



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y DISEÑO INDUSTRIAL

Grado en Ingeniería

TRABAJO FIN DE GRADO

Recuperación de membranas de ósmosis inversa mediante oxidación y su conversión en membranas de Nanofiltración y Ultrafiltración para su aplicación en la depuración de aguas.

Autor: Pedro Aldea Mas

Tutor:

Almudena Ochoa Mendoza

Madrid, junio 2021









Contenido

Índice de tablas	5
1. INTRODUCCIÓN	10
2. ESTADO DEL ARTE	13
2.1. Ósmosis Inversa	13
2.2. Filtración mediante membranas	14
2.2.1. Ósmosis inversa con membranas de filtración	14
2.2.2. Nanofiltración	15
2.2.3. Ultrafiltración	16
2.3 Propiedades de las membranas	17
2.4. Módulos de membranas de Ósmosis inversa [,]	20
2.5. Materiales para la fabricación de estas membranas	28
2.5.1 Materiales sintéticos de membranas de ósmosis inversa	29
2.5.2. Sinterización de membranas	41
2.6. Aplicaciones de las membranas de ósmosis inversa	45
3. ESTUDIO DE MERCADO DE LAS MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA	54
3.1. Estudio de mercado de las membranas de ósmosis inversa en la depuración de	aguas. 55
4. PROBLEMÁTICA DE LAS MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA AL FINAL DE SU VIDA	4 ÚTIL . 60
4.1. Contexto de las membranas desechadas	60
4.2. Problemática medioambiental	61
4.3. Actuales vías alternativas para estas membranas	62
5.RECUPERACIÓN DE MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA MEDIANTE OXIDACIÓN	71
5.1. Estado del arte	71
5.1.1. Objetivos	74
5.2. Descripción del proceso de reciclado	74
5.2.1. Proceso	75
5.2.2. Caracterización de la membrana reciclada	78
5.2.3. Validación en planta piloto	78
5.3. Filtración a muy baja presión impulsada por gravedad (GDM)	82
5.5. Desventajas y ventajas del proceso	90
5.5.1. Desventajas:	90
5.5.2. Ventajas:	91





6. PROCESO DE DEPURACIÓN DE AGUAS CON MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA REGENERADAS	
REGENERADAS	93
6.1. Descripción del proceso	93
6.2. Viabilidad en términos energéticos y costes	95
6.2.1 Gran escala	97
6.2.2 Pequeña escala	98
6.3. Conclusiones	100
7.Bibliografia	102





Índice de tablas

TABLA 1. PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS DE OI	20
TABLA 2. COMPARATIVA ENTRE DIFERENTES MÓDULOS DE OI [12]	28
Tabla 3. Clasificación de membranas cerámicas según el tipo de poro	13
Tabla 4. Comparativa de diferentes materiales inorgánicos en el tratamiento de aguas [25] 3	4
TABLA 5. COMPARATIVA ENTRE LAS PRINCIPALES MEMBRANAS DE NATURALEZA POLIMÉRICA4	Ю
Tabla 6. Comparativa entre materiales inorgánicos y poliméricos para OI4	1
TABLA 7. PRINCIPALES EMPRESAS CON PLANTAS PARA TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS EN ESPAÑA	57
Tabla 8. Ventajas y desventajas del vertido de residuos	53
Tabla 9. Materiales de una membrana de OI	9
Tabla 10. Vías de reciclaje y reutilización de las membranas de OI	'3
TABLA 11. PARÁMETROS DE EXPOSICIÓN DE LAS MEMBRANAS	'7
Tabla 12. Dosis de cloro libre para obtener características de NF en las membranas recicladas . 7	'9
Tabla 13. Permeabilidad de las membranas transformadas en el tratamiento de agua desionizada	1
MEDIANTE GDM8	35
Tabla 14. Calidad del agua tratada9	0
Tabla 15. Cálculo del flujo de permeado para una membrana de UF reciclada en función de la	
ALTURA DEL SISTEMA9)5
Tabla 16. Coste de las membranas recicladas9	17
TABLA 17. COMPARATIVA MEMBRANAS RECICIADAS-COMERCIALES	99









RESUMEN

En este proyecto se realiza un estudio del estado del arte de la tecnología de membranas por ósmosis inversa, de los actuales proyectos y tecnologías para, mediante la oxidación de sus componentes dar lugar a membranas con un menor grado de filtración (Nanofiltración y Ultrafiltración). Posteriormente se realiza un estudio de mercado con foco en las tecnologías patentadas en España en referencia a esta solución (ya que son pioneras en estas geografías), con origen en el proyecto LIFE TRANSFOMEM del que deriva el estudio de estas tecnologías. Finalmente, un análisis numérico de la viabilidad de este proceso para su aplicación en la depuración de aguas, con la comprobación de los parámetros numéricos necesarios que técnicamente lo validan como una solución rentable.

ABSTRACT

This project studies the state of the art of reverse osmosis membrane technology, current projects, and technologies, through the oxidation of its components, resulting in membranes with a lower degree of filtration (nanofiltration and ultrafiltration). Subsequently, a market study is carried out with a focus on the technologies patented in Spain in reference to this solution (as they are pioneers in these geography), with origin in LIFE TRANSFOMEM project from which the study of these technologies derives. Finally, a numerical analysis of the viability of this process for its application in water treatment, with the verification of the necessary numerical parameters that technically validate it as a profitable solution.

OBJETIVOS

- Realizar un estudio teórico de la tecnología de filtración por ósmosis inversa.
- Realizar un estudio teórico de la tecnología de recuperación de membranas de ósmosis inversa establecida en la patente P201630931 para la conversión de las membranas en otra de menor grado de filtración.
- Estudio de mercado para demostrar la viabilidad económica de la implementación de esta tecnología enfocado en la depuración de aguas.
- Análisis numérico para demostrar la viabilidad económica/energética de esta solución en la depuración de aguas.













1. INTRODUCCIÓN

El consumo y la producción mundial, motores de la economía global, se basan en el aprovechamiento de los recursos naturales en un modelo que sigue provocando impactos destructivos en el planeta. Garantizar un uso más sostenible de los limitados recursos y reducir la generación global de residuos, especialmente en la industria del agua, es una necesidad para poder alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible 6 y 12 de la ONU, relativos a garantizar el acceso al agua y al saneamiento para todos y asegurar unos patrones de consumo y producción sostenibles, respectivamente.

Avanzar hacia un sistema más circular es clave para una transformación sostenible de la economía. Sólo la Unión Europea produce más de 2.500 millones de toneladas de residuos cada año, siendo España el país que más residuos deposita en los vertederos. Los esfuerzos y las políticas se dirigen a promover un enfoque más sostenible de la gestión de residuos. Sin embargo, hay algunos procesos en los que actualmente no existen alternativas generalizadas para el reciclaje de los componentes, como es el caso de las membranas de ósmosis inversa (OI). Las membranas de ósmosis inversa se utilizan principalmente en las plantas de desalinización para obtener agua dulce a partir del agua de mar y, debido a su limitada vida útil, la masa de membranas desechadas a nivel mundial es inmensa. Poder dar una segunda vida a estas membranas tendría un impacto significativo para avanzar hacia una economía más sostenible.





Como se puede ver en la siguiente figura la capacidad de desalinización mundial está en constante crecimiento, hacia un futuro en el que cada vez se necesita en mayor medida el recurso hídrico de los mares u otras fuentes. Esto provoca que cada vez sea mayor el número de deshechos generados por esta industria.

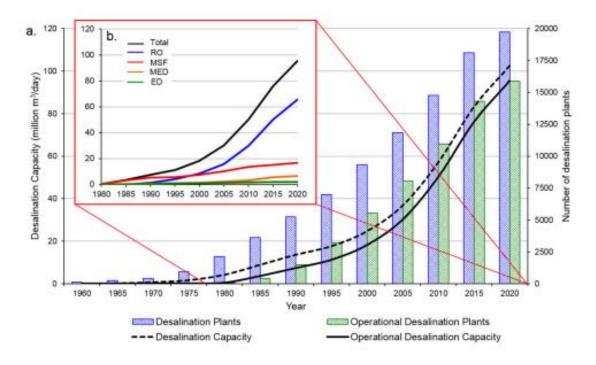


Figura 1. Tendencias de la desalinización mundial por (a) número y capacidad de las instalaciones de desalinización totales y operativas y (b) capacidad operativa por tecnología de desalinización [1]

Las plantas desalinizadoras utilizan miles de membranas de ósmosis inversa que deben ser sustituidas cada 5-10 años. La producción actual de agua desalinizada por ósmosis inversa asciende a 65,5 millones de m³ /día, lo que representa el 69% del volumen total de agua desalinizada producida y crece más rápidamente que cualquier otra alternativa. El aumento de la demanda de agua y la disminución de las reservas de agua están agravando la escasez de agua en la mayoría de las regiones del mundo, lo que también impulsa el crecimiento de la capacidad mundial de desalinización.

De las diferentes alternativas de fin de vida, la conversión de la membrana de ósmosis inversa en una membrana de menor grado de filtración es una de las más prometedoras, ya que es relativamente sencillo convertir la membrana densa de ósmosis inversa en un material poroso mediante la degradación de la capa de poliamida [2]. También supone la valorización de un residuo industrial y una forma ecológica de ampliar el ciclo de vida del producto, al tiempo que proporciona una solución al problema de los residuos de las membranas de ósmosis inversa.





El presente trabajo se basa en las investigaciones realizadas por *iMdea agua* como entidad coordinadora y *Sadyt y Valoriza agua* como entidades asociadas bajo el proyecto LIFE TRASNFOMEM de la unión europea. El objetivo de éste es incrementar la sostenibilidad de los sistemas de tratamiento de aguas mediante membranas reduciendo el impacto ambiental asociado a esta tecnología. Este problema se aborda mediante el reciclaje de los módulos de ósmosis inversa de desalación que han llegado al final de su vida útil para dotarlos de una segunda vida en aplicaciones como el tratamiento de agua salobre, pretratamiento en plantas de ósmosis inversa o tratamientos terciarios.

El proyecto LIFE TRANSFOMEM tiene como principales objetivos: el desarrollo de una tecnología sostenible para el reciclado de las membranas, demostrar la viabilidad técnica de este sistema, desarrollar una tecnología compacta para el tratamiento de aguas en núcleos urbanos y el incremento de la conciencia social frente al reciclaje y la reutilización de recursos





2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Ósmosis Inversa

La ósmosis inversa (OI) es un proceso químico impulsado por presión, a través del cual se puede revertir la dirección natural de un proceso osmótico, siendo este el fenómeno en el cual las concentraciones de dos disoluciones en contacto, a través de una pared semipermeable se igualan mediante el paso de solutos de la parte más concentrada (bajo potencial hídrico) a la menos concentrada (alto potencial hídrico), consiguiendo un medio isotónico [3].

Como se esquematiza en la siguiente imagen, el proceso natural cuando dos disoluciones de diferente concentración se ponen en contacto es alcanzar el equilibrio en todas sus propiedades, siendo la tonicidad una de ellas.

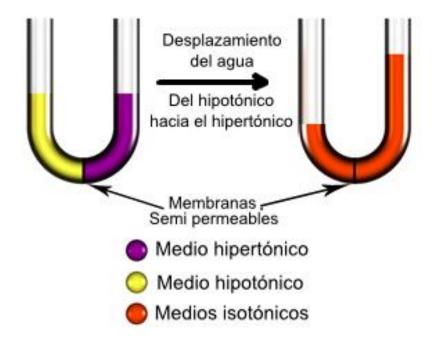


Figura 2. Esquema de un proceso osmótico natural

La ósmosis inversa utiliza la fuerza de la presión, para poder vencer la presión osmótica (propiedad coligativa producida por la diferencia de potencial químico en dos disoluciones). Esta tecnología permite crear medios filtrantes que, dependiendo de la naturaleza de la pared semipermeable o porosa, formada por la membrana, permitirá la obtención de efluentes libres de determinados compuestos.





2.2. Filtración mediante membranas

Se puede definir una membrana como una barrera que selectivamente permite el paso de ciertos elementos, reteniendo el resto aguas arriba de la misma. De esta manera igualmente que se tiene un flujo limpio de determinadas sustancias, se genera por otra parte una corriente de rechazo. En esta sección se expone una explicación de los métodos de filtración mediante las membranas que son objeto de estudio para este proyecto. Dependiendo de las propiedades de las diferentes especies a separar en el alimento (corriente de entrada o alimentación) del proceso, existen diferentes tecnologías que, mediante el uso de membranas de diferentes características, dan lugar a estas separaciones (Microfiltración, diálisis, separación de gases, electrodiálisis, membranas líquidas).

2.2.1. Ósmosis inversa con membranas de filtración

La ósmosis inversa es habitualmente utilizada en el tratamiento de aguas en la actualidad. Los filtros de ósmosis inversa tienen un tamaño de poro de aproximadamente 1 nm.

Este proceso, de la misma manera que otros utilizados comúnmente en el tratamiento de aguas, como la nanofiltración, está controlado por difusión. El agua que pasa por un filtro de ósmosis inversa es esencialmente agua pura, ya que estos filtros eliminan las moléculas orgánicas, los virus, minerales y los iones monovalentes, lo que la hace adecuada para los procesos de desalinización del agua. Por lo que se podría concretar que la filtración por membranas de ósmosis inversa es un proceso permeable para el agua e impermeable para las sales y otros compuestos orgánicos, siendo el método de filtración más estricto, utilizado habitualmente para la eliminación de contaminantes en el agua.

Desde la década de 1850 se conoce la capacidad de las membranas para separar solutos de pequeño tamaño del agua, la primera patente en este campo data de 1931 con un método para la desalinización del agua [4].

Reid y Breton demostraron en 1959 que las películas de acetato de celulosa eran válidas para las separaciones requeridas en este proceso [5]. Más tarde, en 1971 tendría lugar el descubrimiento que convirtió la ósmosis inversa en un proceso practico y escalable, este fue el desarrollo de la membrana anisotrópica de acetato de celulosa de Loeb-Sourirajan. Esta membrana tenía 10 veces el flujo de la mejor membrana de Reid y Breton y rechazos equivalentes [6].





Actualmente las tecnologías de ósmosis inversa no solo presentan avances en los materiales que las conforman, sino también en la mejora de procesos y la configuración de estas membranas y los módulos que las contienen.

Muchos de los presentes estudios se centran en poder eliminar ciertos problemas, como puede ser el ensuciamiento de las membranas y de esta manera alargar su vida útil mejorando su productividad. Este ensuciamiento afecta gravemente a los parámetros más importantes de las membranas como son la permeabilidad o la perdida de carga.

Como se presenta en la siguiente imagen, el proceso de OI, sigue la dirección contraria al equilibrio natural de dos disoluciones en contacto, mediante la acción de la presión, generando de esta manera una corriente de permeado hacia la zona de menor presión.

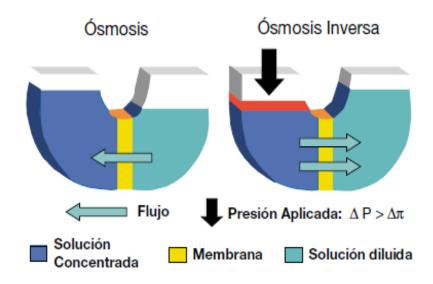


Figura 3. Esquematización del proceso de ósmosis inversa a través de una membrana porosa [7]

2.2.2. Nanofiltración

Las membranas de nanofiltración (NF) consisten en filtros con un tamaño de poro de aproximadamente 1-10 nm. La nanofiltración elimina la mayoría de las moléculas orgánicas, casi todos los virus, la mayor parte de la materia orgánica natural y una serie de sales. La nanofiltración elimina los iones divalentes, que endurecen el agua, por lo que la nanofiltración se utiliza a menudo para ablandar el agua dura.

El concepto y el funcionamiento de la nanofiltración presenta muchas semejanzas con el de la ósmosis inversa. El principal punto diferencial es el grado de eliminación de los iones monovalentes. Las membranas de ósmosis inversa llegan a eliminar hasta un 98%-99% de los





iones monovalentes, mientras que las membranas de nanofiltración presentan habitualmente un rechazo de entre el 50% y el 90% de estos iones. Los filtros de NF tuvieron su primera aplicación para el ablandamiento de agua, ya que estos retienen los iones divalentes hidratados y permiten el paso de los iones monovalentes hidratados más pequeños. En la depuración de aguas la nanofiltración junto con otros procesos, habitualmente desempeñan un importante papel en el pretratamiento del efluente previo a la etapa de ósmosis inversa.

2.2.3. Ultrafiltración

Los sistemas de ultrafiltración (UF) se basan en membranas con un tamaño de poro de 10 nm que pueden separar los sólidos en suspensión y los solutos de alto peso molecular, mientras dejan pasar el agua y los solutos de bajo peso molecular.

Los sistemas de ultrafiltración se utilizan en ciertas ocasiones como pretratamiento para la ósmosis inversa reduciendo el ensuciamiento de la membrana de OI, la frecuencia de limpieza y los costes de mantenimiento. Desde sus inicios, la ultrafiltración ha sido muy prometedora en un gran número de procesos de separación industrial en sectores como la industria farmacéutica, alimentaria y el tratamiento de aguas industriales. A medida que esta tecnología ha ido evolucionando, también se ha ampliado su uso a otras aplicaciones e industrias.

