



Universidad  
Católica del Norte

N° 2  
2020

Programa de Mejoramiento  
Institucional en Recursos Hídricos

# BOLETÍN VIGILANCIA TECNOLÓGICA

**AVANCES EN LA MODIFICACION DE MEMBRANAS DE OSMOSIS  
INVERSA CON MATERIALES BIOCIDAS**



Dirección de Innovación y  
Transferencia Tecnológica

# Vigilancia Tecnológica ¿Qué es?



La vigilancia tecnológica (VT) es una de las herramientas de los sistemas de Investigación, Desarrollo Tecnológico e Innovación (I+D+i), esta herramienta de manera sistemática detecta, analiza, difunde, comunica y explota las informaciones técnicas útiles para la organización, su propósito es alertar sobre las innovaciones científicas y técnicas susceptibles de crear oportunidades y amenazas para la misma. (UNE 166006 EX, 2006).

A nivel mundial la VT es una herramienta muy utilizada por organizaciones independientes, privadas y/o estatales que dentro de su funcionamiento tengan integrado un sistema de gestión I+D+i y/o realicen proyectos de I+D+i.

## Programa de Mejoramiento Institucional en Recursos Hídricos UCN 1795

El Programa de Mejoramiento Institucional PMI en Recursos Hídricos 1795 busca dar continuidad y sustentabilidad en el tiempo a los Programas priorizados por el PMI UCN1302, consolidando competencias y capacidades en torno a un recurso estratégico, como lo es el recurso hídrico en la Región de Antofagasta.

La propuesta de trabajo se orienta a fortalecer la articulación académica y la vinculación con el medio, trabajando articuladamente con la industria y los servicios públicos, con la finalidad de fortalecer las líneas de investigación en recursos hídricos, a través del desarrollo de I+D+i y la formación de cursos de capacitación y postgrado.

# Índice de Contenidos

- Introducción.....4
- Publicaciones Científicas.....7
- Patentes.....10
- Patentes en Chile.....15
- Referencias.....16

# Materiales biocidas e incorporación a la membrana OR

---

El agua en los principales océanos representa más del 95% de los recursos hídricos totales del planeta, lo que convierte a la desalación de agua de mar en una ruta prometedora para resolver la crisis del agua. La tecnología de osmosis inversa (RO por sus siglas en inglés) domina el escenario de desalación en el mundo y es una alternativa para el tratamiento de aguas residuales e industriales. Esta tecnología permite la eliminación eficiente de una amplia variedad de contaminantes, como compuestos orgánicos, sólidos disueltos totales o microorganismos, ofreciendo un producto de agua de alta calidad (Warsinger y col., 2018).

La membrana de osmosis inversa es el corazón del proceso, donde ocurre la depuración de las aguas y juegan un rol clave en el rendimiento del sistema. El bioensuciamiento también conocido como biofouling o bioincrustación de las membranas es uno de los problemas más complejos de resolver en los sistemas RO y puede afectar gravemente las operaciones (Ruiz-García y col., 2018). El biofouling comienza con la fijación de algunas células de microorganismos del agua de alimentación en la superficie de la membrana, estos excretan sustancias poliméricas extracelulares (EPS por sus siglas en inglés) se desarrollan colonias bacterianas protegidas por el EPS hasta formar biopelículas. Las biopelículas en la superficie de las membranas genera problemas operacionales, tales como; la disminución en el rechazo de sales, aumento en la frecuencia de limpieza, incremento en la resistencia hidráulica, disminución del flujo de permeado, lo que obliga a aumentar las presiones de trabajo con su consecuente aumento del consumo energético, en última instancia disminuye la vida útil de las membranas y obliga el recambio.

Las investigaciones en torno a la modificación de las membranas RO con cualidades antibiofouling se enfocan en prevenir las primeras etapas de adhesión de los microorganismos a la superficie de la membrana, lo que evita la formación de biopelículas, y pueden clasificarse según el tipo de materiales antibiofouling y su criterio de selección, así como las técnicas utilizadas para la modificación.

Características asociadas a la química de la superficie tales como la mejora en la hidrofiliidad, carga neutra e hidratación superficial estable con la ausencia de grupos donadores de enlaces de hidrógeno son criterios que permiten identificar un potencial material antibiofouling adecuado para el uso en membranas de osmosis inversa. Materiales tales como polímeros zwitteriónicos, las nanopartículas de plata, TiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO, nanotubos de carbono, óxido de grafeno, puntos de carbono e incluso nanopartículas de cobre, han demostrado su efectividad en disminuir la formación de biopelículas, sin embargo sus limitaciones están enfocadas en la manera en que son incorporados a las membranas RO, los costos de manufactura de una membrana modificada y el rendimiento en condiciones reales de operación.

