. González Peñalba

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.11.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-23	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-23	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 20050178729 A1 (RABIE et al.)	18.08.2005
D02	HENG LIANG et al. Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir wáter treatment. DESALINATION. Vol 220, 2008, páginas 267-272. Resumen; páginas 268-270.	
D03	LIANG HENG et al. Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system. DESALINATION. Vol. 222, 2008, páginas 74-80. Resumen; página 76, apartado 2.3 y página 78.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente solicitud de patente, tal y como ha sido redactada, hace referencia a un método de limpieza, esterilización y desinfección de membranas recubiertas con al menos una película de polímero hidrófilo, que comprende inyectar a la membrana un agente de limpieza seleccionado de entre agua caliente, vapor de agua, agua sobrecalentada o una mezcla de estos dos últimos (reivindicación 1). El agua caliente se inyecta a una temperatura de al menos 85°C (reivindicación 2), 90°C (reivindicación 3) y 95°C (reivindicación 4). El vapor de agua, el agua sobrecalentada o la mezcla de estos se inyectan a una temperatura de 100°C (reivindicación 5) y 105°C (reivindicación 6), y a una presión comprendida entre 1 y 3 atm durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 minutos (reivindicaciones 7 y 8). Dicho agente de limpieza, atraviesa la membrana en sentido contracorriente desde el interior al exterior de la membrana (reivindicación 9). Las membranas son semipermeables hidrófobas de fibra hueca (reivindicación 10), y se encuentran soportadas dentro de un módulo completo de membranas (reivindicaciones 11 y 12), dicho módulo de membranas está recubierto total o parcialmente con al menos un polímero hidrófilo (reivindicaciones 13-18). Las membranas están recubiertas por una primera película de recubrimiento de catecolamina y una segunda película de recubrimiento de poliéter (reivindicación 19), dichas películas se encuentran unidas covalentemente (reivindicación 20). Además, las membranas comprenden un refuerzo interior y una película de polímero base (reivindicación 21) que junto con la primera y segunda película de polímero hidrófilo son totalmente resistentes a las presiones y temperaturas citadas (reivindicación 22). Y por último, las membranas están contenidas en el interior de un filtro a presión (reivindicación 23).

NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA. ARTS 6 Y 8 DE LA LP.

El documento D01 se refiere a métodos de limpieza de membranas contaminadas (fouling) de ultrafiltración y microfiltración. Las membranas son membranas de fibra hueca (véase párrafo [0020]). En primer lugar, se describe un método químico de limpieza que consiste en hacer pasar en sentido contracorriente el agente de limpieza químico (NaOCl). Y en segundo lugar, se indica que este método de limpieza químico puede ser reemplazado por un método que utilice agua caliente en lugar del agente químico. El agua caliente se encuentra a temperaturas comprendidas entre 20 y 40 grados centígrados y temperaturas superiores comprendidas entre 50 y 120 grados centígrados, en el caso de que el agua caliente se encuentre en forma de vapor (véase párrafos [0048] y [0049]). La limpieza con agua caliente se lleva cabo por medio de pulsos de 10 a 100 segundos de duración (véase párrafo [0051]) y a presiones comprendidas entre 1 KPa y 100 KPa (véase párrafo [0022]).

El documento D02 hace referencia a un estudio sobre los efectos de la limpieza hidráulica y limpieza química de membranas contaminadas (fouling) de ultrafiltración (membranas de UF). Se investigaron cuatro clases de limpieza hidráulica, lavado a favor de corriente, lavado contra corriente, lavado a favor de corriente seguido de lavado contra corriente y lavado contra corriente seguido de lavado a favor de corriente (véase resumen). La limpieza hidráulica se llevo a cabo en tiempos de 10, 20 y 30 minutos a presiones de 120KPa y 240KPa (véase página 268). Se comprobó que la limpieza hidráulica contra corriente era más efectiva que la de a favor de corriente y que la combinación de limpieza hidráulica a contra corriente y a favor de corriente era la más efectiva (véase página 269). Se investigó también la limpieza química con NaOH y NaClO (véase página 270).

Documento D03 trata sobre el efecto del tratamiento previo con Permanganato/ cloro sobre membranas UF (membranas de ultrafiltración) para controlar la contaminación por algas en dichas membranas. Las membranas son membranas de ultrafiltración de fibra hueca (véase resumen y página 76, apartado 2.3). Se encontró que el tratamiento previo con permanganato/cloro de las membranas antes de la filtración reducía de manera muy efectiva la contaminación por algas en dichas membranas (véase página 78).

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados anteriormente, la presente solicitud de patente posee novedad y actividad inventiva porque aunque se han encontrado documentos en los que se utiliza agua (documento D02) y agua caliente o vapor de agua (documento D01) como medio de limpieza de membranas contaminadas (fouling) de microfiltración y ultrafiltración, en dichos documentos no se menciona el hecho de que dichas membranas se encuentren recubiertas por un polímero hidrófilo seleccionado de entre catecolaminas, derivados de catecolaminas, poliéter, derivados de poliéter o una combinación de ellos. Ni tampoco existen sugerencias que dirijan al experto en la materia hacia la invención definida en las reivindicaciones 1-23, por lo que las reivindicaciones 1-23 cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la LP.