A la hora de diseñar un proceso de filtración es necesario tener en cuenta la capacidad de separación de cada tipo de membranas que vayamos a usar en referencia al efluente que se necesita y al alimento que entra en el proceso. De esta manera, en la siguiente figura se muestra la capacidad de filtración de cada tipo de membrana detallada anteriormente para compuestos comúnmente encontrados aguas arriba del proceso.





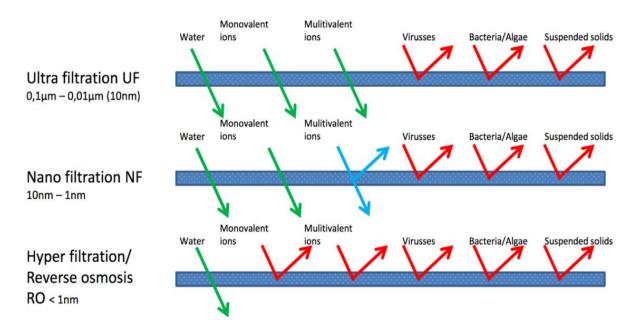


Figura 4. Capacidad de filtración de las membranas de OI, NF y UF

El objetivo de este proyecto es demostrar la viabilidad de la conversión de membranas de ósmosis inversa que han llegado al final de su vida útil en membranas con menor grado de filtración y su posterior uso en la depuración de aguas. A partir de ahora se tendrán en cuenta, como foco principal para el estudio teórico, las membranas de OI, ya que estas serán la materia prima para la generación de las membranas de NF y UF regeneradas.

2.3 Propiedades de las membranas

Las propiedades de separación en las membranas de ósmosis inversa no dependen únicamente del tamaño de partícula y la porosidad de la membrana, ya que muchas veces apenas hay diferencia en el tamaño de las moléculas del agua y los iones inorgánicos.

El conjunto de separaciones que se producen al atravesar el agua la membrana es dependiente de las especificaciones técnicas que presente esta, ya que, en función de los parámetros de operación de las membranas, será óptima para unos u otras aplicaciones.

Según las propiedades del soluto o compuesto contenido en el alimento (tamaño, presión de vapor, afinidad, carga o naturaleza química), se distinguen diferentes tecnologías de separación mediante membranas (UF, NF, OI, Diálisis, Microfiltración, Separación de gases)





En las aplicaciones mencionadas anteriormente, son necesarios ciertos parámetros técnicos de operación para su correcto funcionamiento, ya que el funcionamiento de estas membranas se basa en la aplicación de presión desde el lado del alimento, para que esté al atravesar la capa filtrante deje retenidos en esta todos los componentes que estaban presentes aguas arriba de la membrana.

El proceso de la ósmosis inversa está basado en un modelo que une la difusión con la solubilidad de las moléculas a través de esta membrana. Esto se traduce en una disolución del agua en la capa superficial de la membrana, con una posterior difusión a través de esta [8].

En los procesos de OI, es de alta importancia determinar <u>el flujo de permeado</u> (m_p) [kg/h] de los módulos, ya que este será unos grandes indicadores de la productividad de la planta.

Ecuación 1. Flujo másico de en una membrana de OI

$$m_p = kA \cdot (\Delta P - \Delta \pi)$$

Siendo k el coeficiente de transferencia de masa [kg/(m² h Pa)], A el área superficial de la membrana [m²], ΔP la presión aplicada aguas arriba del medio separador [Pa] y $\Delta \pi$ la presión osmótica a vencer para revertir el proceso de ósmosis natural.

Ecuación 2. Presión osmótica en la OI

$$\Delta_{\Pi} = MRT$$

Siendo M, R y T, la concentración molar [mol/m³], la constante universal de los gases [Pa m³/(mol K)] y la temperatura del proceso [K] respectivamente.

Para obtener el flujo óptimo en este proceso (siendo el de la OI de entre 5-40 [kg/(m² h)], en función del área de membrana utilizada) es necesario determinar una <u>presión de trabajo o</u> <u>presión transmembrana</u>, que se define como la presión media entre al alimento (fluido de





entrada) y el retenido (Fluido rechazado por la membrana) menos la presión del permeado (Corriente de fluido que traspasa la membrana).

La presión de trabajo necesaria en la OI se encuentra entre 15-40 bar, para vencer los procesos osmóticos que son naturales entre dos disoluciones de diferente concentración y obtener el flujo de permeado necesario para que el proceso sea rentable.

Ecuación 3. Presión de trabajo

$$P_t = \frac{P_a + P_r}{2} - P_p$$

<u>La permeabilidad de una membrana [m/(s² bar)]</u> es la propiedad que permite el paso determinado de una serie de partículas, rechazando otras. Este fenómeno esta descrito por la siguiente ecuación. En la que F_w es el flujo de permeado y P_t la presión descrita en la Ecuación 3.

Ecuación 4. Permeabilidad de la membrana

$$K = \frac{F_w}{P_t}$$

<u>La retención</u>, es el porcentaje de soluto que es rechazado por la membrana, el valor de esta propiedad determinará su efectividad para diferentes procesos o para el tratamiento de diferentes aguas.

Ecuación 5. Retención de la membrana

$$Re = \frac{X_F X_P}{X_F} \times 100$$

Siendo $X_F \ X_P \$ la concentración del soluto determinado en la alimentación y en el permeado respectivamente en fracción másica, pudiendo esta ecuación expresarse también en kg/m³. Este parámetro es un indicador directo de la calidad final del agua a la salida y con él se puede determinar la efectividad y rendimiento de la membrana.





Otra de las propiedades consideradas como fundamentales en el correcto funcionamiento de este proceso es el *tamaño del poro*, siendo esta propiedad la principal barrera diferenciadora entre los distintos tipos de filtración por membranas descritos en la sección 2.2.

Todos estos parámetros son de gran importancia para el correcto funcionamiento de la planta de OI y de cada uno de los módulos en esta. Estos, vendrán definidos por las características de fabricación y los materiales que conforman las membranas [9].

A modo de resumen se exponen en la siguiente tabla las variables fundamentales a controlar de una membrana de OI.

Tabla 1. Propiedades de las membranas de OI

Propiedad	Unidades	Definición	
Flujo de permeado	kg/h	Cantidad de masa que atraviesa la membrana por unidad de tiempo, es un gran indicador de la productividad de una planta de tratamiento de aguas	
Presión osmótica	bar	Presión necesaria para vencer los procesos de ósmosis natural	
Presión transmembrana	bar	Presión necesaria aguas arriba de la membrana para vencer la fuerza de la presión osmótica y conseguir un flujo óptimo de permeado	
Permeabilidad de la membrana	m/(s² bar)]	Propiedad que permite el paso de ciertas partículas, rechazando otras	
Retención	%	Propiedad que representa el porcentaje de soluto rechazado por la membrana	

2.4. Módulos de membranas de Ósmosis inversa

A la hora de diseñar o elegir un tipo determinado de membrana para un proceso, es de gran importancia destacar varios factores que afectarán directamente a la eficiencia de este. Uno de





estos factores es el módulo en el que se encuentra enclaustrada la membrana, ya que este determinará en gran medida las condiciones del proceso como la presión de operación y la entrada de alimento. Existen diferentes tipos de módulos de membranas, siendo la espiral el tipo más común.

La clasificación de las membranas de filtración puede ser desde **un punto de vista estructural**, ofreciendo información directamente relacionada con el campo de aplicación de estas membranas, que vendrá determinado por su propia estructura.

Dentro de esta clasificación, se diferencian las siguientes subdivisiones [10,11]:

- Escala macroscópica, basada en la configuración del módulo de la membrana:
 - ▶ Placas planas: Es la más sencilla, consiste en planos con el material filtrante, a través de los cuales se hará fluir el agua, rechazando el paso de las impurezas. Se utilizan habitualmente para aplicaciones en las que se quiere separar sólidos suspendidos, diferentes a instalaciones de purificación de aguas. Las placas se disponen apiladas dentro de un marco, que conforma el módulo filtrante. Entre estas placas hay espaciadores que se utilizan para evitar que las membranas se peguen entre ellas y de esta manera crear canales abiertos para que fluya el agua de alimentación y de producto. Son fáciles de limpiar, esto hace que sea frecuente el uso de estas membranas en aplicaciones cuyo alimento tiene alto contenido en sólidos. Con esta configuración, es posible llevar a cabo una limpieza in situ, pero no ofrece la mejor eliminación de contaminantes. La manera más efectiva para realizar una correcta limpieza de las membranas es retirar las placas y realizar un lavado de cada una de estas por separado.

En la imagen adjunta se puede obtener una clara visión de las diferentes partes que conforman este módulo y claramente se diferencian las diferentes placas que conforman el total del medio filtrante.





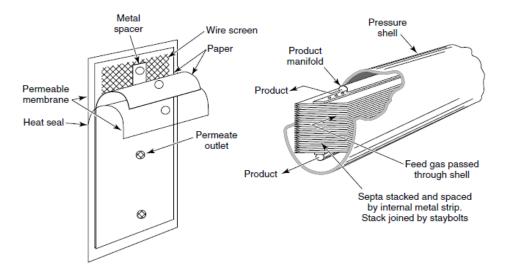


Figura 5. Esquema de despiece de un módulo de placas planas para membranas de ósmosis inversa.

Los módulos de láminas planas se utilizan habitualmente en procesos a pequeña escala, ya que en comparativa con otras configuraciones estructurales el precio de estas es más elevado, por lo tanto, su uso está impulsado para aplicaciones que requieren indispensablemente las capacidades de limpieza que presenta.

Fibra hueca: Las membranas de fibra hueca, independientemente de su disposición modular final están formadas por membranas en forma de finos tubos o fibras. Estos módulos destacan por ser más compactos ofreciendo de esta manera mayores superficies de filtración, por otro lado, las membranas con esta disposición estructural tienen un menor flujo de permeado. Habitualmente, estas fibras, están formadas por una estructura micro porosa con una capa selectiva en la superficie exterior o interior. Para estos módulos, se debe agrupar una gran cantidad de fibras, dando lugar a que módulos con esta configuración con una superficie de unos pocos metros cuadrados, necesite varios kilómetros de fibras. Los estándares de calidad en la fabricación son muy altos ya que los módulos no pueden contener fibras rotas.

En la siguiente imagen se presenta un despiece de las fibras huecas para diferentes tipos de filtración, ya que el tamaño de estas determinará la capacidad de tratar el efluente de cada una de ellas.





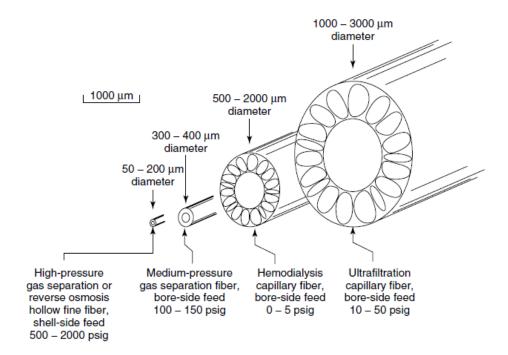


Figura 6 Tipos de fibras huecas para filtración.

Los módulos de fibra hueca pueden presentar dos disposiciones diferentes; alimentación lateral, usado en sistemas de ósmosis inversa. En esta geometría, un conjunto de fibras está contenido en un recipiente a presión, la alimentación se realiza desde el lado de la carcasa, haciendo pasar el permeado a través de las fibras y salir por sus extremos, este sistema permite grandes superficies de filtrado con un menor coste asociado.





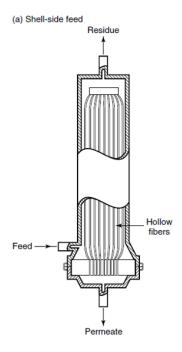


Figura 7. Módulo de fibras huecas con alimentación lateral

En cuanto a la segunda disposición de este tipo de módulos, el fluido de alimentación circula a través del interior de las fibras, de esta manera, se minimiza la caída de presión. En módulos de filtración con esta estructura, es de vital importancia garantizar que todas las fibras tengan idénticos diámetros y permeabilidades similares. Pequeñas variaciones en estas propiedades pueden tener grandes repercusiones en el rendimiento del módulo.

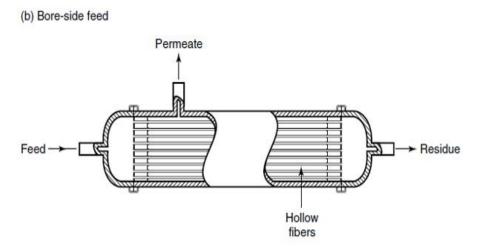


Figura 8. Módulo de fibras huecas con circulación a través del interior de las fibras

> **Tubulares**: Los módulos con geometría tubular están actualmente enfocados a su uso en ultrafiltración (UF), ya que presentan una mayor hidrodinámica del fluido, lo





que resulta en un menor ensuciamiento de la membrana. Estas suelen tener un soporte de papel poroso o fibra de vidrio, que contiene las membranas en su interior. En los sistemas más comunes con esta configuración, se agrupan un gran número de tubos en serie, que derivan el permeado hacia un cabezal común de recogida.

En la siguiente imagen se puede apreciar la vista esquemática de un sistema de UF con disposición tubular, en el que 30 tubos están conectados en serie compartiendo un mismo cabezal de salida ("Permeate manifold").

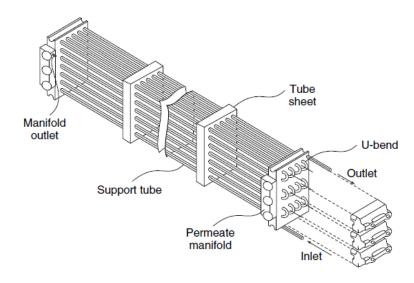


Figura 9. Vista esquemática de un sistema tubular de ultrafiltración con 30 tubos colocados en serie

➤ Módulos de arrollamiento en espiral: Los módulos de arrollamiento en espiral, están formados por una capa de membranas con espaciadores encargados de que las membranas no se peguen entre ellas y una membrana enrollada, rodeando un tubo central con perforaciones. Este módulo se inserta en un recipiente cilíndrico a presión que es atravesado axialmente por la alimentación a través de las capas de membrana. Una parte de la alimentación penetra en la envoltura de la membrana, donde se mueve en espiral hacia el centro y sale a través del tubo de recogida. Los módulos a escala industrial contienen varias envolturas de membrana, cada una con un área de 1-2 m², envueltas alrededor del tubo central de recogida.

En la siguiente imagen se muestra el despiece de un módulo con configuración de arrollamiento en espiral, en el que se distinguen las diferentes capas de membrana y las direcciones de entrada y salida del fluido.





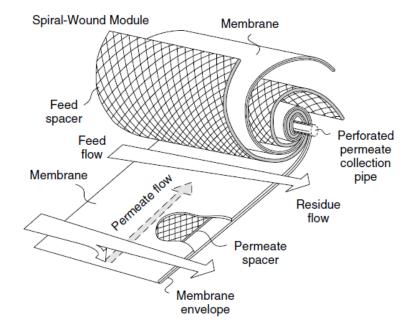


Figura 10. Esquema de despiece de una membrana con configuración de arrollamiento en espiral.

- Escala microscópica, se realiza una distinción en función de la morfología del material:
 - Simétricas: Las membranas simétricas, tienen una estructura uniforme en todas las direcciones del espacio por lo que tienen propiedades isotrópicas.
 - Asimétricas: Estas se caracterizan por estar formadas por dos capas diferentes, la capa activa en la parte superior, encargada de las funciones de separación y permeabilidad. Esta está soportada por la siguiente capa, con una resistencia a la transferencia de materia mucho menor a la que presenta la capa activa, su función es proporcionar la resistencia mecánica al conjunto. Las estructuras asimétricas, permiten a partir de ellas obtener otro tipo de membras. Por otra parte, al estar las capas conformadas por diferentes materiales, estas pueden ser tratadas de manera aislada para optimizar el funcionamiento del conjunto.





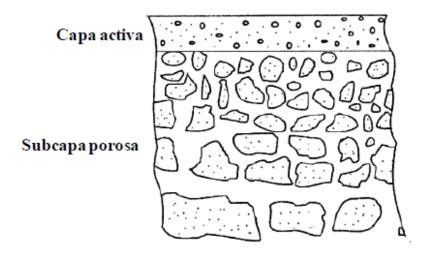


Figura 11. Representación esquemática de la sección de una membrana con estructura asimétrica

De esta manera mediante la aplicación de diversos tratamientos a la capa superior o activa, se podrá, a partir de membranas de OI que ha llegado al final de su vida útil obtener módulos de filtración con capacidad similares a las de NF y UF dependiendo del tiempo de exposición a diferentes agentes que posteriormente se detallaran en la sección 5 de este proyecto.





Tabla 2. Comparativa entre diferentes módulos de OI [12]

COMPARATIVA ENTRE DIFERENTES MÓDULOS					
	Configuración en espiral	Configuración tubular	Placas planas	Fibras huecas grandes	Fibras huecas estrechas
Densidad de área [m2/m3]	ALTO	BAJO	MEDIO	MEDIO	MUY ALTO
Tendencia al ensuciamiento	MEDIA	BAJA	ALTA	BAJA	MUY ALTA
Facilidad de limpieza del módulo	ALTA	ALTA	ALTA	BAJA	NO ES POSIBLE
Capacidad para conservar el módulo en el cambio de la membrana	NO	DEPENDE DEL FABRICANTE	SÍ	NO	NO

2.5. Materiales para la fabricación de estas membranas

Existen una gran cantidad de materiales para la fabricación de membranas de ósmosis inversa, pudiendo distinguirse una principal división en estos entre materiales orgánicos (poliméricos) e inorgánicos (metales, cerámicos o vidrio).