## Desafíos y perspectivas a futuro

---

Se han establecido diferentes técnicas físicas - químicas, incluidas la inmovilización dentro de la matriz polimérica, el recubrimiento (coating), el injerto (grafting), y el estampado de superficie (patterning) para introducir nuevas funcionalidades en la membrana RO a fin de mejorar su resistencia microbiana (Warsinger y col., 2018). Una ventaja significativa del recubrimiento de la superficie de la membrana RO en relación con la incorporación directa en la matriz polimérica, es que el primer método se realiza normalmente en la superficie de la membrana comercial, generando un impacto mínimo en la integridad de la capa selectiva de la membrana. Este aspecto es importante debido a que la deformación de la superficie, puede aumentar la rugosidad y por lo tanto acelerar la fijación de las bacterias. Además, puede ser integrado post-fabricación de la membrana. El injerto (grafting) se realiza incorporando las cadenas poliméricas funcionales tales como el polímero zwitteriónico antiincrustante y polímeros biocidas en la superficie de la membrana a través de enlaces químicos estables. En ambas técnicas, de recubrimiento e injerto, existe debate si la modificación de la membrana puede inducir a resistencia hidráulica, generando disminución en el flujo de permeado. El método de inmovilización de nanomateriales biocidas dentro de la matriz polimérica, generalmente es utilizado con materiales que alteran las propiedades físico-químicas de la membrana, uno de los materiales más estudiados con esta técnica es el óxido de grafeno (GO). Este método puede evitar los problemas relacionados con el desprendimiento de la capa o la pérdida de funcionalidades antimicrobianas durante el lavado químico, sin embargo se han reportado varios problemas en la integridad estructural debido a la aglomeración de nanopartículas disminuyendo la eficacia antimicrobiana y los problemas de lixiviación de las nanopartículas de la matriz polimérica (Warsinger y col., 2018). La técnica de estampado de la superficie de la membrana ha sido investigada para crear patrones bien definidos que a su vez pueden modificar la hidrodinámica, la rugosidad, la hidrofobicidad y las cargas de la superficie de la membrana, evitando la adhesión y crecimiento de las biopelículas, sin embargo este método se ve restringido por la fragilidad de la ultrafina capa selectiva de poliamida de la membrana.

Las investigaciones sobre el uso de biocidas en las membranas modificadas son amplias y han dado muy buenos resultados en la acción antibiofouling a nivel experimental de laboratorio, sin embargo la implementación a nivel industrial en plantas desaladoras reales, con condiciones de operaciones reales no ha sido exitoso, debido a las dudas sobre la factibilidad económica de fabricar las membranas modificadas y la relación costo-beneficio. Otra preocupación son los aspectos ambientales y de salud que el uso de nanomateriales generan, y que no han sido regulados ni estudiados en profundidad.

Los esfuerzos en resolver la problemática del biofouling continúa, sin embargo existe cada vez más consenso de que la solución a la problemática debe ser integral y no solo la modificación de membranas. La mejora en el pretratamiento, la limpieza y un monitoreo en tiempo real de las membranas RO, sumado a la modificación de las membranas es la mejor

estrategia para abordar esta problemática (Warsinger y col., 2018).

Se analizaron las publicaciones científicas sobre avances en la modificación de membranas de osmosis inversa con materiales biocidas, mediante la base de datos y herramientas de análisis de la plataforma Scopus de Elsevier. Para el periodo entre los años 2016 y 2019, se encontraron 75 resultados, principalmente, en los campos de estudio sobre Ciencia de los Materiales (23,8 %), Química (21,3 %) e Ingeniería Química (20 %). En el periodo analizado, se observa un notorio aumento en el número de publicaciones por año, siendo el año 2018 el más productivo en investigaciones científicas (Figura 1).

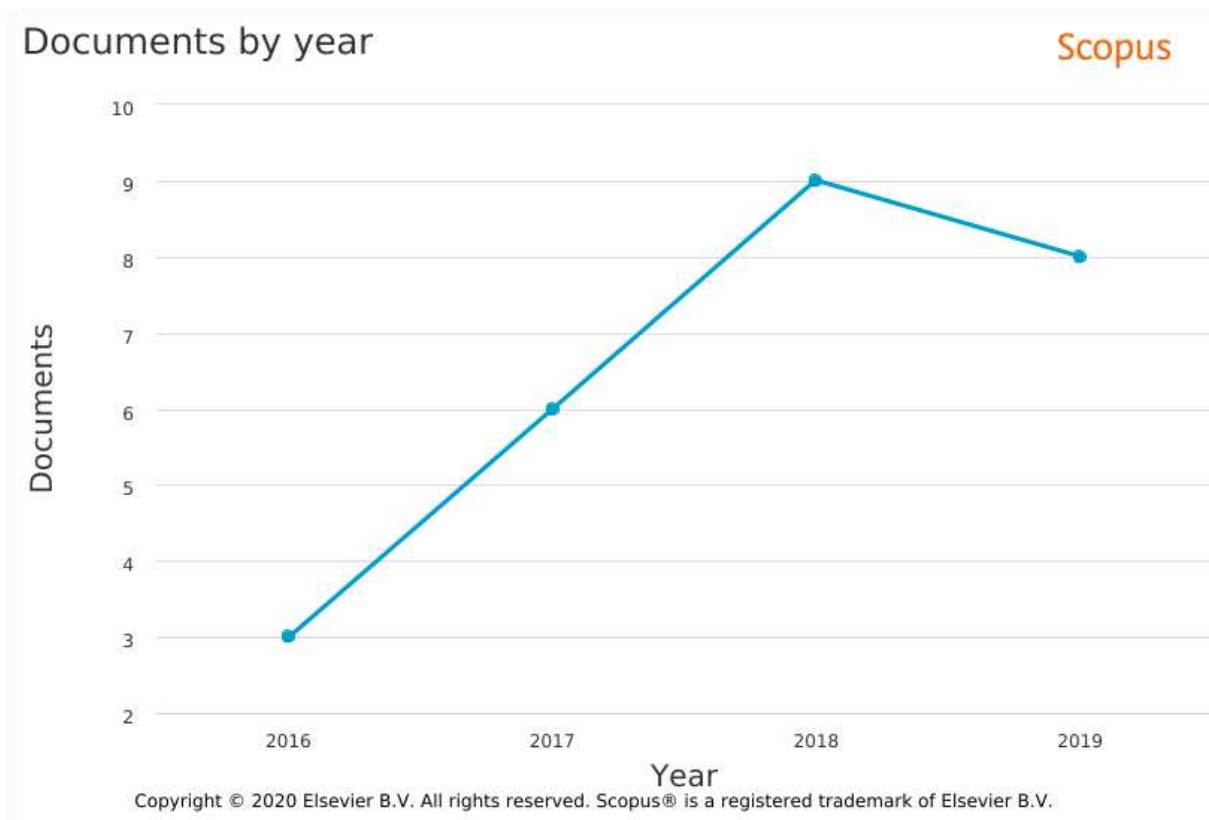


Figura 1. Análisis de publicaciones científicas por año sobre los avances en la modificación de membranas de osmosis inversa con materiales biocidas.

A continuación, este boletín entrega información seleccionada de los últimos 4 años de publicaciones científicas y patentes relacionadas con los avances en la modificación de membranas de osmosis inversa con materiales biocidas.

## Rendimiento antibiofouling de membranas RO recubiertas con nanopartículas de hierro sobre óxido de grafeno. (Publicado 2019)

El rendimiento antibiofouling se evaluó para las membranas RO comerciales de poliamida recubiertas con nanopartículas de hierro (FeNP) y óxido de grafeno (GO), en condiciones controladas utilizando un sistema de flujo cruzado. El agua de alimentación obtenida del Mar de Cortés, México, fue pretratada, esterilizada e inoculada con una alta concentración ( $10^9$  CFU \*  $m^{-1}$ ) de *Bacillus halotolerans* MCC1, aislada del Mar de Cortés. El potencial zeta se determinó para FeNP y GO-FeNP. Se determinaron XRD, rugosidad, ángulo de contacto, permeabilidad y flujo de permeado para las membranas recubiertas y no recubiertas. Para evaluar el efecto anti-biofouling, se determinó el carbono orgánico total, el recuento total de células, la densidad óptica y el porcentaje de células vivas/muertas para la biopelícula. El recubrimiento GO-FeNP mostró una menor tendencia a la aglomeración y rugosidad de la superficie en comparación con el FeNP puro, y un ángulo de contacto ( $49.1^\circ \pm 4.3^\circ$ ) similar a la membrana sin recubrimiento ( $50.2^\circ \pm 4.3^\circ$ ). A pesar de reducir la permeabilidad de la membrana, los recubrimientos FeNP y GO-FeNP presentaron flujos más grandes después de la incrustación (18% y 5.3% más grandes, respectivamente) que la membrana ensuciada no recubierta. Esto fue corroborado por las membranas recubiertas con FeNP y GO-FeNP que presentaron una reducción en el espesor de la capa de biopelícula (89% y 65% más delgado), recuento total de células (67% y 40% más bajo), densidad óptica (40% y 48% más bajo) y total Carbono orgánico (91% y 98% más bajo) que la membrana no revestida.