En función de las características del proceso de aplicación y de las distintas propiedades de los materiales se utilizarán en unos u otros de estos mismos, dependiendo de las diferentes resistencias mecánicas, tamaño de poro, ensuciamiento o diferentes necesidades de permeabilidad del fluido. Las propiedades de la membrana estarán altamente condicionadas por el material elegido para sintetizarla y de la misma manera la naturaleza de esta síntesis.

La primera clasificación de los tipos de materiales empleados para la fabricación de membranas de ósmosis inversa es la siguiente [13]:

• Materiales Naturales: Presentan estructuras muy complejas y se encuentran en los organismos vivos ocupando un papel importante en actuales avances relacionados con la biotecnología en el campo de la medicina. En contraposición a la importancia de estas membranas en ciertos campos, las aplicaciones industriales de estas son prácticamente inexistentes. En este grupo se destacan las membranas que rodean a las células en los seres vivos y por diferencia de concentración permiten el intercambio de nutrientes entre ambos medios [14]. Esta membrana natural, es vital para el metabolismo celular en los seres vivos.





Dentro de este campo se puede encontrar también, membranas para filtración formadas por algodón. Desde la implementación de los materiales poliméricos en este campo, el uso de este tipo de membranas ha disminuido mucho. Entre las aplicaciones de este material para medios filtrantes, se destaca el papel filtrante de algodón, para separar partículas sólidas de un líquido, la tela filtrante de algodón, principalmente utilizada como colector de polvo. Este material tiene una gran resistencia frente a la rotura con una gran vida útil, unido a esto, el algodón es un material con muy bajo coste asociado.

• Materiales Sintéticos: Son ampliamente utilizados en el ámbito industrial, con diversas aplicaciones. En este campo se encuentran los más desarrollados y los que son objeto de estudio de este trabajo, por lo que se desarrollarán a continuación.

2.5.1 Materiales sintéticos de membranas de ósmosis inversa

Estos materiales componen el total de los materiales utilizados en la filtración por OI y son los principales determinantes del rendimiento de este proceso. Actualmente el mercado está dominado por los materiales poliméricos debido a las propiedades que ofrecen y a su facilidad para la fabricación, pudiendo obtener estructuras homogéneas fácilmente modificables con la adición de diferentes reactivos, modificando las propiedades de permeabilidad, rechazo y flujo de estas [15].

Por otra parte, la investigación, también se centra en el estudio de materiales inorgánicos con oportunidad para ofrecer una mejora a problemas presentes en la actualidad como son el ensuciamiento o la perdida de rendimiento de los módulos y su operación en procesos con condiciones extremas de temperatura o exposición a agentes químicos.

2.5.1.1Membranas Inorgánicas:

Estas pueden subdividirse en membranas metálicas, cerámicas, zeolíticas y de vidrio. Destacan por sus propiedades fisicoquímicas, como su resistencia a altas presiones, estabilidad frente a cambios en la temperatura, estabilidad química y resistencia a la degradación microbiológica.

Por otra parte, hay ciertas cualidades que limitan su elección para ciertas aplicaciones industriales, como la relación de superficie por volumen (m²/m³) y su coste de fabricación, teniendo en cuenta su fragilidad.





 Membranas de vidrio: Los vidrios con características porosas presentan entre sus principales ventajas una gran estabilidad frente a efectos térmicos y fotoquímicos. Entre los principales materiales que se utilizan en este campo destacan los formados a partir de borosilicato alcalino [16].

Los procesos de separación actuales mediante membranas de vidrio están dirigidos a la separación de gases con características químicas agresivas como puede ser el cloro gaseoso (Cl₂). Actualmente, estos procesos de separación son energética e instrumentalmente costosos. Las membranas de vidrio presentan una alternativa viable para este proceso mostrando mejores rendimientos y estabilidad frente a las técnicas de separación actuales.

En referencia al tratamiento de aguas destacan las membranas de fibra de vidrio hueca formadas a partir de Na₂O-SiO₂-B₂O₃, con diámetros externos que varían entre 20-200 μm. Los resultados obtenidos en el tratamiento de agua salada muestran valores de rechazo hasta un 88%, siendo este menor que el obtenido por las técnicas actuales de desalación por OI (>99%), recalcando una vez más las ventajas de las membranas poliméricas frente a las inorgánicas de vidrio. La ventaja principal de ese método frente al presente actualmente es la capacidad de soportar presiones más altas (hasta 200 bar) [17].

 Membranas metálicas: Las membranas metálicas tienen su aplicación en la separación de gases (habitualmente en la separación de hidrogeno) ya que para esta aplicación presentan mejores selectividades que las poliméricas. El mecanismo por el que se rige el permeado en estas membranas es diferente a los poliméricos siendo en los metales mucho más lento.

Otro problema asociado a este tipo de membranas es el alto coste de fabricación ya que habitualmente son los metales preciosos los que presentan mejores características en cuanto a selectividad y permeado.

Recientes estudios en este campo se enfocan en el desarrollo de membranas con una capa activa ultrafina formada por el metal Paladio (habitualmente utilizado en estas membranas) situada sobre una membrana convencional para la separación de gases. De esta manera se obtiene selectividades muy superiores que mediante el uso de la





membrana polimérica por separado. En la siguiente figura se muestra un corte transversal de una membrana metálica con las características descritas.

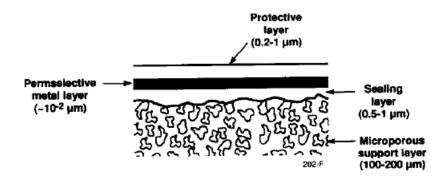


Figura 12. Capas de una membrana metálica

Actualmente estas tecnologías tienen su aplicación en procesos muy concretos donde la calidad del flujo necesario o las condiciones de trabajos suponen una necesidad que permite sobrepasar los costes asociados a la fabricación de estas membranas [18].

• Membranas cerámicas:

Los materiales inorgánicos cerámicos para la fabricación de membranas han adoptado mayor atención recientemente gracias a su resistencia química y térmica. La capacidad de reutilización de las membranas inorgánicas dota a estas de un valor añadido en ciertas aplicaciones con gran ensuciamiento.

Los materiales cerámicos como el dióxido de titanio TiO₂ han sido objeto de estudio debido a su versatilidad en un amplio número de aplicaciones con aguas subterráneas y residuales. Este material ofrece paralelamente a la función propia de separación de la membrana, la capacidad de descomposición por vía catalítica (aumentando la velocidad de la rección química de descomposición, mediante la separación de cargas foto-inducidas en la superficie del óxido) de especies orgánicas. Este material tiene un bajo precio en el mercado debido a su alta disponibilidad [19].

➤ <u>Membranas cerámicas porosas:</u> entre las que se destacan óxidos de Aluminio, Titanio, Zinc y Circonio (AlO₃, TiO₂, ZrO₂, ZnO, y SiO₂,) o compuestos formados por varios materiales que unen las propiedades de ambos entre los que se pueden





encontrar los formados por mezclas de óxidos de Silicio y Titanio, Titanio y Circonio y Aluminio y Silicio (TiO₂-SiO₂, TiO₂-ZrO₂, and Al₂O₃-SiC). También son objeto de estudio reciente otros compuestos basados en nanopartículas como las Zeolitas, Óxidos de Titanio y Plata y óxidos de Cerio y Zinc. La fabricación de membranas con estos compuestos lleva asociado un alto coste de producción, por lo que el uso de estas es exclusivo en aplicaciones donde no es viable el uso de membranas poliméricas, como por ejemplo los procesos que presentan altas temperaturas, el alimento es radioactivo o altamente reactivo con ciertos materiales.

Habitualmente las membranas de naturaleza cerámica están compuestas por una capa activa microporosa y una capa que presta al conjunto el soporte mecánico necesario (macroporosa), separadas por una capa intermedia (50-500nm) que proporciona la selectividad y eficacia de la separación, como se aprecia en la siguiente imagen.

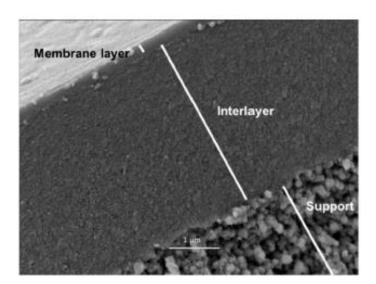


Figura 13. Capas que conforman una membrana cerámica

Dependiendo del tamaño de poro de estas membranas, se puede hacer una clasificación en 3 tipos, con diferentes ventajas y desventajas [20].





Tabla 3. Clasificación de membranas cerámicas según el tipo de poro

Tipo de poro	Tamaño de poro [nm]	Aplicaciones	Ventajas/Desventaja s
Microporosas	<2	Separación de gases + NF	Bajo diámetro de poro con uso potencial en separación por tamiz molecular
Mesoporosas	2-50	NF + UF +Separación de gases	Alta permeabilidad y baja selectividad
Macroporosas	>50	UF	Alta permeabilidad, soporte en la síntesis de membranas compuestas

El uso de membranas cerámicas recientemente ha llamado la atención de los investigadores gracias a su robustez, para procesos de destilación por membrana o pervaporación (proceso de separación mediante membranas aplicado a mezclas de líquidos miscibles) e incluso para su uso en ósmosis inversa [21].

Membranas zeolíticas: En cuanto a las membranas formadas por Zeolita, resultados numéricos han demostrado una efectividad de rechazo para iones del 100%, con un tamaño de poro de 0.4nm, siendo este menos que el de los iones en cuestión. Aunque experimentalmente, los resultados obtenidos diferían de los cálculos, obteniendo rechazos de 77% en sales (porcentaje muy bajos para su uso en OI) [22]. Sin embargo, es necesario un mayor número de estudios en este campo para aumentar las capacidades de rechazo de este tipo de materiales.

Durante la última década, este tipo de membranas ha destacado por mostrar grandes avances en investigación y desarrollo, pero actualmente siguen sin ser un rival para las de naturaleza polimérica. Factores, como el espesor de la capa de membrana, que actualmente es hasta tres veces mayor en las cerámicas comparado con las utilizadas para OI de base polimérica. Esto se traduce en una resistencia al flujo de permeado mucho más elevada, con la consecuente menor producción y necesidad de una superficie mayor (hasta 50 veces superior en las cerámicas).





En cuanto a los valores de rechazo orgánico por parte de las membranas de naturaleza cerámica, el ensuciamiento provocado por este puede llegar a causar pérdidas de hasta el 25% en el flujo permeado tras 120 minutos de funcionamiento (independientemente de esto, es posible la recuperación de los valores iniciales tras un lavado) [23].

En este campo se destaca también la aplicación de las membranas de naturaleza inorgánica en el tratamiento de aguas salinas derivadas de la producción de petróleo y gas, alcanzando concentraciones de hidrocarburos en el permeado con una concentración inferior a 6ppm, pero con una asociada diminución del flujo causado por el ensuciamiento [24]. Estos resultados tan prometedores en cuanto a rechazo, con membranas de microfiltración (MF) y UF se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 4. Comparativa de diferentes materiales inorgánicos en el tratamiento de aguas [25]

Material	Aplicación	Flujo de permeado [kg/(m²h)]	Eficiencia
Al2O3	MF/UF	118-125	99% de aceites y turbidez
ZrO	UF	600	99% de aceites y turbidez
Al-ZrO	NF	190-250	95% sólidos totales disueltos
α-Al-ZrO	MF	250	95% aceites
Al2O3/TiO2	MF/UF	3,4-3300	99,5% aceites

En la actualidad, las membranas de naturaleza inorgánica como son las cerámicas se centran en un mercado nicho para aplicaciones con condiciones muy agresivas para otros materiales.

Son necesarios mayores avances en este campo para poder conseguir membranas de naturaleza inorgánica que puedan competir actualmente con las poliméricas en procesos como la desalinización de aguas, ya que las selectividades y rechazos obtenidos recientemente no son óptimos para este proceso. Sumado a esto los altos costes de fabricación en comparativa con





las membranas habituales poliméricas de OI hacen de estas soluciones una elección mucho menos atractiva para las plantas de tratamiento de aguas.

2.5.1.2 Membranas Poliméricas:

Las membranas de filtración basadas en polímeros constituyen el campo de estudio más amplio dentro de esta clasificación, desde el punto de vista de la investigación y experimentación como de sus aplicaciones a nivel industrial. Presentan un rango de materiales con diferentes características. Unido a esto, el bajo coste de estos materiales posiciona a las membranas de base polimérica como una de las alternativas más utilizadas para una gran cantidad de procesos industriales.

Los principales materiales utilizados para la fabricación de membranas de ósmosis inversa con base polimérica son los siguientes:

 Polietersulfona (PES): Este material es ampliamente utilizado en procesos de separación en atmosferas principalmente oxidantes, debido a su resistencia a este fenómeno, junto con su resistencia térmica, frente a la hidrolisis y el soporte mecánico que ofrece. Estas membranas tienen una estructura asimétrica y son sintetizadas a partir del método de inversión de fase.

Las limitaciones de este material para su uso vienen dadas por su gran capacidad hidrófoba, ya que esto hace que se acumule una gran cantidad de ensuciamiento en la superficie de esta, reduciendo el flujo y a vida útil de la misma. Debido a esto, su aplicación en el tratamiento de aguas está limitado [26].

Este material se emplea principalmente en el campo de la medicina, en dispositivos de diálisis para purificación de sangre (en este proceso se añaden anticoagulantes para prevenir de la adhesión de plaquetas en su superficie) o en órganos artificiales.

Poliacrilonitrilo (PAN): Este material comparte su principal desventaja con PES, ya que presenta una gran hidrofobicidad, con su consecuente disminución en la permeabilidad. Independientemente de esta característica, estas membranas presentan una gran estabilidad química, pero unido a ello debido a su naturaleza, son muy frágiles y deben mantenerse húmedas para evitar las grietas en su estructura.

Este tipo de membranas tiene diferentes aplicaciones, como pueden ser la MF, UF y NF, siendo óptimas para tratar alimentos con grandes cantidades de sólidos en suspensión, esto





se debe a la posibilidad de realizar un lavado de este tipo de membranas, mediante agentes químicos sin apenas pérdida de rendimiento de esta (llegando a recuperar el 90% del valor del flujo de permeado inicial) [27].

Figura 14. Estructura química del poliacronitrilo

- Polifluoruro de vinilo (PVDF): Es un material históricamente utilizado en la fabricación de membranas de ósmosis inversa, pero su infrecuente uso se debe a la dificultad de fabricación de membranas de este material con poca consistencia en sus valores de rechazo, por lo que no representa un atractivo para el mercado, ya que uno de los puntos para tener en cuenta en la comercialización de una membrana es su caracterización. Independientemente, este material presenta un comportamiento muy estable frente a atmosferas oxidantes.
- Acetato de celulosa (CA): Fue el primer material de gran rendimiento utilizado en la OI. Las membranas de este material llevan en el mercado alrededor de 60 años, estas se sintetizan mediante el proceso de inversión de fase (este proceso se detalla en la sección 2.5.2). El principal problema que presentaba este material era la baja permeabilidad, reduciendo significativamente la rentabilidad de los procesos, independientemente de las ventajas en cuanto a selectividad (el flujo en esta membrana es inversamente proporcional el grado de acetilación que presenta el material), como se aprecia en la siguiente gráfica.





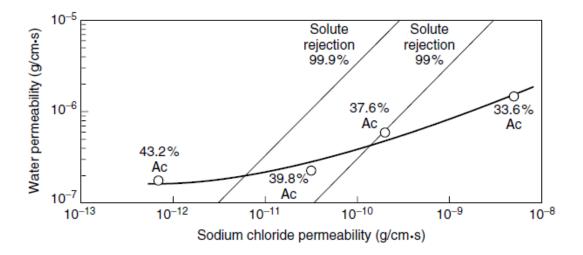


Figura 15. Rechazo de sales en membranas de acetato de celulosa en función del grado de acetilación

Posteriores desarrollos dieron lugar a la membrana de diacetato de celulosa (CDA), con una gran mejora en cuanto al flujo de permeado, mejorando la rentabilidad del proceso, pero con propensión a la compactación reduciendo de nuevo la cantidad de flujo.

La propensión de estos materiales a sufrir daños por ataque bilógico impulsó el desarrollo de las membranas de triacetato de celulosa (CTA), con ligeras mejoras en la estabilidad química y térmica. Estas membranas de morfología asimétrica y estructura anisotrópica están formadas por dos capas con la misma composición química (capa superior de piel sobre subcapa porosa).

El grado de rechazo alcanzado por estos materiales en su uso para desalación era del 99%, siendo este estable en un rango de pH entre 4-6, ya que si las condiciones de alcalinidad o acidez no eran optimas se produce una reacción de hidrolisis reduciendo la selectividad de la membrana [28].

Este material sigue teniendo su hueco en el mercado debido a la resistencia química que presenta frente al cloro, estando este agente presente en los previos procesos de desinfección del alimento en las plantas de OI.