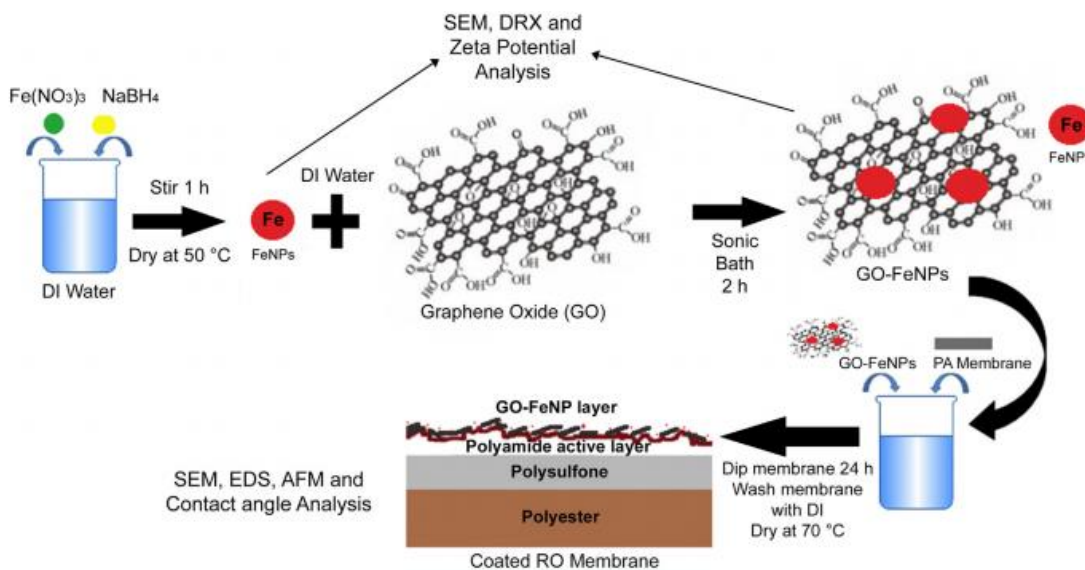


Figura 2: imagen esquemática del procedimiento de preparación y recubrimiento de la membrana con nanomateriales.

Leer artículo [completo](#).

## Mitigación del bioensuciamiento de la membrana TFC mediante injerto in situ de nanopartículas acopladas PANI/Cu. (Publicado 2018)

Este trabajo aborda un enfoque simple y ecológico para la modificación de la superficie de la membrana compuestas de película delgada (TFC) para tener un efecto resistente al bioensuciamiento para la desalinización de agua.

La nanopartícula de polianilina/cobre acoplada como biocida potencial se injertó simultáneamente en la membrana TFC Filmtec. Para confirmar la presencia de la nueva nanopartícula acoplada sobre la delgada capa de poliamida sin efecto estructural negativo, las membranas modificadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), transformada de Fourier espectroscopía infrarroja (FTIR) y potencial zeta. El efecto antibacteriano sinérgico de la pareja de nanopartículas se determinó mediante SEM, conteo de unidades formadoras de colonias (UFC) y zona de inhibición bacteriana mediante la aplicación de la bacteria *Escherichia Coli* (*E. coli*). Las membranas preparadas permitieron la recarga de nanopartículas durante el proceso de desalinización sin necesidad de desmontaje y la existencia de ningún agente estabilizador. La membrana de nanocompuesto de película delgada de cobre/polianilina (PANI / Cu-TFN) mostró propiedades antiincrustantes especiales con flujo de agua y rechazo de NaCl de 17.24 Kg/m<sup>2</sup>h y 99.82%, respectivamente. La recuperación del flujo de agua de la membrana obtenida fue del 89,24% y el ángulo de contacto con el agua mostró  $37 \pm 0,09^\circ$ .

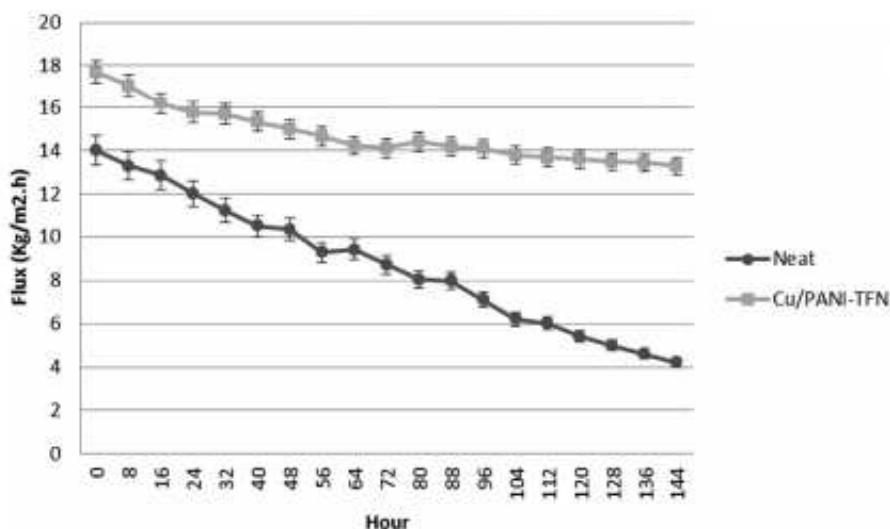


Figura 3. Flujo de permeado en función del tiempo de membrana modificada (Cu/PANI-TFN) y sin modificar (neat)

Leer artículo [completo](#).

## Membranas de ósmosis inversa con superficie enriquecida con guanidina y amina para el control del biofouling e incrustaciones orgánicas. (Publicado 2018)

La bioensuciamiento y el ensuciamiento orgánico son problemas intratables que degradan el rendimiento de las membranas de ósmosis inversa (RO). En el presente trabajo, presentamos una nueva membrana RO modificada con polímero a base de guanidina con excelentes propiedades antiincrustantes y antibacterianas. El polímero basado en guanidina, concretamente poli (guanidina-hexametilendiamina-PEI) (poli (GHPEI)), se sintetizó primero mediante un método de policondensación. Contenía muchos grupos de guanidina y amina y su concentración bactericida mínima se midió en 12.5 mg/L. Luego, la membrana modificada con poli (GHPEI) se fabricó por inmovilización con polidopamina (PDA). Se realizó una serie de caracterizaciones que incluyen la morfología de la superficie, la hidrofilia y la carga para analizar los cambios en la estructura resultantes de la modificación de poli (GHPEI). El flujo de permeado y las propiedades antiincrustantes también se midieron para investigar el rendimiento de las membranas modificadas. Además, la actividad antibacteriana de la membrana y la propiedad de antiincrustante se evaluaron a través de las pruebas de esterilización contra *Escherichia coli* y *Bacillus subtilis*, y la relación de disminución del flujo después de sumergir la membrana en una suspensión bacteriana, respectivamente. Los resultados indicaron que la modificación del injerto de poli (GHPEI) dotó a la membrana RO de excelentes propiedades antiincrustantes y antibacterianas.

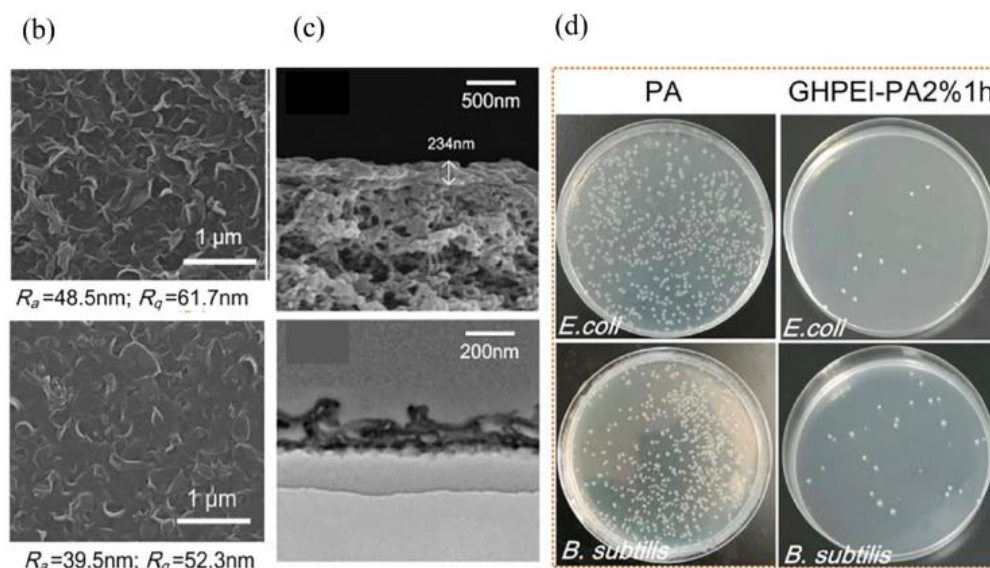


Figura 4. b) rugosidad disminuida con modificación c) grosor de la capa injertada d) colonias de bacterias en poly (GHPEI) y membrana no modificada (PA)

Leer artículo [completo](#).

# Patentes

La búsqueda de patentes sobre los avances en la modificación de membranas de osmosis inversa con materiales biocidas se ha realizado mediante la base de datos de la plataforma [Lens.org](https://lens.org/), la cual abarca patentes de EEUU, Europa y Australia, entre otros. Se consideró las patentes otorgadas desde el año 2016 hasta 2019.

## Patentes sobre innovación en el control de biofouling en la desalación por osmosis inversa.

Los resultados obtenidos muestran que los solicitantes con mayor interés en el tema son EEUU con 241 patentes, le sigue la Organización Mundial de Propiedad Intelectual (WIPO) con 98 y Australia con 45 patentes (Figura 5).