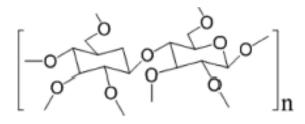


Figura 16. Estructura química del acetato de celulosa

Polisulfona (PSU): La resistencia mecánica de las membranas de OI es un factor clave para poder soportar las presiones de operación sin sufrir daños en su estructura. El soporte poroso que ofrece este material en la fabricación de membranas destaca por su desempeño frente a los efectos de presión en el proceso. Los valores del tamaño de poro para este material oscilan entre 1.9-15 nm y una porosidad superficial del 16% (la selectividad de esta capa es inversamente proporcional al tamaño de poro). La principal desventaja de este material es una escasa resistencia a agentes externos como el cloro o la intemperie, unido a esto, la polisulfona es propensa a agrietarse bajo los efectos de la presión, reduciendo drásticamente las propiedades de la membrana y su cualidad como soporte frente a altas presiones. Unido a este soporte, es necesaria una capa superior, que forme una superficie uniforme. Mediante la adición de nanopartículas durante su fabricación, es posible mejorar estas cualidades [29].

Las membranas de polisulfona sulfonada, representan un activo en el mercado actual para aplicaciones de ablandamiento de aguas, ya que tiene un alto valor de rechazo de iones divalentes y destacan por su resistencia al cloro [30].

Figura 17. Estructura química de la polisulfona

Poliamida (PA): Utilizada para formar la barrera selectiva o piel de la membrana sobre el soporte poroso que ofrece la PSU, la experimentación con este material como capa activa de la membrana frete al rechazo de NaCl (factor determinante para la viabilidad de una membrana en la desalinización) presenta rechazo de 97%. Mediante el uso de la





poliamida aromática, se consiguen valores de rechazo mayores, llegando hasta el 99.5%. Las principales desventajas de este material son los bajos flujos que presenta y la susceptibilidad a la degradación bajo los efectos del cloro, debido a los enlaces amida [31].

$$- \left[\begin{array}{c} H \\ I \\ N \end{array} - \left[\begin{array}{c} C \\ I \\ O \end{array} \right]_n$$

Figura 18. Estructura química de la poliamida

Figura 19. Estructura química de la poliamida aromática

Mediante la unión de estos dos materiales surgen las membranas compuestas de película fina (Thin film composite, TFC), formadas por una capa activa de PA y una capa de soporte poroso de PSU (tamaño de poro de 1.9-15 nm). Este soporte, presenta una estructura con cualidades de UF (microporosa), proporcionando un elevado flujo de permeado y resistencia mecánica al conjunto, mientras que la capa de PA, se encarga del rechazo de iones. En este tipo de membranas, debido a sus características, es posible el uso de diferentes polímeros para ambas capas, consiguiendo optimizar diferentes características técnicas como pueden ser las propiedades térmicas o químicas. En las membranas de CA, a diferencia de las de TFC, no es posible el uso de diferentes polímeros, ya que estas necesitan para su sinterización, polímeros lineales y solubles [32].

Estos materiales (PA y PSU) presentan las características de permeabilidad y selectividad necesarias para la separación de iones monovalentes. La estabilidad del frente al pH del PSU le confiere una resistencia a la oxidación que permite el tratamiento de la poliamida sin afectar a las características de la capa soporte de la membrana. Las propiedades mecánicas de estos materiales son de alta importancia ya que estarán bajo efectos de presión durante su operación [33].

Por otra parte, estos materiales llevan asociados una capacidad de hidrofobicidad que eleva el ensuciamiento que sufren las membranas, principalmente causado por la acumulación de





proteína, compuesto inorgánicos y microbios en su superficie, esto lleva asociado una reducción de la vida útil y altos costes de mantenimiento. De esta manera y debido al alto ensuciamiento de estos módulos, resalta la importancia de encontrar una segunda vida útil a las membranas de OI, evitando la acumulación de este residuo en vertederos, que destaca como creciente problemática actual. En cuanto a la combinación de materiales de ambas naturalezas, destacan las <u>Membranas de matriz mixta (MMM)</u>, este tipo de membranas son aquellas que combinan materiales orgánicos con materiales inorgánicos, mediante esta técnica, se busca la unión de las propiedades de selectividad y operación proporcionadas por las membranas poliméricas unidas a la resistencia química y térmica de los materiales inorgánicos.

En la siguiente tabla se detalla una comparativa con las principales ventajas y desventajas de los principales materiales poliméricos utilizados en este campo.

Tabla 5. Comparativa entre las principales membranas de naturaleza polimérica

	Compuesto	Ventajas	Desventajas	
1	PES	Resistencia a atmosferas oxidantes, térmica y gran soporte mecánico	Gran ensuciamiento que limita el flujo de permeado y la rentabilidad del proceso	
2	PAN	Gran estabilidad química y capacidad para tratar alimentos con una concentración alta de sólidos en suspensión	Gran ensuciamiento que limita el flujo de permeado y la rentabilidad del proceso, fragilidad y necesidad de un ambiente húmedo	
3	PVDF	Dificultad de fabricación de estos materiales con consistencia en el rechazo	Gran estabilidad frente a atmosferas oxidantes	
4	CA	Permeabilidad inversamente proporcional al aumento de rechazo por acetilación	Altos valores de rechazo, resistencia al cloro	
5	PSU	Baja resistencia a agentes externos como el cloro, tendencia al agrietado	Alta resistencia mecánica, de gran utilidad como soporte de una membrana compuesta	
6	PA (aromática)	Bajos flujos de permeado, degradación bajo efectos del cloro	Altos valores de rechazo (99,5%), gran utilidad como capa activa de una membrana compuesta	





En función de estos resultados, las membranas compuestas a partir de PSU como soporte mecánico y PA como capa activa, unen las mejores características para procesos de desalinización, con un gran rechazo en cuanto a lo iones monovalentes y alta resistencia mecánica que permite operar a mayores presiones, obteniendo mayor flujo de permeado y dotando al proceso de una mayor rentabilidad.

Para finalizar la exposición de materiales de membranas, se establece una comparativa entre las membranas inorgánicas y poliméricas en cuanto a su desempeño en la OI

Tabla 6. Comparativa entre materiales inorgánicos y poliméricos para OI

Propiedad	Poliméricas	inorgánicas	
Material	Materiales vitreos o gomosos, dependiendo de la temperatura de aplicación	Cerámicos, a partir de sílice	
Características	Variación entre rigidez y flexibilidad dependiendo del estado gomoso o vitreo	Gran estabilidad térmica, mecánica y capacidad de operación en atmosferas agresivas	
Ventajas	Gran selectividad, bajo coste de producción y fácil fabricación	Resistencia frente a limpieza química, altas temperaturas, desgaste y larga vida útil	
Alto ensuciamiento, débil frente a agentes químicos, altas temperaturas y menor vida útil		Alta rigidez y fragilidad	

A lo largo de este proyecto se centrará el estudio en membranas OI formadas a partir de PA con soporte de PSU, que son las habituales en la industria de desalación y serán la "materia prima" utilizada para la regeneración de estas membranas mediante oxidación de la capa polimérica de PA dando como resultado membranas con capacidades de NF y UF.

2.5.2. Sinterización de membranas

A continuación, se realizará un análisis sobre las diferentes técnicas para la sintetización de membranas de ósmosis inversa dependiendo del material [34, 35, 36, 37].





Estriamiento: Es un método de extrusión utilizado para la fabricación de membranas con naturaleza polimérica, donde mediante esta técnica, un lamina cristalina es obtenida a través de una fuerza perpendicular a la dirección de la extrusión (debido a la dirección de las regiones cristalinas que se encuentran en la dirección del proceso de extrusión), esta fuerza da lugar a pequeñas fracturas tanto internas como externas, dotando a la membrana de un carácter poroso.

Los materiales habitualmente utilizados para este proceso son polímeros como polipropileno, polietileno por su naturaleza cristalina o semicristiana.

Mediante esta técnica, ser obtiene un tamaño de poro que oscila entre $0.1~y~0.3~\mu m$, con una porosidad que puede alcanzar valores del 90%.

 "Track-etching" o pista grabada: Esta técnica de sintetización de membranas con base metálica se conoce habitualmente también como bombardeo ionizante, puesto que su principio se basa en la irradiación de electrones con una energía elevada hacia una lámina de metal en orientación perpendicular.

De esta manera, la matriz que conforma la película se daña por efecto del bombardeo de iones, para posteriormente ser introducida en un baño con un pH alejado del neutro, pudiendo ser de carácter ácido o alcalino, dando lugar a la porosidad del material.

El material más habitual utilizado en esta técnica es el policarbonato, obteniéndose un tamaño de poro que oscila entre 0.02 y 3 µm, con una porosidad muy baja (cerca del 10%).

 Sintetización de membranas de vidrio: En esta técnica, se produce un rápido enfriamiento desde los 1500-1300ºC hasta los 500-800ºC de una mezcla de óxidos de Boro, Silicio y Sodio (SiO₂, B₂O₃ y Na₂O).

Dependiendo de la cantidad de cada compuesto en la mezcla, se produce una separación de fases, una de ellas determinada por la solubilidad en ácidos minerales (SiO_2 no es soluble en estos). Por otra parte, la fase de B_2O_3 se puede extraer mediante la formación de estructuras de naturaleza mesoporosa.

Estos materiales tienen como principal ventaja la facilidad para cambiar las propiedades de sus superficies, mediante la adicción de diferentes compuestos, determinando la selectividad del material. En cuanto a desventajas, destacan la pobre estabilidad mecánica del material debido a su proceso de formación a elevadas temperaturas.





- Método sol-gel: Este método se utiliza en la fabricación de membranas cerámicas metálicas
 y de vidrio para un tamaño de poro relativamente grande, aunque se puede aplicar este
 método para la fabricación de membranas poliméricas o hibridas.
 - En este proceso se parte de un alcóxido con una posterior aplicación de reacciones de hidrolisis y polimerización. Donde se formará un compuesto con grupos OH que tienen la capacidad de reaccionar con otros reactivos. Se produce un aumento de viscosidad en la polimerización que forma la fase sólida "gel" posteriormente se añade un ácido como HCL para dar lugar a la suspensión estable para su posterior secado y la preparación de xerogeles.

Con este método se obtiene un tamaño de poro del orden de pocos nanómetros. El catalizador de la reacción definirá las propiedades finales del material (acido/básico).

- **Sinterizado:** técnica utilizada para la sinterización de membranas con tamaño de poro valido para microfiltración 50 nm a 10 μm y una porosidad que oscila entre el 10-20%. En este proceso se distinguen dos etapas principales que son, la compactación del polvo hasta un tamaño previamente determinado y posteriormente la aplicación de elevadas temperaturas para conseguir una fusión parcial haciendo desaparecer la interfase.
- Lixiviación: Método de fabricación de membranas mediante el percolado de uno de los componentes sobre un filme, utilizado tanto para membranas de vidrio como poliméricas, siempre que estos no se disuelvan en disolventes orgánicos.
 - Una película homogénea es tratada químicamente eliminando el compuesto lixiviable que se encuentra en está, dando una estructura porosa como resultado. Se obtiene un tamaño de poro de alrededor de 5 nm.
- Inversión de fase [38, 39, 40, 41]: La inversión de fase, es una técnica de gran versatilidad
 a la hora de formar finas películas de poliamida. Existen varios métodos a la hora de llevar a
 cabo este proceso, la elección de uno de estos métodos tendrá un fuerte impacto en las
 propiedades finales de la película, haciendo que estas tengan mejor encaje dependiendo de
 la aplicación final.

Actualmente la mayoría de las membranas que se encuentran en el mercado se fabrican mediante esta técnica, cuyos inicios datan de 1900. Este proceso se basa en la transformación de un polímero desde su estado disuelto a su estado sólido. La limitación principal de esta técnica es que se requiere que los polímeros utilizados tengan una





solubilidad alta en el disolvente adecuado. La mayoría de las membranas de poliamida de OI, NF y UF se preparan actualmente mediante este método.

Esta técnica, hace referencia al proceso en el que una solución homogénea de un determinado polímero (en un determinado disolvente), pasa de una fase única a un estado bifásico, que consiste en una parte sólida, conformando la estructura principal de la membrana y una fase líquida sin apenas polímero, que forma los poros que se encuentran en la película final.

Son necesarias diversas características en cuanto a composición y temperatura para que el polímero pueda formar la solución homogénea, posteriormente, al modificar esas condiciones, esta capa de polímero se separa en dos fases. Está inversión puede producirse de diferentes formas:

- ➤ Inmersión de la solución en un no-disolvente: se basa en partir de una solución polimérica que se encuentra en su fase fundida en un solvente hasta una fase sólida. Se sumerge la solución en un segundo solvente, que es miscible con el primero, pero no disuelve el polímero, dando lugar a una estructura asimétrica de la membrana. Hay varios factores que determinan las características de la membrana final y depende de la naturaleza de la solución inicial y los diferentes aditivos utilizados.
- ➤ Precipitación por inmersión de fases: Este método se basa en el moldeado a temperaturas de -10°C de una disolución polimérica con una concentración determinada sin ser esta muy alta.

Siguiendo a este paso, se procede a una evaporación parcial del disolvente y posteriormente la inmersión de todo el conjunto en agua para terminar de completar la inversión de fase formando la capa principal (piel), un posterior tratamiento a temperaturas de entre 70 y 90°C es el encargado de formal la subcapa porosa, que aporta el soporte mecánico a la piel, siendo esta piel, la capa activa de material.

En este proceso el agua presenta una difusión hacia el interior de la membrana, de manera que pasa a formar parte de las estructuras de esta, y debido a esto, es necesario mantener ciertas condiciones determinadas de humedad a la hora de almacenarlas.





Las condiciones de procesado y la morfología final son factores que determinan las propiedades finales de la membrana. La técnica de inversión de fase tiene varias ventajas frente a otras técnicas para la fabricación de películas como pueden ser, polimerización interfacial, colado con disolventes o revestimiento por rotación.

A diferencia de otras como la polimerización interfacial, la inversión de fase no necesita catalizadores de alto coste, es más rápida y la temperatura de procesado es menor, lo que acarrea menos gasto energético. En la inversión de fase se utiliza el agua como disolvente por lo que el coste asociado a este en comparación con otros es mínimo.

Por otra parte, contrariamente a otras técnicas actuales, como son el revestimiento por rotación o el raspado, que necesitan de instrumentación muy específica, la inversión de fase se puede llevar a cabo con los instrumentos habituales para gran cantidad de procesos químicos.

Las membranas de OI objeto de este proyecto, formadas a base de PA y PSU se fabrican mediante el proceso de inversión de fase. En el caso de la polisulfona este proceso da lugar a una membrana con estructura micro porosa, que se usa como soporte para la poliamida o para procesos de ultrafiltración.

2.6. Aplicaciones de las membranas de ósmosis inversa

A nivel mundial, el tamaño del mercado de la ósmosis inversa se estima en unos 6.900 millones de dólares. Las principales aplicaciones de las membranas de ósmosis inversa son:

- Desalación: El foco de la desalinización radica en la producción de agua dulce a partir de agua de mar o salobre (definida como un agua con una salinidad intermedia entre el agua dulce y marina), separando las sales disueltas de esta. Los módulos más habituales utilizados son los de tipo espiral, ya que por lo general se requiere más pretratamiento en las plantas que utilizan módulos de fibra hueca. Estas plantas son los mayores usuarios de membranas de ósmosis inversa.
 - ➤ En cuanto al agua salobre, los valores habituales de concentración de sólidos disueltos totales encontrados en el agua salobre (principalmente procedentes de depósitos subterráneos o acuíferos) se encuentran entre 1000 y 10000 mg/L [42] (estos valores son fruto de los estudios realizados por la universidad de Texas). Habitualmente estos sólidos están caracterizados por tener un contenido bajo en compuestos orgánicos y poca cantidad de partículas en suspensión, esto se debe a





que habitualmente esta agua ha sido filtrada por las diferentes capas que forman el suelo antes de almacenarse en una capa subterránea.

La concentración en sílice y boro varía dependiendo de la geografía, es importante caracterizar previamente la composición de esta agua en referencia a estos compuestos ya que habitualmente requieren varias fases de OI para su eliminación. Teniendo en cuenta las recomendaciones de la organización mundial de la salud (OMS), la concentración máxima permitida en agua potable es de 500mg/L de sólidos disueltos totales, por lo que es necesario eliminar hasta un 90% de la cantidad de esta en el agua salobre. Normalmente esta agua procede de fuentes subterráneas y las concentraciones de sal se deben habitualmente a que son acuíferos naturalmente salinos por la geología de la zona, por infiltraciones de agua marina o por influencias de la actividad humana como una sobreexplotación o riego. Puede darse de manera menos común la existencia de aguas salobres en la superficie, siendo estas de origen natural o también por actividades antropogénicas.

Fin cuanto a el agua marina, esta tiene una concentración que oscila entre el 38.000 y 40.000 mg/L [43] de sólidos totales disueltos (para el mediterráneo), dependiendo de la geografía de la extracción, esta salinidad, con niveles de concentración mucho más altos que los de agua salobre, requiere una filtración más exhaustiva, necesitando membranas con una eliminación de sales superior al 99.3%.

La presión osmótica del agua de mar se encuentra cerca de 350 psi, siendo la de la salmuera (agua de mar con mayor concentración de sales que la encontrada de manera natural) rechazada de 600psi aproximadamente. Estos datos afectan directamente a la presión neta de funcionamiento de una planta, estando esta entre 800 y 1000 psi. Si partimos de agua de mar, es necesario aplicar ciertos tratamientos previos de prefiltración para poder ser desalada, como por ejemplo el control de partículas mediante filtros de arena.

Las plantas de desalación de agua marina presentan dos principales opciones de alimentación, con pozos cercanos a la masa de agua (mar) o directamente de esta. La principal diferencia entre estas es la cantidad de partículas y elementos orgánicos que se encuentra en el agua. El agua obtenida a través de pozos se filtra





naturalmente, de la misma manera que el agua dulce que se encuentra en yacimientos subterráneos (arcillas, arena...).