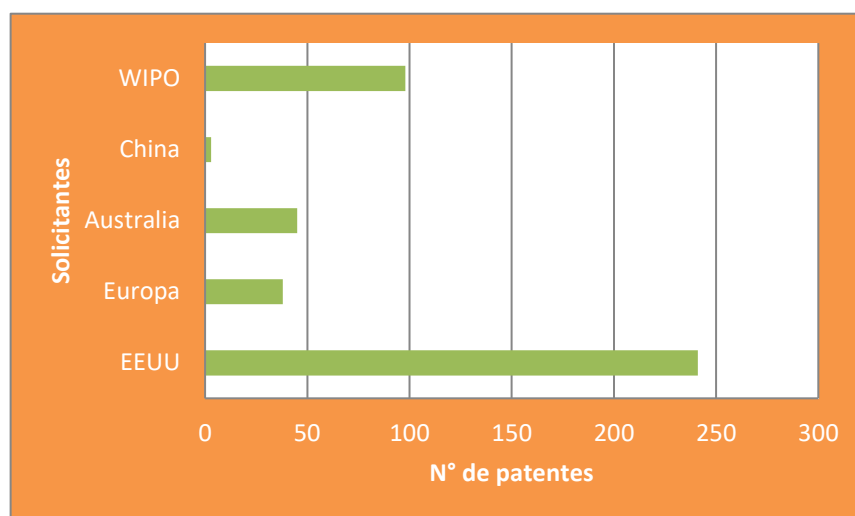


Figura 5. Solicitantes y número de patentes otorgadas (2016-2019)

# Patentes

La Figura 6 muestra un creciente interés en patentar avances en la modificación de membranas de osmosis inversa con materiales biocidas, esto se ve reflejado en el otorgamiento de patentes, que en el año 2018 llegó a su nivel más alto, otorgándose 120 patentes, para luego ir descendiendo levemente en el año 2019. El año de menor otorgamiento de patente se registró el 2016 con 89 patentes.

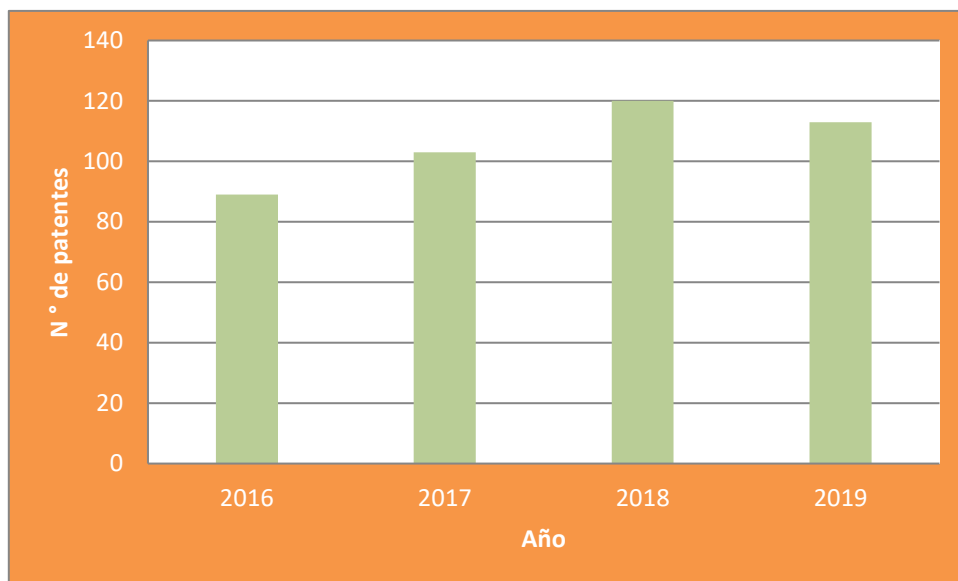


Figura 6. Distribución de patentes por años

# Patentes

## Formación in situ de nanopartículas de metal biocida en membranas de ósmosis inversa compuestas de película delgada para mitigación de bioensuciamiento

Yale University. (15 de enero de 2019)

N° de solicitud/publicación de patente: US 10179312 B2

La presente invención se refiere a un método que incluye hacer reaccionar una solución de una sal de un metal biocida con una capa activa de membrana de purificación de agua, desechando la solución de sal metálica biocida de modo que una capa delgada de la solución de sal de metal biocida permanezca en la superficie de la membrana. haciendo reaccionar una solución de agente reductor con la capa activa de la membrana y la capa delgada de la solución de sal metálica biocida formando así una membrana biocida modificada con nanopartículas metálicas, eliminando la solución del agente reductor y enjuagando la membrana modificada con nanopartículas metálicas biocidas.

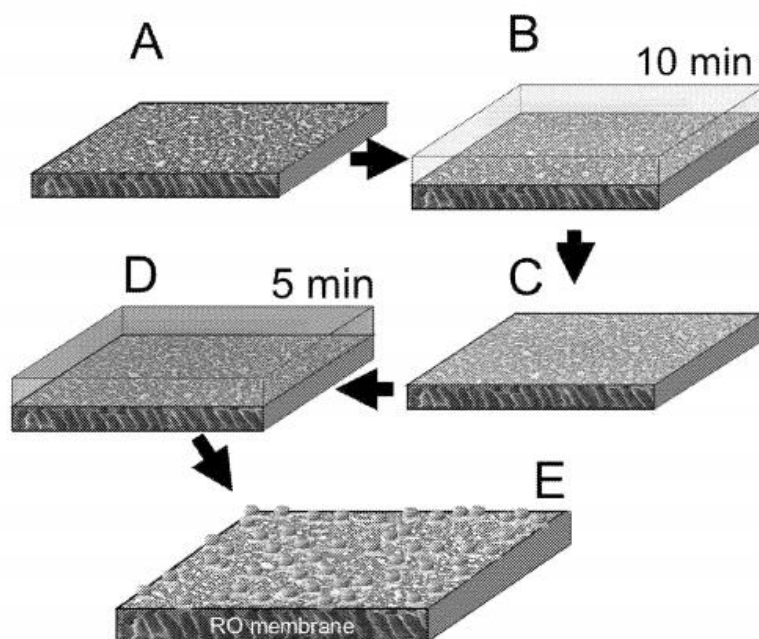


Figura 7. Diagrama del procedimiento de modificación de membranas patentado

Leer documento [completo](#)

# Patentes

## Desarrollo de recubrimientos zwitteriónicos que confieren propiedades ultra anti-bioensuciamiento a membranas comerciales de osmosis inversa

Massachusetts Institute Technology (14 de enero de 2016)

N° de solicitud/publicación de patente : WO 2016/007510 A1

Se describen métodos para preparar recubrimientos antiensuciamiento en membranas de osmosis inversa con deposición química de vapor iniciada. Los recubrimientos mejoran la estabilidad y la vida útil de las membranas sin sacrificar las características de rendimiento, como la permeabilidad o la retención de sal.

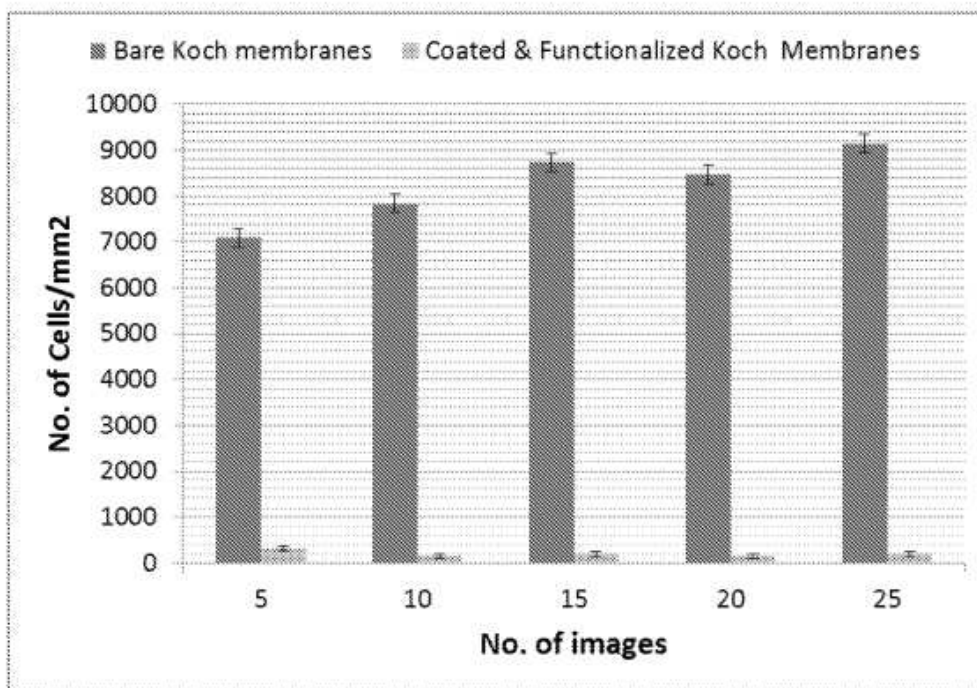


Figura 8. Gráfico que muestra el número de células/mm<sup>2</sup> de microorganismos en la superficie de las membranas modificadas (coated & functionalized Koch membranes) y no modificadas (bare Koch membranes)