Actualmente, debido al creciente tamaño de las plantas de desalación de agua marina, los pozos no siempre pueden cumplir con los requerimientos de alimentación para estas (en términos de volumen de agua) por lo que la entrada directa de agua desde el mar es la opción más viable actualmente para plantas de este tamaño.

La caracterización de esta agua para una correcta optimización de las plantas de ósmosis inversa en clave para la eficiencia del proceso. A continuación, se adjunta una tabla comparativa entre las diferentes fuentes de alimentación (agua marina y salobre).

Component	Mediterranean Seawater – Toulon, France (mg/L)	Brackish water – Port Hueneme, USA CA (mg/L)	Brackish water – Martin County, USA FL (mg/L)
Ca ²⁺	440-670	175	179
Mg^{2+}	1400-1550	58	132
Ba ²⁺	0.010	< 0.10	0.06
Sr ²⁺	5–7.5	-	26.4
Boron	4.9-5.3	-	-
Na ⁺	12,000	170	905
Cl-	21,000-23,000	72	1867
SO_4^{2-}	2,400-2,670	670	384
HCO ₃	120-142	260	146
TDS	38,000-40,000	1320	3664
DOC	<2	-	1.4

Figura 20. Comparativa de sales disueltas entre diferentes fuentes de agua salina y salobre

• Tratamiento de Lixiviados: Los lixiviados de vertedero son aguas que se filtran a través de los residuos depositados en los vertederos y tienen el potencial de contaminar el suelo y las aguas subterráneas. La ósmosis inversa se utiliza en las plantas de tratamiento de lixiviados para cumplir la normativa y hacer que el agua sea apta para ser vertida en la naturaleza. Por lo general, la ósmosis inversa se utiliza junto con otros sistemas de filtrado que pueden incluir la nanofiltración y/o la ultrafiltración. El tipo más común de membranas de ósmosis inversa utilizadas en las plantas de tratamiento de lixiviados son del tipo espiral.





 Agua ultrapura para microelectrónica (UPW): La ósmosis inversa es el tratamiento más habitual para la generación de agua que reúna las condiciones de ultra pureza, ya que esta soporta la mayor parte del rechazo de impurezas presentes en la alimentación.

La resistencia eléctrica del agua es un concepto fundamental en este campo, el tratamiento mediante procesos de ósmosis inversa permite la generación de agua con una resistencia especifica máxima de $2~M\Omega/cm$. Este proceso rechaza las impurezas en el agua de origen en la medida de lo posible.

Para la generación de UPW en necesario un conjunto de procesos en el que el tratamiento con membranas se encarga de la eliminación de sales, partículas de pequeño tamaño, bacterias y elementos coloidales. Junto con el tratamiento de ósmosis inversa se encuentran otros sistemas de Ultrafiltración y Microfiltración a modo de etapas previas, de esta manera la membrana de ósmosis inversa no soporta toda la carga de contaminantes, evitando un ensuciamiento excesivo de esta y alargando su vida útil.

En la siguiente imagen se puede ver un desglose del proceso que sigue el alimento para dar UPW como resultado. Este tiene tres fases principales cada una con varias etapas de manera que se consigan eliminar todas las impurezas necesarias. La primera fase es el pretratamiento del alimento, eliminando una importante carga de contaminantes, que evita el exceso de trabajo de las siguientes fases. Como segundo paso, se encuentra la etapa de filtración principal del proceso en la que tiene lugar la OI, para luego pasar a una fase de purificado final.

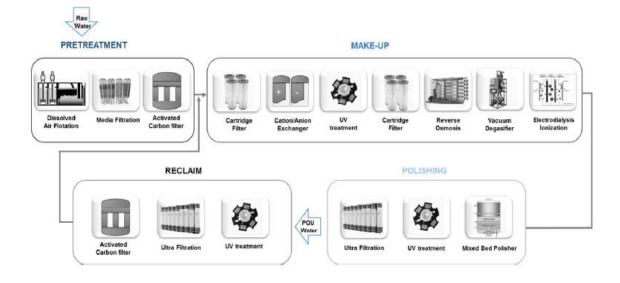


Figura 21. Flujo esquemático del proceso de generación de UPW [44]





El rendimiento de la membrana de ósmosis inversa, debido a su importancia determina la eficacia de todo el proceso. Los materiales de la membrana utilizados son de alta importancia ya que al residir en esta parte del proceso uno de los mayores gastos en energía (para superar la presión osmótica con un determinado flujo) se necesita una alta permeabilidad de la membrana. Una de las características más difícil de abordar es conseguir la adecuada relación entre el flujo de agua y el rechazo de sal.

- Agua para uso farmacéutico: La industria farmacéutica es una gran consumidora de agua en sus procesos de producción, ya sea para formar parte de los productos finales o para limpiar la maquinaria. Debido a los elevados requisitos sanitarios de los productos farmacéuticos, el agua utilizada debe tener unas especificaciones muy estrictas. Se pueden encontrar diferentes tipos en función de la aplicación:
 - Agua purificada: utilizada para la preparación de productos médicos que no requieren agua estéril; suele producirse a partir de destilación, intercambio iónico, ultrafiltración o cualquier otro método adecuado a partir de agua potable.
 - Agua altamente purificada: se utiliza para preparar productos que requieren una alta calidad biológica. Se obtiene por ósmosis inversa combinada con otras técnicas como la ultrafiltración y la desionización. Estas membranas suelen ser de tipo espiral.
 - Agua para productos inyectables: se utiliza para los productos parenterales preparados, se obtiene por destilación.

En cuanto a las aguas residuales generadas por la industria farmacéutica, se caracterizan por ser muy variables en cuanto a su composición y caudal, dependiendo del proceso, suelen tener un alto contenido en **materia orgánica**, compuestos inhibidores y tóxicos. Se utilizan diferentes sistemas de filtración por membrana para conseguir las especificaciones de calidad de agua requeridas para cada aplicación.

Los procesos de tratamiento de esta agua dependerán de la composición mencionada, pudiendo utilizar en alguna de las etapas de este proceso de filtrado la ósmosis inversa, la nanofiltración o la ultrafiltración.

La industria farmacéutica española representa el 0,7% del PIB nacional y consume más de 17 Mm³ de agua al año. El volumen es bajo en comparación con otros sectores y la tasa de





sustitución de las membranas, teniendo en cuenta que tratarán el agua de red para producir agua purificada, es baja.

- Alimentación: En cuanto a la industria de la alimentación, las membranas de ósmosis inversa tienen diversas aplicaciones. Entre ellas se destaca la concentración de alimentos como por ejemplo en los zumos, reduciendo el contenido en agua de estos. El método de concentración por ósmosis inversa ha sustituido a otros convencionales de base térmica ya que en referencia a esto presenta las siguientes ventajas:
 - > Evita los daños de los componentes sensibles al calor
 - Menor consumo de energía
 - Menor coste de inversión

Además, las membranas de ósmosis inversa son capaces de retener el sabor, característica muy adecuada para producir zumos de frutas de alta calidad. Se ha comprobado que sistemas de ósmosis inversa-vaporizador, permiten un ahorro de energía de hasta un 33% en comparación con el convencional.

A pesar de estas ventajas los procesos de ósmosis inversa para concentración, tiene algunas desventajas como puede ser el ensuciamiento, altas presiones y elevados costes de sustitución de la membrana. Es necesario para la mejora del rendimiento del proceso en la concentración de estos productos, un desarrollo de las características de la membrana que incluyen un alto flujo, la selectividad de la membrana y la resistividad al ensuciamiento [45].

Por otra parte, los sistemas de ósmosis inversa en la industria alimentaria también son utilizados para la purificación aguas arriba del proceso, ya esta industria requiere de agua, con calidad para consumo humano.

 Elaboración de lácteos: Debido a la naturaleza molecular de la leche, formada por una matriz compleja de glóbulos grasos emulsionados en una fase acuosa. Tiene una amplia distribución de tamaños de partícula por lo que los procesos de filtración mediante membranas son adecuados para el tratamiento de los productos lácteos. En la siguiente figura se aprecian los diferentes procesos de membranas actualmente utilizados en la industria láctea.





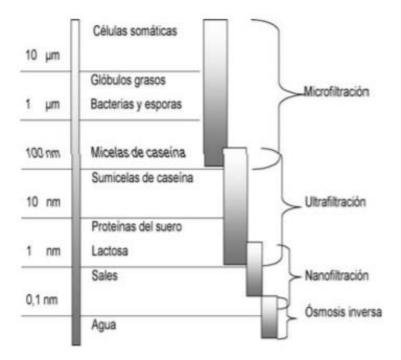


Figura 22. Selectividad de los habituales procesos de filtración en la industria Láctea

La industria alimentaria es una gran consumidora de agua, con su correspondiente tratamiento. Dependiendo del tipo de industria alimentaria que se trate, el uso del agua será diferente. En la industria azucarera, el 75% del agua se destina a la refrigeración, mientras que en la industria cárnica el 60% se utiliza para el procesamiento. Por lo tanto, los requisitos del proceso difieren mucho de una industria a otra.

La industria láctea es una gran consumidora de membranas de ultrafiltración y/o nanofiltración; entre el sector alimentario, la industria láctea ha desarrollado sin duda los procedimientos de filtración más avanzados para la concentración y el fraccionamiento de las moléculas de la leche y sus derivados. En la actualidad, el 40% de las aplicaciones alimentarias con membranas se desarrollan en la industria láctea. La ultrafiltración es el proceso de filtración más utilizado en la industria; la nanofiltración se ha adoptado más recientemente para la desmineralización del suero. La ósmosis inversa y la microfiltración también se utilizan en menor medida.

El tipo de módulo más utilizado en estas industrias es el **de espiral** y el de fibra hueca. En España, la industria de la alimentación y las bebidas es grande, ya que es la quinta de la Unión Europea. La industria láctea representa aproximadamente el 8% de toda la industria de alimentación y bebidas.





Tratamiento de residuos para la recuperación de materiales de proceso como los metales
en la industria de acabado de metales: En el tratamiento de superficies metálicas, tienen
lugar diferentes procesos (estañado, cincado, cobreado, niquelado...). Estos procesos dan
como resultado una gran cantidad de aguas residuales de diferente composición, por lo que
se aplican diversos procesos de tratamiento de estas aguas en función de su naturaleza
(Electrólisis selectiva, intercambio iónico, electrocoagulación y tecnologías de filtración por
membranas).

La ósmosis inversa devuelve un agua con la calidad suficiente para poder ser inyectada de nuevo al proceso en un circuito cerrado, ahorrando gran cantidad de agua y separando de estos productos como sales de níquel u otros componentes que se pueden aplicar a estos procesos, por lo tanto, las dos corrientes aguas debajo de la membrana retornan al proceso.

Por otra parte, también es posible aplicar esta tecnología a las aguas de enjuague, quedando exentas aquellas que son muy oxidantes y debilitarían o destruirían la integridad de la capa de poliamida de la membrana.

Tratamiento de agua en la industria textil para filtración de tintes: La industria textil
produce una gran cantidad de aguas residuales debido a los sucesivos lavados y otros
procesos relacionados con la fabricación de textiles, hilos y tintes. Las aguas residuales
deben ser tratadas ya que contienen una gran cantidad de contaminantes, como tintes y
resinas.

En general, durante el proceso de tintura, hasta el 30% de los tintes utilizados pueden verterse en las aguas residuales. Por esta razón, las aguas residuales generadas por esta industria se caracterizan por una alta coloración. Para tratar este tipo de aguas residuales se han utilizado diferentes tratamientos, como procesos biológicos o fisicoquímicos. Sin embargo, estos tratamientos no degradan los colorantes y, en general, se requiere un postratamiento.

En los últimos años, el interés por la aplicación de las tecnologías de membranas para la eliminación de colorantes ha aumentado considerablemente, especialmente la ultrafiltración.

El sector contribuye en un 2,8% al PIB nacional; sin embargo, hay que tener en cuenta que esta cifra representa toda la cadena de valor que abarca la producción textil pero también otros sectores no consumidores de agua como la comercialización o la logística. El volumen de negocio de la industria manufacturera textil y de la industria del cuero y el calzado es de





aproximadamente 10.000 millones de euros, y la mayor parte de la producción se localiza en Cataluña, Comunidad Valenciana y Galicia [47]. Se estima que alrededor del 20% de las aguas residuales están relacionadas con esta industria [48], lo que en España supondría unos 813 Mm3/año.

• Recuperación de aguas residuales municipales e industriales: En los últimos años el interés en sistemas de ósmosis inversa para el tratamiento de estas aguas ha visto un gran crecimiento en comparación con otras tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, dada su alta reversibilidad de ensuciamiento y capacidad de tratar aguas complejas sin necesidad de un pretratamiento intenso. Es posible combinar este proceso con un sistema de recuperación de solutos, produciendo de esta manera agua limpia, aumentando las posibilidades de la reutilización de esta agua.

Estas características han impulsado el desarrollo de varios sistemas para el tratamiento de aguas residuales y de recuperación de aguas. En el sector de las aguas residuales, los sistemas de nanofiltración y ultrafiltración se utilizan habitualmente como pretratamiento antes de la ósmosis inversa en las unidades de tratamiento terciario, especialmente cuando el agua regenerada se destina a la recarga de acuíferos. Las membranas de ultrafiltración se utilizan a veces no antes de la ósmosis inversa, sino como solución independiente para reducir la turbidez del agua.

En la actualidad existen unas 2.000 plantas de tratamiento de aguas residuales en España. Este tratamiento se basa en una serie de procesos físicos, biológicos y químicos para el tratamiento y depuración de las aguas contaminadas. Es un mercado en crecimiento, muy condicionado por la expansión demográfica. Este proceso puede constar de varias etapas en función de la calidad deseada del efluente:

- > Tratamiento primario, para sedimentar los sólidos.
- > Tratamiento secundario, tratamiento biológico de la materia orgánica disuelta en el agua.
- > Tratamiento terciario con filtración y desinfección.





3. ESTUDIO DE MERCADO DE LAS MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA

El principal valor añadido de esta tecnología es la proposición de economía circular que lleva asociada, siendo la materia prima para este proceso el residuo de uno anterior (membranas de OI). En función de esto a continuación se realiza un análisis de mercado de las membranas de OI.

En reciente bibliografía se encuentran datos sobre el capital de este tipo de módulos (membranas OI) que representa el mercado mundial, partiendo de una cifra de 6,9 billones de dólares [83]. Puesto que los módulos necesarios para el reciclaje actualmente utilizados son los de arrollamiento en espiral, es necesario acotar la cifra anterior para este tipo. Teniendo en cuenta que los módulos con esta estructura representan aproximadamente el 2/5 de los utilizados, se obtiene una cifra de 2.7 billones de dólares.

La tecnología presentada en este proyecto y definida con detalle en la sección 5 es pionera en su campo y ha sido patentada en España. Este factor, unido a la potente capacidad de desalación que representa el país ocupando la cuarta posición mundial en cuanto a capacidad instalada (3,8% de la capacidad mundial de desalación y el 50% de la capacidad de Europa Occidental [84]). Probablemente este será el primer mercado en el que la solución tomará mayor importancia. Teniendo en cuenta los mencionados factores, se obtiene una cifra de 1,07 billones de dólares que representa el mercado total de las membranas de OI en España con módulos de arrollamiento en espiral.

Una vez realizado el cálculo del mercado que representa la OI en España, se realiza una aproximación de los beneficios que se podrían obtener mediante esta tecnología en sus inicios.

Las instalaciones piloto utilizadas para el proyecto TRANSFOMEM podrán tratar unas 3.000-4.000 membranas al año [51]. Se realiza una estimación del precio de una membrana reciclada alrededor del 50% del precio de una membrana nueva, que podría oscilar entre 300 y 700 euros, pero que en última instancia dependerá del mercado, la aplicación. En referencia a los factores mencionados, el primer año de funcionamiento se estima una ganancia en unos 2 millones de euros [52], pero crecerá a medida que se vaya ampliando la capacidad de producción.





3.1. Estudio de mercado de las membranas de ósmosis inversa en la depuración de aguas.

El volumen de aguas residuales tratadas es bastante grande, sin embargo, sólo una parte de ellas se trata con tecnología de membranas. Dado que las aguas residuales pasan previamente por un pretratamiento primario, secundario y terciario, el agua no causará un daño excesivo a las membranas y, por tanto, la tasa de reposición esperada sería baja.

La ósmosis inversa es un tratamiento terciario adecuado. De las 2.000 plantas de tratamiento de aguas residuales que funcionan en España, el 27% de ellas pueden aplicar tratamientos terciarios [53]. En España se tratan 4.097 Mm³/año de aguas residuales [54]; sin embargo, España sólo produce 450 Mm³/año de agua regenerada [55], de la que sólo una parte es producida por procesos basados en membranas de OI. Los principales procesos de tratamiento terciario en España son la filtración por arena, la desinfección por UV y el tratamiento con hipoclorito sódico; a veces se añade la ultrafiltración al proceso en aquellos casos en los que hay sales disueltas. En caso de que el agua regenerada se utilice para recargar acuíferos, el tratamiento terciario puede incluir membranas de ósmosis inversa con ultrafiltración o microfiltración como pretratamiento.

Hay que tener en cuenta que, debido a las diferencias en las precipitaciones y el clima, la proporción de agua regenerada difiere de una región a otra. Esta agua regenerada se utiliza para aplicaciones como el riego (agricultura y ocio) o la industria. El uso de agua regenerada para el riego de campos de golf es bastante común en el sureste de España.