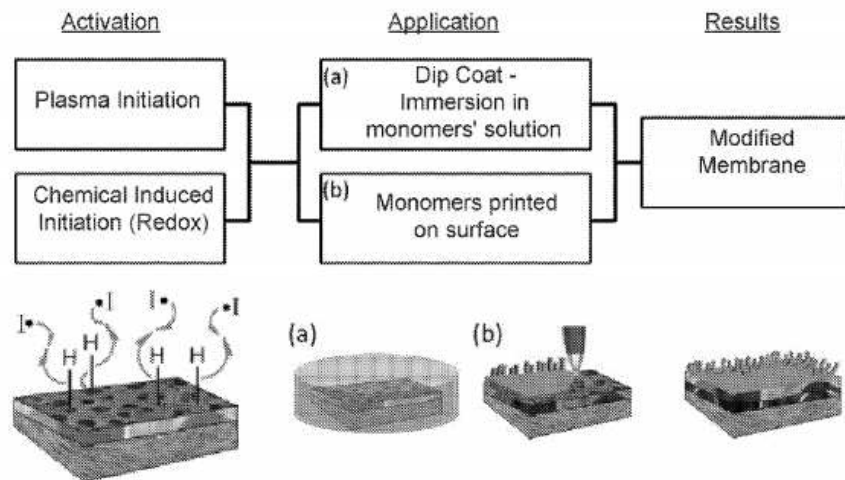
Leer documento [completo](#).

## Fabricación y modificación de membranas de polímeros mediante impresión de chorro de tinta

**B G Negev Tech And Applications Ltd (15 de septiembre de 2016)**

**N° de solicitud/publicación de patente: US 2016/0263530 A1**

La presente invención se refiere a métodos para la fabricación o modificación de membranas de polímeros para el tratamiento del agua utilizando impresión por chorro de tinta (ink-jet printing). Los métodos de la invención proporcionan ventajas sustanciales sobre el estado actual de la técnica, que incluyen, entre otras cosas, suministrar con precisión cantidades precisas de líquidos a las superficies; parámetros de revestimiento que cambian rápidamente; controlando y cambiando rápidamente las composiciones de revestimiento; y membranas según las necesidades del cliente. Las membranas fabricadas o modificadas de acuerdo con estos métodos tienen propiedades antiensuciamiento mejoradas.



**Figura 9. Diagrama del procedimiento de modificación de la membrana**

## Patentes en Chile

---

En el buscador de patentes del sitio web del Instituto Nacional de Propiedad Industrial INAPI ([www.inapi.cl](http://www.inapi.cl)), se encontraron solo 6 patentes sobre los avances en la modificación de membranas de osmosis inversa con materiales biocidas. A continuación, se presenta un ejemplo.

**Título de Patente: Membrana compuesta de capa fina (TFC) para osmosis inversa que comprende un soporte de polisulfona y una poliamida, caracterizada porque dicha membrana posee oligómeros de cobre (Cu-polimpd) auto-ensamblados in situ durante la polimerización interfacial entre una diamina, una sal inorgánica de cobre y un haluro de acilo; método para preparar la membrana y su uso para osmosis inversa.**

**N° de solicitud/publicación de patente: 201202940**

**Fecha de solicitud: 19 de octubre de 2012**

**Solicitante: ABB Research Ltd**

La presente invención se encuentra relacionada con proveer una membrana compuesta de capa fina (TFC) para osmosis inversa que comprende un soporte de polisulfona y una poliamida, en donde dicha membrana posee oligómeros de cobre (Cu-PoliMPD) auto-ensamblados in situ en la capa de poliamida durante la polimerización interfacial, con elevada resistencia a la bio-incrustación, cercano al 100% de efecto bactericida, para aplicaciones en osmosis inversa, además se describe el método de obtención de los oligómeros.

# Referencias

---

A. Ruiz-García, N. Melián-Martel, V. Mena, Fouling characterization of RO membranes after 11 years of operation in a brackish water desalination plant, *Desalination* 430 (2018) 180–185, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.046>.

D.M. Warsinger, S. Chakraborty, E.W. Tow, M.H. Plumlee, C. Bellona, S. Loutatidou, L. Karimi, A.M. Mikelonis, A. Achilli, A. Ghassemi, L.P. Padhye, S.A. Snyder, S. Curcio, C.D. Vecitis, H.A. Arafat, J.H. Lienhard, A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, *Prog. Polym. Sci.* 81 (2018) 209–237, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>.

S.F. Anis, R. Hashaikeh, N. Hilal, Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: a comprehensive review, *Desalination* 452 (2019) 159–195, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.11.006>.



Programa de Mejoramiento Institucional en Recursos  
Hídricos  
Universidad Católica del Norte  
Pabellón E2 / Av. Angamos 0610, Casilla 1280, Antofagasta  
Fono:  
(55) 2651740 / (55) 2355044  
E-Mail:  
[ceitsaza@ucn.cl](mailto:ceitsaza@ucn.cl)  
Página Web:  
[www.ceitsaza.cl](http://www.ceitsaza.cl)

Proyecto de Consolidación de Oficinas de Transferencia  
y Licenciamiento  
Dirección de Innovación y Transferencia Tecnológica  
Universidad Católica del Norte  
E-Mail:  
[Innovacion.vridt@ucn.cl](mailto:Innovacion.vridt@ucn.cl)  
Página Web:  
[ditt.ucn.cl](http://ditt.ucn.cl)



Dirección de Innovación y  
Transferencia Tecnológica