En el siguiente gráfico cuyos datos están obtenidos por los estudios nacionales de abastecimiento y saneamiento, se identifican cuáles son las comunidades autónomas con mayor generación de aguas residuales.





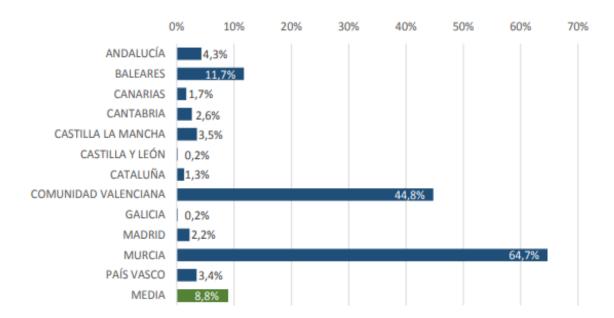


Figura 23. Agua residual regenerada por cada comunidad en España [56]

Para tener en cuenta el total de aguas a las que va dirigida esta aplicación y dirigir, el estudio de mercado a estas es necesario tener en cuenta la producción de lixiviados.

En España existen 182 vertederos de residuos sólidos urbanos, la mayoría de ellos situados en torno a dos zonas: el País Vasco y Navarra y Cataluña y el norte de Aragón. No todos los vertederos disponen de medios adecuados para tratar los lixiviados; sin embargo, no existen datos oficiales sobre el volumen anual de lixiviados tratados, ya que éste varía en función de la climatología y la estación del año. Las estimaciones apuntan a que la cifra podría rondar los 10 Mm³ anuales, siendo las plantas más grandes las que pueden filtrar 1.800 m³/día (planta de lixiviados de Bilbao). En cualquier caso, aunque el número de membranas de ósmosis inversa (y de NF/UF como pretratamiento) utilizadas en estas instalaciones es bajo, la tasa de sustitución es alta debido a la mala calidad del efluente acuoso que se trata. Algunas empresas relevantes en el negocio del tratamiento de lixiviados en España son Protecmed, Wehrle, Cogersa, Grupo Impulsa, Gespesa, Protecmed, PESA, Condorchem Envitech, Oxital, PSP water.





Tabla 7. Principales empresas con plantas para tratamiento de lixiviados en España

Localidad	Capacidad (m³/día)	Empresa
Galicia	500	Protecmed
Tarragona	19	Protecmed
Norte de España	80	Protecmed
Centro de España	100	Protecmed
Manresa	13	Protecmed
Galicia	250	Protecmed
Asturias	700	Cogersa
El Garraf	200	Wehrle
Solius	100	Wehrle
Limasa	50	Wehrle
Lleida	N/A	Wehrle
Tivissa	N/A	Wehrle
Lloret	N/A	Wehrle
Cruilles	N/A	Wehrle
Pedret	N/A	Wehrle
Meruelo	850	Wehrle
Bilbao	1800	Wehrle
Logroño	150	Wehrle
Media	328,1	-



Figura 24. Localización de plantas de tratamiento de lixiviados de Wherle en España





A la hora de comprobar la viabilidad económica de la implementación de un proceso como este, es muy importante poder asegurar la estabilidad de la materia prima, que en este caso el elemento limitante son los módulos de ósmosis inversa que han llegado al final de su vida útil en plantas desalinizadoras.

En España, se tratan unos 18 250 000 ML/año en las plantas desalinizadoras. Estas plantas son, con diferencia, las mayores usuarias de membranas de ósmosis inversa. 15.000.000 de Mill L/año de agua se utilizan para el riego. Esta agua tiene diferentes fuentes, ya que puede proceder de aguas superficiales, incluida el agua de mar desalinizada (75%), de aguas subterráneas, incluida el agua salobre (23%) o de otros recursos, o de aguas residuales recuperadas (2%). Las regiones con mayor consumo de agua dedicada al riego son Andalucía (27,3%), Aragón (13,6%) y Castilla y León (13,4%).

	Total	% sobre el total % variación anual	
Total nacional	14.948.500	100,0	0,0
Andalucia	4.086.586	27,3	-3,1
Aragón	2.032.466 2.008.631	13,6 13,4	0,7
Castilla y León			-7,7
Castilla-La Mancha	1.655.033	11,1	14,5
Cataluña	993.388	6,6	5,4
Comunitat Valenciana	1.234.802	8,3	1,4
Extremadura	1.577.803	10,6	7,7
Murcia, Región de	531.117	3,6	-2,4
Navarra, Comunidad Foral de	392.940	2,6	-2,3
Rioja, La	167.446	1,1	-25,6
Resto de comunidades autónomas ¹	268.288	1,8	-7,9

Figura 25. Consumo de agua para riego de las diferentes regiones de España [57]

En España hay más de 900 plantas desalinizadoras, y aproximadamente la mitad de la capacidad corresponde a agua salobre. Aproximadamente el 81% de la capacidad total de desalación en España se destina a usos municipales, mientras que el 11% se dedica al riego y el 6% a usos industriales [58]. Las empresas más destacadas en el negocio de la desalación en España son Acciona, Suez, Ferrovial, ACS, Sacyr, Abengoa y Veolia.

Estas industrias pueden disponer de una instalación de tratamiento de agua que variará en función de si el agua tratada es agua residual regenerada o agua potable convencional.





Para este proceso de ablandamiento del agua se suelen utilizar membranas de ósmosis inversa. Algunas empresas que ofrecen soluciones para la depuración de aguas de proceso son **Acciona**, **Aqualia**, **Prosimed o Carbotecnia**.

Con los datos presentados en la sección 4, teniendo en cuenta que anualmente se descartan cerca de 850.000 módulos de ósmosis inversa de desaladoras y que España representa el 3.8% de la capacidad de desalación mundial aproximadamente, se establecen un total de unos 32.000 módulos de membranas de OI anuales. Tras esta aproximación hay que tener en cuenta que habrá una cantidad de ellos que no reunirán las características adecuadas para poder ser tratados mediante este proceso. Por lo que deberá hacerse un estudio de cada membrana antes de ser sometida al proceso de oxidación.





4. PROBLEMÁTICA DE LAS MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA AL FINAL DE SU VIDA ÚTIL

4.1. Contexto de las membranas desechadas

El coste de la desalación del agua es fuertemente dependiente del precio de la electricidad por lo que este varia de un país a otro. Debido a la importancia del recurso que supone el agua y la necesidad por parte de la población a disponer de este, existe actualmente una capacidad de desalación global con más de 18.400 plantas con un volumen de agua tratada superior a 86 mill.m³/día [59]. Teniendo en cuenta que un módulo de ósmosis inversa produce unos 10 m³/día [60]. Según los datos de la Asociación internacional de desalación, cerca del 66% de los procesos de desalación, se llevan a cabo con membranas de ósmosis inversa por lo que la cantidad total de estas estimada para esta producción es de 5.67 millones de módulos de ósmosis inversa en todo el mundo.

Teniendo en cuenta las tasas de reposición anuales de membranas en una planta desaladora (reponiendo anualmente 3 de cada 20 membranas), se desechan al año más de 850.000 módulos.

Los tratamientos terciarios con membranas de ósmosis inversa para la regeneración de aguas residuales, destacando esta por tener un bajo contenido en sales y alta carga en componentes de naturaleza orgánica y biológica, impulsan la oportunidad de favorecer la economía circular en cuanto al recurso que supone esta agua, previamente utilizada en otros procesos.

Es necesario para el desarrollo de los procesos de depuración de aguas, el soporte legislativo por parte de los diferentes países que disponen de estos recursos. En la unión europea, ya se cuenta con la legislación pertinente orientada a la explotación de aguas residuales como recurso (UE 2020/741, para la regulación de aguas residuales en su uso como agua de regadío). En España la regulación referente a la reutilización de este tipo de aguas está contemplada en RD 1620/2007.





4.2. Problemática medioambiental

Datos aportados por la comunidad científica en el año 2018, indican que la deposición de módulos de membranas de ósmosis inversa en vertederos fue superior a las 16.000 ton [61]. Esto supone un problema medioambiental, ya que una gran cantidad de los deshechos que se envían a vertederos, acaban siendo incinerados, con su consecuente impacto medioambiental.

Teniendo en cuenta la tasa de reposición de las membranas indicadas anteriormente, el volumen de residuos de este tipo en vertederos va en aumento cada año asociado al crecimiento de la capacidad de desalación mundial. A raíz de la problemática que se presenta con los residuos generados por estas membranas, es necesario el desarrollo de tecnologías que permitan dotar a estos módulos de una segunda vida, evitando gran parte del impacto medioambiental y promoviendo la economía circular.

Teniendo en cuenta los datos establecidos en cuanto a la cantidad actual de módulos de ósmosis inversa y el crecimiento de esta industria, y con la tendencia que se aprecia en el siguiente grafico datado hasta 2015, se puede apreciar el crecimiento exponencial de la masa de módulos que son desechados anualmente.

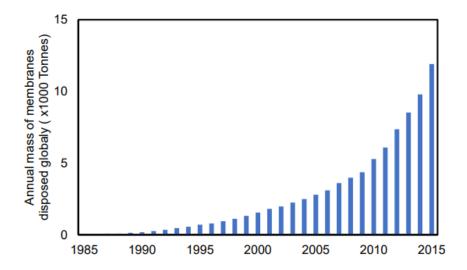


Figura 26. Estimación de la masa anual de módulos de OI desechados [62]

En vista de este crecimiento, es necesario el desarrollo de soluciones y tecnologías que permitan el adecuado tratamiento de estos residuos. De manera que el crecimiento de la industria asociada al uso de la ósmosis inversa pueda tener un progreso sostenible, implementando la filosofía de la economía circular (basada en el reaprovechamiento de los recursos como materia prima para otros procesos).





4.3. Actuales vías alternativas para estas membranas

Partiendo de la gestión que sufren los módulos de membranas de ósmosis inversa actualmente, en los últimos años se han visto impulsadas múltiples investigaciones sobre el tratamiento de estos módulos que han llegado al final de su vida útil, para poder utilizarlos de nuevos en diferentes procesos [85 86 65].

En cuanto a la gestión de los residuos, los diferentes requisitos están recogidos bajo las leyes de cada país, pero la gestión de estos es competencia de cada comunidad, por lo que, en el BOE de la comunidad de Madrid, se encuentran bajo la legislación de la ley 5/2003, que enuncia:

"Esta Ley tiene por objeto establecer en el marco de la normativa de la Unión Europea, de la legislación básica del Estado y de las competencias de la Comunidad de Madrid, el régimen jurídico de la producción y gestión de los residuos, fomentando, por este orden, su reducción, su reutilización, reciclado y otras formas de valorización, así como la regulación de los suelos contaminados, con el fin de proteger el medio ambiente y la salud humana." [52]

Las vías de tratamiento de las membranas al final de su vida útil son las siguientes:

• Vertederos:

Esta vía esta actualmente recogida bajo el real decreto 646/2020 del 7 de Julio, en la que se regula la eliminación de residuos mediante el depósito en vertederos. Esta normativa hace un especial énfasis en los tratamientos previos necesarios al vertido.

Los vertederos son la opción de eliminación de residuos históricamente más habitual. El termino vertido, se utiliza para la descripción del proceso de deposición en vertederos de residuos sólidos. La gestión de este tipo de residuos de manera controlada es una necesidad que crece directamente con la población de la geografía determinada, puesto que es dependiente de esta. Actualmente se define vertedero sanitario, a una instalación diseñada para cubrir la necesidad que supone el vertido de los diferentes residuos de manera controlada y con el menor impacto medioambiental. Existen otro tipo de vertederos, denominados vertederos únicos, estos recogen los vertidos de un componente determinado (habitualmente peligroso), como puede ser cenizas de combustión o amianto.

La mayoría de los vertederos, son para residuos sólidos municipales considerados no peligrosos, donde acabarán las membranas de OI debido a su naturaleza. En este tipo de vertederos se puede operar en conjunto con una trituradora, sin ser esto la practica más habitual, esta se usa





principalmente en procesos en los que la rápida descomposición de los residuos es un objetivo en cuanto a operación de la planta.

Esta vía es la más habitual en España para las membranas de OI debido a la gran cantidad de vertederos que existen y mucho de ellos sin la regulación adecuada. El impacto de los vertidos es relativamente bajo en comparación con otras vías, establecidas en la figura 27.

Las principales ventajas y desventajas del vertido de residuos se exponen en la siguiente tabla:

Tabla 8. Ventajas y desventajas del vertido de residuos

Vertederos					
Ventajas	Opción con menor coste asociado	Opción a verter diferentes tipos de residuos	Bajas emisiones de CO ₂	Bajo consumo de combustibles fósiles	
Desventajas	Generación de lixiviados por infiltración	Aparición de vertederos incontrolados	En contra de las propuestas de economía circular	Generación de suelo contaminado	Contaminación debido al olor producido en estas plantas

• Incineración:

Esta vía esta actualmente recogida bajo el real decreto 653/2003 del 30 de mayo, en el que se regulan los pasos y requisito para la incineración de residuos.

Es una vía de valorización energética de residuos que destaca por su eficacia a la hora de reducir el potencial nocivo de los mismos. Este método se basa en el procesado de los residuos por vía térmica, debido a su naturaleza es un gran productor de cenizas, CO₂ y calor. La reducción en el impacto provocado por los combustibles fósiles se debe a que los materiales que conforman la membrana tienen alto poder calorífico (membranas a estudio que son poliméricas) y son considerados buenos combustibles por lo que con el calor generado por este proceso es utilizado para la producción de energía eléctrica. Junto a la ventaja que supone la generación de energía, se suma a ella la reducción en el volumen de los residuos, llegando a reducir estos hasta en un 95%.





Estos sistemas funcionan habitualmente en un rango de 760°C-1100°C, con la capacidad de eliminar el total de los componentes combustibles que conforman el módulo. En el caso de las membranas de OI, es posible valorizar los módulos por esta vía, a excepción de la carcasa de fibra de vidrio con gran cantidad de componentes inorgánicos.

Gracias al contenido energético equivalente al carbón de la membrana, esta opción de valorización energética se ha impuesto como atractiva frente a otras vías de procesado. El tratamiento de residuos mediante la incineración se ha demostrado que en algunos casos puede ser menos perjudicial para el medioambiente que los vertederos, dependiendo de las características del suelo en determinadas geografías y sobre todo gracias al control de las emisiones gaseosas en las plantas de incineración.

Gasificación:

Esta vía esta actualmente recogida bajo el real decreto 815/2013 en el que se recoge el reglamento de emisiones industriales y de prevención y control integrados de la contaminación.

En el proceso de gasificación se somete a los diferentes residuos a altas temperaturas en una atmosfera con un contenido en oxigeno muy reducido, evitando de esta manera la combustión instantánea de los sólidos. Fruto de este proceso, se generan gases compuestos en su mayoría de CO, H₂ y CO₂ y una pequeña cantidad de sólido (escoria). Este gas, tiene un alto potencial calorífico y es utilizado mediante un proceso de combustión para la generación de energía.

Este proceso opera en paralelo con sistemas de control de contaminación para evitar la salida a la atmosfera de las cenizas provocadas durante la combustión con un alto poder contaminante. La valorización por esta vía ofrece ventajas en cuanto a generación de energía a partir de un residuo, pero habitualmente está limitada debido a la rentabilidad de estos procesos.

• EAF "Electric arc furnace":

Esta vía esta actualmente recogida bajo el real decreto 509/2007 del 20 de abril en el que se recoge el reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.

Una posible vida útil alternativa para los componentes que forman parte de las membranas es tomar estos como una fuente de carbono para la producción de acero en hornos de arco eléctrico (EAF). Este proceso ha sido estudiado directamente con residuos de membranas de OI





con resultados altamente beneficiosos [63]. Para este proceso es necesario realizar una separación de la carcasa de la membrana (inadecuada para este proceso). Junto a esta separación es necesario, realizar un previo lavado del plástico para evitar la presencia de contaminantes. Esta vía, está limitada por el alto gasto energético de los hornos.

Reciclaje:

Esta vía esta actualmente recogida bajo la ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados y 11/1997 en cuanto a los envases y residuos de estos.

Este proceso se basa en un reciclado mecánico, que presenta dos pasos, el de fusión del material y su posterior procesado para formar "pellets o granza". Este proceso requiere de una separación previa de los componentes del módulo ya que no se puede tratar todos los polímeros bajo las mismas condiciones (por sus diferentes temperaturas de fusión) con un posterior lavado y triturado de los componentes a procesar.

Mediante el reciclaje de los componentes por esta vía, se asume una pérdida de alrededor del 5% de la masa pudiendo ser mayor dependiendo del procesado final. El reciclaje de los materiales que componen la membrana es el mejor de los escenarios, sin tener en cuenta los que dotan a esta de una segunda vida útil (Conversión a NF o UF y reutilización directa en OI).

El reciclaje de los polímeros plásticos presentes en los módulos de ósmosis inversa (no necesariamente los que conforman la membrana), generan una disminución en las emisiones de efecto invernadero, por ejemplo, el PET genera una disminución de 0.93kg de CO₂ por cada kg de material reciclado y el PP de 1.25 kg de CO₂ por kg de plástico [63]. Teniendo en cuenta la viabilidad de este escenario en cuanto a estructuras disponibles y es una buena alternativa para las membranas desechadas, que es independiente del estado en el que estas se encuentren al final de su vida útil.

En este campo se destaca también el reciclaje químico. Esta vía alternativa es exclusiva para los polímeros. Este proceso consiste en la separación de los polímeros a los monómeros elementales que lo conforman, con la capacidad de poder volver a pasar por una fase de polimerización (conocida como alcohólisis). El reciclaje químico se lleva a cabo mediante una combinación de calor, presión, concentración de oxígeno y disolventes (si son necesarios) que dependerá de cada material a tratar. En el caso de las membranas de OI, en la poliamida la despolimerización por vía química genera caprolactama como producto [97].





Esta tecnología supone un gran avance en el campo de los polímeros, acercando estos a los objetivos óptimos en cuanto a huella medioambiental. Mediante el reciclado químico se pueden tratar plásticos contaminados por partículas procedentes de alimentos, que presenta un problema para el reciclado mecánico.

• Conversión a UF y reutilización directa en OI:

Este método se basa en asignar a un proceso diferente y menos exigente las membranas que por ciertas características han sido consideradas inadecuadas para el proceso en el que se encuentran. Las aplicaciones secundarias más favorables paren estos módulos que se van a reutilizar directamente son aquellas en las que el agua tratada destaca por su alta dureza, ya que en estos procesos hay un amplio ratio de reposición de membranas.

Estos procesos requieren de una limpieza y condiciones de conservación determinadas durante su transporte. En caso de que estas membranas no cumplan los requisitos adecuados para su reutilización directa en OI, se pueden procesar. Estos son los escenarios más favorables en términos medioambientales, siendo el de la reutilización directa ligeramente mejor que el de conversión a membranas de UF, esto se debe a la adicción de compuestos químicos necesarios en este proceso.

Independientemente de que este sea el mejor caso, no siempre es posible ya que las condiciones de las membranas al llegar al final de su vida útil no son las mismas, por lo que a la hora de su reutilización directa no tendrán las mismas características. Por otra parte, estos escenarios, tienen el valor añadido de que no se requiere de la producción de nuevas membranas por lo que la reducción en impacto generado es mucho menor en estos casos en comparativa. Actualmente existen diferentes vías alternativas para las membranas que han llegado al final de su vida útil entre las que destacan:

- Reutilización directa de las membranas para procesos menos exigentes como es el caso de la Empresa AQUATIP en Australia.
- Valorización de los compuestos que conforman el módulo de manera individual como es el caso de la empresa MemRe en Alemania.
- Tratamiento de limpieza de las membranas para volver a utilizarlas en procesos menos exigentes o como membranas de sacrificio como es el caso de la compañía Water Surplus.





En la siguiente imagen se aprecia el impacto medioambiental asociado a las diferentes vías que una membrana de ósmosis inversa tiene al final de su vida útil actualmente, siendo la incineración la que mayor porcentaje de emisiones de CO₂ genera.

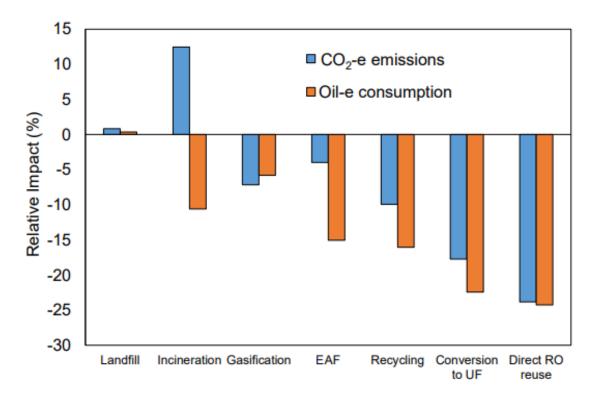


Figura 27. Emisiones de gases de efecto invernadero y agotamiento de recursos para la eliminación de un elemento de membrana de ósmosis inversa en términos de compensación relativa de la producción de membranas [63]

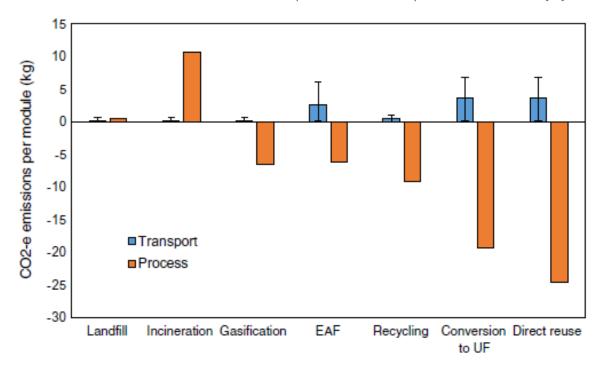


Figura 28. Contribución del transporte de membranas a la producción de CO₂ [64]





Los valores negativos en la gráfica se refieren a la correspondiente reducción en el consumo de combustibles fósiles y la disminución en emisiones de efecto invernadero.

Por lo tanto, según los datos que esta imagen recoge, las opciones óptimas desde un punto de vista medioambiental serían la deposición en vertederos y la incineración, por el contrario, las mejores alternativas, ordenadas de mayor a menor son la reutilización directa de las membranas, la conversión de las membranas a otras de menor grado de filtración, el reciclaje de los materiales que componen las membranas, EAF y por último gasificación.

En función de los resultados mostrados en las gráficas, la opción de reutilización directa y conversión son las que menor impacto medioambiental presentan, en contraposición con el vertido directo de los módulos, ya que esta no presenta ninguna ventaja ni valorización del producto.

En la siguiente imagen se recoge un análisis de los aspectos socioeconómicos de las diferentes alternativas para estos residuos.

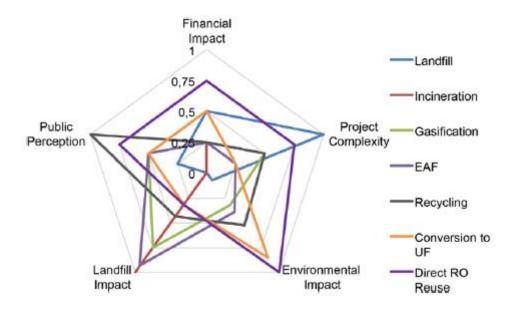


Figura 29. Análisis socioeconómico de las vías para reciclaje de membranas [66]

En la figura se destaca como aquellos sistemas que presentan una vía alternativa que reduce el impacto medioambiental tienen una mayor aceptación por parte de la población. Estos a su vez destacan por una mayor complejidad en el proyecto asociado a esa vía de valorización, por lo que son necesarios más estudios alineados con estas ramas de investigación para optimizar estos procesos y reducir su coste asociado.





En estudios realizados para la recuperación de membranas de OI [65, 66] destacan las diferentes investigaciones que se están llevando a cabo para la <u>reutilización de membranas de ósmosis inversa</u> que iban a ser depositadas en vertederos, proponiendo diferentes vías alternativas para la gestión de estos residuos. En este proyecto, **se analizará el proceso de conversión**.

Mediante la exposición de las membranas a una solución concentrada de cloro libre, es posible partiendo de una membrana de ósmosis inversa que ha llegado al final de su vida útil, conseguir membranas de nanofiltración y ultrafiltración, siendo este un claro ejemplo del reciclaje directo.

Por otra parte, cuando debido a las condiciones del módulo que va a ser reciclado esto no es posible, se puede realizar un proceso de reciclaje indirecto, separando las diferentes partes que conforman el módulo y aplicando a cada una de ellas el proceso adecuado. Dependiendo de la exposición a agentes contaminantes o corrosivos durante su vida anterior, estos pasaran por diferentes procesos de reciclaje (explicados anteriormente) [67] a continuación se detallan los materiales que conforman una membrana de OI similar a la que es objeto de este proyecto:

ElementoMaterialCarcasa exteriorFibra de vidrioEspaciadoresPolipropileno y poliésterMembranaPoliamida y polisulfonaTubo de permeadoAcrilonitrilo butadieno estireno (ABS)PegamentosResina EpoxyJuntas tóricas de gomaCaucho de etileno propileno dieno (EPDM)

Tabla 9. Materiales de una membrana de OI

- Aquellos materiales que no se han visto expuestos a agentes que afecten directamente a su naturaleza, seguirán los procesos habituales para su reciclado (EPDM y ABS).
- El poliéster, será reciclado mecánicamente, por lo que mediante este reciclado se obtendrá granza que servirá como materia prima a la hora de fabricar nuevos productos.
- Aquellos que hayan sido expuestos en su vida útil a agentes que lo hayan podido degradar parcialmente, pasarán por procesos de reciclaje químico que resultarían en gases de síntesis o en el monómero que conforma el polímero [68].

Debido a la diversidad de condiciones que puede presentar la membrana que va a ser reciclada, existe la posibilidad de volver a utilizar las membranas de ósmosis inversa regeneradas en el





mismo tipo de procesos. Estas se colocan en las posiciones extremas de los tubos de presión, actuando como membranas de sacrificio, este término indica que la funcionalidad de este tipo de membranas es la de acumular la mayor carga de suciedad, evitando que se acumule en las membranas nuevas y de esta manera alargar la vida útil de las que se encuentran en las posiciones intermedias.

Como respuesta a la inminente necesidad de actuar contra el problema que suponen los deshechos generados por los módulos de membranas de OI, nace en España el proyecto LIFE TRANSFOMEM, en el que participaron activamente iMdea agua, Sadyt y Valoriza agua, cuyo objetivo es el de aumentar la sostenibilidad, durabilidad y reducir el impacto medioambiental de los procesos de tratamiento de aguas mediante membranas de ósmosis inversa. De manera que estas membranas se reciclen mediante procesos de oxidación, dando lugar a membranas con características de NF y UF.

Fruto de los estudios realizados en este proyecto, nace una patente **(P201630931)** para el proceso de reciclado de las membranas de ósmosis inversa mediante el uso de una solución de oxidante.

Los siguientes puntos del documento tendrán en cuenta los estudios realizados en este proyecto y su alcance, teniendo en cuenta que actualmente es pionero en su campo, acotando los datos y estudiando la viabilidad técnica y económica de este proceso.





5.RECUPERACIÓN DE MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA MEDIANTE OXIDACIÓN

5.1. Estado del arte

Actualmente hay una gran cantidad de esfuerzos por equipos de investigadores de todo el mundo para encontrar una solución al problema de las membranas de OI como deshecho. En los últimos años se han obtenido grandes avances en las propiedades que evitan la incrustación de sólidos en las membranas y el gasto energético de estas, pero la investigación en referencia a la gestión de las membranas que han llegado al final de su vida útil no se encuentra mucha documentación.

Los principales problemas para tener en cuenta en los procesos con membranas de OI, son el gasto de energía y el ensuciamiento de esta, siendo dependiente de estos factores el precio del agua tratada.

La calidad del agua que entra como alimento es un fuerte condicionante para determinar la vida útil de la membrana, ya que cuanto mayor número de contaminantes tenga disueltos, más afectará a la superficie del material filtrante (poliamida). Habitualmente en la industria, la vida útil de los módulos de OI es de entre 5-10 años, dependiendo del proceso en el que se encuentren y en la posición que ocupen en el bastidor (siendo las primeras las que más ensuciamiento acumulan). Entre los actuales avances más importantes, se encuentran:

- "Antifouling membranes" [82]: El objetivo principal del diseño de membranas con antiincrustamiento de sólidos es mejorar su capacidad hidrófoba.
 - Membranas de nueva generación, mediante la polimerización interfacial (se añaden monómeros de amina polifuncionales en la piel de esta para que reaccione con los grupos de cloruro de acilo que no han reaccionado) entre otros procesos a destacar. Mediante este proceso se consigue una capa activa de la membrana más lisa, con un comportamiento mejorado frente al incrustamiento.
 - Modificación de la superficie de la membrana, mediante una alteración de las propiedades físicas (como la adsorción de tensioactivos y polielectrolitos para mejorar la repulsión electrostática o adición de polímeros que aumenten las





capacidades hidrófilas y disminuyan la rugosidad, que es directamente proporcional a la cantidad de incrustamiento), o mediante una modificación de las propiedades químicas (añadiendo a la superficie de la membrana cepillos de polímeros hidrófilos que aumentan las capacidades antiincrustantes mediante la generación de superficies menos rugosas mediante ATRP (polimerización por radicales de transferencia de átomos)).

• Reutilización de membranas: Mediante la limpieza, o recuperación de estos módulos estos pueden ser reutilizados de nuevo sin necesidad de realizar más tratamientos. En algunos casos, las membranas de OI que no presentan mucho ensuciamiento, pero ya no cumplen las características necesarias para su uso en el proceso en el que se encontraban, se pueden reutilizar directamente sin tratamiento previo teniendo cualidades similares a las de NF. Otras se pueden usar como membranas de sacrificio de manera que estas acumulen en ellas la mayor cantidad de óxidos orgánicos y metálicos. A continuación, se adjunta una tabla explicativa con las principales alternativas de estás membranas al final de su vida útil.

En la siguiente tabla se mencionan las vías alternativas para estas membranas en referencia al estado del arte actual.





Tabla 10. Vías de reciclaje y reutilización de las membranas de OI

Vía alternativa	Propósito de la membrana	Proceso	
Devikilia eliku	Membrana de OI reutilizada para NF	Caracterización de las membranas sin tratamiento previo [70]	
Reutilización	Membrana de OI reutilizada para OI de nuevo	Tratamiento previo con ácidos (H ₃ PO ₄) o compuestos alcalinos (NaOH) [71]	
	Reciclaje de OI para aplicaciones en OI	Tratamientos con ácido tánico [72]	
Reciclaje de membranas	Reciclaje para tratamientos terciarios con calidad de UF	Mediante la exposición a agentes activos de oxidación (NaOCL, K ₇ MnO ₄ , NaOH, H ₂ O ₂) [73]	
	Reciclaje para tratamientos de eliminación de bacterias con calidad de UF	Mediante la adición de cloro libre de manera activa a través de la membrana [74]	
	Reciclaje de membranas de OI para otros procesos diferentes	Mediante la adición de permanganato potásico como agente activo de manera activa a 4 bares de presión [75]	
	Reciclaje de membranas para obtener calidades de NF y UF	Mediante la adición de cloro libre de manera pasiva a través de la membrana [76]	





En la rama de estas investigaciones se está progresando en la dirección de los sistemas de filtración por gravedad a muy baja presión cuya principal ventaja es tener un coste mucho más bajo que los convencionales. En estas investigaciones, llevadas a cabo por IMDEA agua, LEQUIA y la UNESCO, se han realizado pruebas con membranas que han sido recicladas (con las condiciones descritas en la sección 5.2.).

En este proceso, se utilizó un novedoso sistema, patentado bajo **EP20382065.9** en el que se describe un accesorio que permite hacer funcionar las membranas mediante unas tapas que cubren los extremos del módulo de filtración, siendo la parte principal de la carcasa de fibra de vidrio en el módulo de filtración, al que se añadieron estas tapas para complementarlo. De esta manera se pueden evitar fugas por el lado de la alimentación y del permeado. Este sistema se describe en la **sección 5.3.**

5.1.1. Objetivos

Esta rama de investigación y el proyecto que la recoge, tienen como objetivo desarrollar una tecnología capaz de transformar los residuos de membranas de OI que han llegado al final de su vida útil en un recurso valioso para el tratamiento de aguas en otros procesos con menor requerimiento.

En función de estos objetivos, se detallan a continuación los procesos necesarios para llevar a cabo la transformación o reciclaje de estas membranas de OI a de NF y UF mediante una degradación química con hipoclorito de sodio.

Los valores de permeabilidad y rechazo obtenidos tras la operación de estas en una planta de desalación de estas membranas se exponen en esta sección, puesto que estos resultados ofrecen una visión mucho más realista del rendimiento real de los módulos, determinando de esta manera sus capacidades de aplicación en diversos tratamientos de agua.

En concordancia con los objetivos del proyecto LIFE TRANSFOMEM, se ha desarrollado un sistema que mejora la carcasa de los módulos de OI para poder permitir la filtración a muy baja presión (utilizando las membranas de OI recicladas), reduciendo de esta manera significativamente los costes de operación en el tratamiento de aguas.

5.2. Descripción del proceso de reciclado

Como se establece en la sección **2.4** en las membranas objeto de este estudio, la capa activa está formada por poliamida, una característica de este material es la sensibilidad de su estructura frente al cloro, a veces presente en el agua a tratar debido a previos procesos de





desinfección de esta. Es necesario caracterizar esta sensibilidad ya que en función del tiempo de exposición y de la concentración de cloro libre puede modificar la superficie de la membrana, degradando controladamente la capa activa (PA). En la siguiente figura se observa una visión esquemática de los pasos para el reciclaje de las membranas que han llegado al final de su vida útil.



Figura 30. Esquema del proceso de reciclaje

Con el objetivo de aprovechar esta cualidad frente a la exposición al cloro de la poliamida, en los estudios realizados por el proyecto LIFE TRANSFOMEM [77] en las instalaciones de IMDEA agua (Reciclaje de membranas para obtener calidades de NF y UF en la tabla 10), se realizaron diversos experimentos de manera que la degradación de la poliamida, en una atmosfera controlada pudiera dar lugar a membranas de filtración de un menor grado, atacando membranas de ósmosis inversa con arrollamiento en espiral, con los agentes químicos hipoclorito de sodio (NaOCl), acetona y N-metil-2-pirrolidona.

5.2.1. Proceso

Previo al tratamiento, mediante una autopsia (inspección visual de la membrana) es necesario identificar el ensuciamiento de las membranas que habían sido utilizadas anteriormente para tratamiento de agua salada o salobre. Para este análisis se almacenaron los trozos (216cm²) de membranas en seco y durante las previas 24h a la autopsia se sumergieron en una solución de agua ultrapura, sin ningún tipo de contaminante. Este proceso consiste en una disección de las membranas para una posterior inspección visual de las mismas. Se realizan raspados del material de la superficie y tras un secado se analizan con un análisis gravimétrico, una espectrometría de masas y pruebas microbiológicas [94].

En ambos casos el proceso se dio de manera pasiva, sumergiendo la membrana en la solución durante el tiempo determinado. Este proceso también se puede llevar a cabo de manera activa, mediante la circulación de la solución a través de la membrana con una presión de 2 bares y un caudal de 6000 L/h, este proceso de recirculación es similar al que se da en el lavado de las membranas.





En las siguientes imágenes se aprecian las diferencias principales entre el equipo necesario para llevar a cabo ambos procesos.



Figura 31. Planta piloto para transformación activa de las membranas

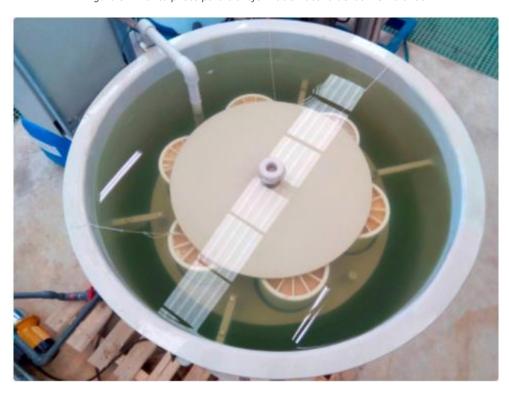


Figura 32. Planta piloto para la transformación pasiva de las membranas

Los mejores resultados en cuanto a permeabilidad se obtuvieron con la solución de **NaOCI**. En la siguiente figura se muestran los resultados de permeabilidad de las membranas tratadas con los diferentes reactivos (García-Pacheco et al) [78].





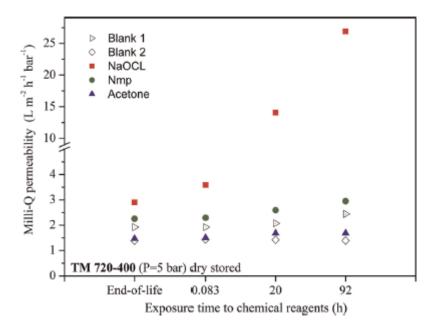


Figura 33. Permeabilidad de las membranas tratadas con ambos reactivos [78]

En la gráfica se aprecia como la permeabilidad de las membranas que han sido tratadas mediante el hipoclorito de sodio es mucho mayor en comparación a las tratadas con acetona o N-metil-2-pirrolidona, por lo que se deduce este como el mejor reactivo para llevar a cabo este proceso. Ya que esta característica es clave a la hora de determinar el rendimiento de la membrana.

Una vez identificado el mejor reactivo para este proceso, se realizaron dos pruebas para determinar la concentración y exposición optima ante este agente a la hora de conseguir los objetivos de transformación de membranas deseados y acercarse más a los valores a la hora de crear una planta piloto [78].

Tabla 11. Parámetros de exposición de las membranas

	Caso 1	Caso 2
Tiempo de exposición (h)	410	48
ppm de cloro libre	124	6200
Dosis de alimento (ppm*h)	50000	300000
Temperatura (ºC)	20	20

Finalmente se concluyó que con una dosis de 6000 ppm*h de cloro libre es suficiente para reciclar una membrana que ha llegado al final de su vida útil a una con características de NF,





mientras que para obtener las características pertinentes a las de UF, es necesaria una dosis como la mencionada en el caso 2.

5.2.2. Caracterización de la membrana reciclada.

Una vez realizado el proceso de exposición de la membrana a la solución de hipoclorito de sodio es necesario validar estos resultados mediante una caracterización de las membranas y de esta manera comprobar que se cumplen las características necesarias mediante los siguientes procedimientos:

- Reflectancia total atenuada: Se realiza mediante una espectroscopia ATR-FTIR, con un previo secado de las membranas para eliminar la humedad acumulada en el proceso de reciclaje.
- Microscopia electrónica de barrido: Mediante esta técnica se puede observar la sección transversal de las membranas (previamente congeladas en nitrógeno y rotas), también se realiza un segundo barrido para comprobar la superficie del material, analizando el tamaño de poro.
- Microscopia de fuerza atómica: Cuyos resultados se analizaron con estudios de topografía digital para determinar las características superficiales de la membrana.

Uno de los puntos más clave en la caracterización de las membranas es determinar su rendimiento.

 Sistema de flujo cruzado: Aplicando una presión constante a las membranas, mediante este sistema se pueden realizar las mediciones de permeabilidad. Con un alimento de una solución de agua destilada y polietilenglicol, teniendo esta una mezcla de diferentes pesos moleculares y mediante una cromatografía de exclusión por tamaño, finalmente se puede determinar el porcentaje de pesos moleculares retenidos.

5.2.3. Validación en planta piloto

En la siguiente imagen, destacan los resultados de los análisis de permeabilidad y rechazo de membranas de OI tratadas por este método con propiedades de Nanofiltración tras 8 meses de operación en un proyecto piloto en la desaladora de agua salobre de Cuevas de Almazora [87]. Estas membranas en el proceso de reciclaje se expusieron a una solución NaOCI, con una variación del tiempo de exposición dependiendo del objetivo del experimento, cuyas especificaciones se definen en la siguiente tabla.





Tabla 12. Dosis de cloro libre para obtener características de NF en las membranas recicladas

Objetivo	Concentración de cloro (ppm)	Dosis (ppm*h)
Validación de las investigaciones Ilevadas a cabo en García-Pacheco et al [77]	7446 ± 1292	6200, 12500, 33500, 42000, 46000
Efecto en el rendimiento de las membranas de UF a mayores exposiciones	12,385 ± 3040	350000, 600000, 800000, 10000000, 1700000

Finalmente, en este proyecto piloto de validación, se determinó que para obtener cualidades de nanofiltración (en membranas anteriormente utilizadas en desalación) se necesitaba una dosis entre 33000-46000 ppm*h y mayor de 350000 ppm*h para obtener cualidades de UF. Este proceso de reciclaje se llevó a cabo de manera activa con una presión transmembrana de 14 bar.

En referencia a las membranas que habían sido utilizadas en agua salobre, una dosis de 6200-12500 ppm*h fue necesaria con las mismas condiciones de operación mencionadas anteriormente en la **sección 5.2.1.**

En referencia a los procesos de reciclaje comentados anteriormente. Se destacan dos tipos de membranas primigenias (membranas de OI utilizadas para agua de mar en color verde y membranas de OI utilizadas para agua salobre en rojo), en color azul se muestra una membrana de ósmosis inversa de agua salobre. Ambas tratadas con las características mencionadas anteriormente.





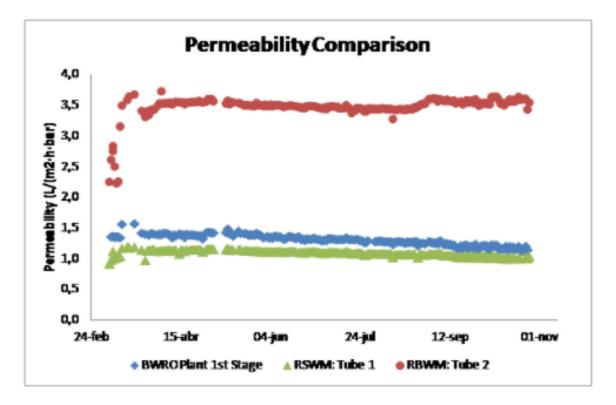


Figura 34. Permeabilidad de las membranas tras 8 meses de operación

En función de estos resultados para el tratamiento de aguas salobre se puede concluir que la permeabilidad ha mantenido los valores constantes a lo largo del tiempo tras un pequeño aumento en la fase inicial debido al incremento de iones monovalentes. Las membranas recicladas de agua de mar (verde) presentan una permeabilidad ligeramente inferior a la membrana de OI de agua salobre (azul), mientras que la membrana reciclada de agua salobre presenta una permeabilidad mucho mayor (rojo).

La continuidad de esta propiedad en el tiempo es un factor muy importante para poder determinar el rendimiento de una planta, siempre que los valores de rechazo de sales aseguren la calidad final del agua.





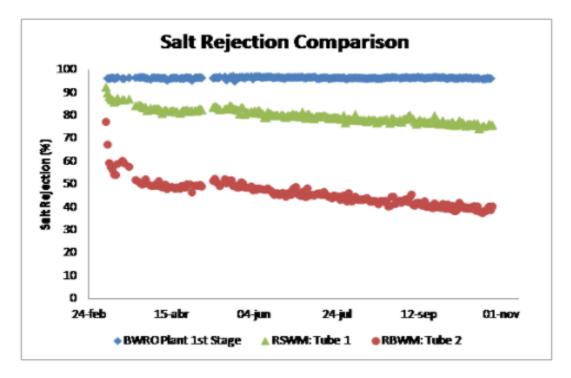


Figura 35. Rechazo de las membranas tras 8 meses de operación

Estos estudios se realizaron con la intención de transformar membranas de ósmosis inversa que han llegado al final de su vida útil en membranas de Nano y Ultrafiltración, dotándolas de una segunda vida en otros procesos o dentro del mismo proceso como una fase de prefiltración.

En este estudio llevado a cabo por IMDEA agua [79], se probaron 5 membranas de diferentes marcas comerciales, almacenadas en las mismas características de humedad y con los mismos procesos de exposición, alcanzando la mayoría de estas las cualidades pertinentes (en cuanto a rechazo y permeabilidad) a una membrana de Nanofiltración con un tiempo de exposición de 50h y cualidades de Ultrafiltración con un tiempo de exposición de 242 horas, ante el mencionado agente con cloro libre (con las concentraciones mencionadas anteriormente).

La metodología seguida para llevar a cabo esta transformación es sencilla y con garantía de resultados, de esta manera se obtiene un método de valorización para estas membranas cuyo destino más probable hubiera sido un vertedero.

Un previo lavado de las membranas puede ser un factor clave a la hora de llevar a cabo este proceso, ya que, en presencia de este, el contacto entre el agente químico de cloro libre y la poliamida se reduce dando lugar a una menor degradación del polímero, con una menos exitosa conversión de la membrana.

En función de los resultados anteriores, se puede concluir que las membranas recicladas de NF pueden ser reutilizadas en diversos procesos, como en pretratamiento de OI, generación de





agua para riego o como membranas de sacrificio (utilizadas al principio de los bastidores de membranas de OI para retener la mayor cantidad de sólidos disueltos y reducir el daño de las membras con capacidades de OI).

5.3. Filtración a muy baja presión impulsada por gravedad (GDM)

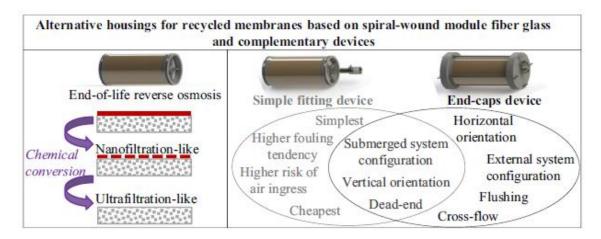


Figura 36. Esquema explicativo del sistema de carcasas patentado

La energía para aplicar la presión necesaria en las etapas de filtración con membranas es uno de los costos más importantes, de esta manera actualmente se avanza en estudios con sistemas que reduzcan este gasto energético de manera drástica, encontrando entre ellos el modelo utilizado por IMDEA agua, LEQUIA y UNESCO en el que la fuerza impulsora es la gravedad [90].

Esta tecnología tiene la capacidad de reducir ampliamente los costos de funcionamiento de este proceso (OPEX). Los sistemas de membranas por gravedad de muy baja presión (GDM) pueden utilizarse para la depuración. En este proyecto, se utilizaron membranas de ósmosis inversa de módulo espiral.

Las membranas utilizadas en este sistema fueron membranas recicladas mediante el método descrito en la **sección 5.2.** con características de NF y UF. En este caso se utilizaron membranas vírgenes, que mostraron tendencias en cuanto a rendimiento, similares a las de las membranas que habían llegado al final de su vida útil.

Los valores de permeado tras la operación de reciclaje se probaron con aguas desionizada, obteniendo cifras de 1.5-15 (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) para NF y 10-50 (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) para UF.

En este proceso, se realizó el diseño de dos dispositivos complementarios a la carcasa principal formada por fibra de vidrio. Estos, se diseñaron con materiales ligeros y con bajo coste de





fabricación (PVC), características apropiadas para estos sistemas impulsados por gravedad. Estos materiales se diferencian de los convencionales (a presión) formados por fibra de vidrio o acero inoxidable, como en el mencionado anteriormente de flujo cruzado para testeos de membranas. Esta tecnología se basa en añadir al tubo de permeado una pieza en sus extremos reduciendo de esta manera el diámetro de manera significativa (de 0.019m a 0.003m) [90].

Los extremos de las membranas se mantienen abiertos, dejando solamente posible un sistema sumergido, eliminando las salidas. De esta manera se puede llenar la membrana con la alimentación, recogiendo todo el efluente por el tubo de permeado, por lo que el caudal de entrada es el mismo al de salida ("dead-end").

Para el funcionamiento óptimo de las membranas, se utilizaron dos configuraciones cada una con un dispositivo diferente y ambas probadas en diversas condiciones. Durante la operación de los dispositivos, se utilizó como alimento una solución de agua de rio sintética, midiendo parámetros de funcionamiento como, rendimiento, ensuciamiento y obstrucción.

En la siguiente imagen, se diferencian las configuraciones con y sin los accesorios descritos, durante la experimentación con este nuevo sistema.

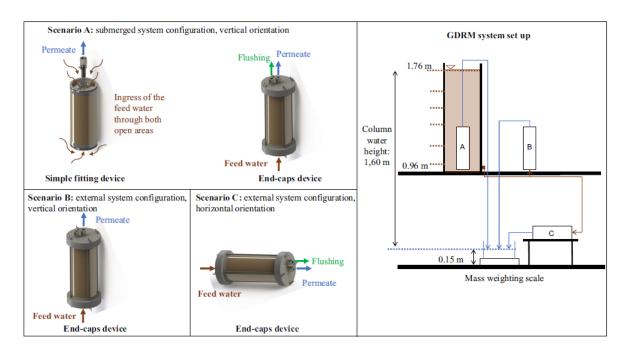


Figura 37. Posibles configuraciones de las tapas en los módulos de membranas de OI

En el escenario A, la disposición de la membrana es vertical, sumergida en el tanque de alimentación con las posibles configuraciones del diseño de tapas y sin este. Para la





configuración externa, se probaron dos disposiciones diferentes en horizontal (escenario C, habitual en los sistemas comerciales de flujo cruzado) y vertical (escenario B).

En el escenario C, con la membrana cercana al suelo, intentando encontrar la mayor similitud con respecto a los sistemas reales, durante todo el proceso de experimentación la línea de permeado se llenó de agua a 20ºC y se mantuvo con estas características durante todo el permeado. Este se recogió durante un periodo determinado de filtración para obtener el caudal de permeado (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) con los datos de altura a la que se encontraba el agua y el tubo extremo de permeado (obteniendo un permeado de 2.6L m⁻² h⁻¹ para las membranas de UF y 2.1-1.7 L m⁻² h⁻¹ para NF). En esta configuración (la más prometedora) el tanque de agua alimento, se sitúa por encima de la membrana en una orientación horizontal, que, mediante el peso de la columna de agua sobre esta, se consigue la presión necesaria para el filtrado.

En la siguiente tabla se aprecian los resultados de las diferentes pruebas con las diferentes configuraciones de posición para membranas recicladas con calidad de NF y UF (operando en "dead end"). Todos los resultados de operación de las membranas en la filtración de agua de rio sintética son en referencia a una presión de operación de 0.16 bar (1.60 m de altura de columna de agua).





Tabla 13. Permeabilidad de las membranas transformadas en el tratamiento de agua desionizada mediante GDM.

Parámetros			Permeabilidad (L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)			
Configuración			Sumergida		Externa	
Escenario			A-Vertical	A-Vertical	B-vertical	C-horizontal
	Carcasa			Dispositivo de tapas	Dispositivo de tapas	Dispositivo de tapas
Tipo de membrana	Características finales	Presión transmembrana (bar)				
	NF	0,16	7,5	7,9	7,6	8
Mambuana viugan		0,08	3,5	7,8	7,5	7,9
Membrana virgen	UF	0,16	18,2	17,8	19,2	19,3
		0,08	6,6	17,2	19,3	18,8

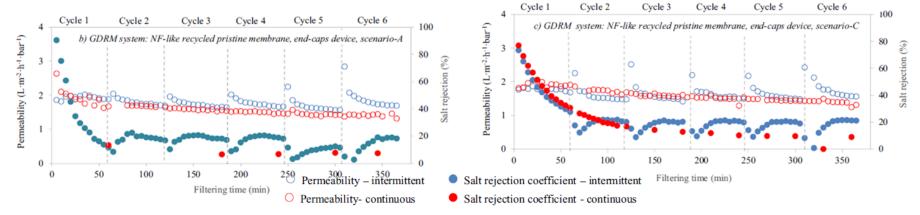


Figura 38. Permeabilidad y rechazo de las membranas de NF con los dispositivos de carcasa





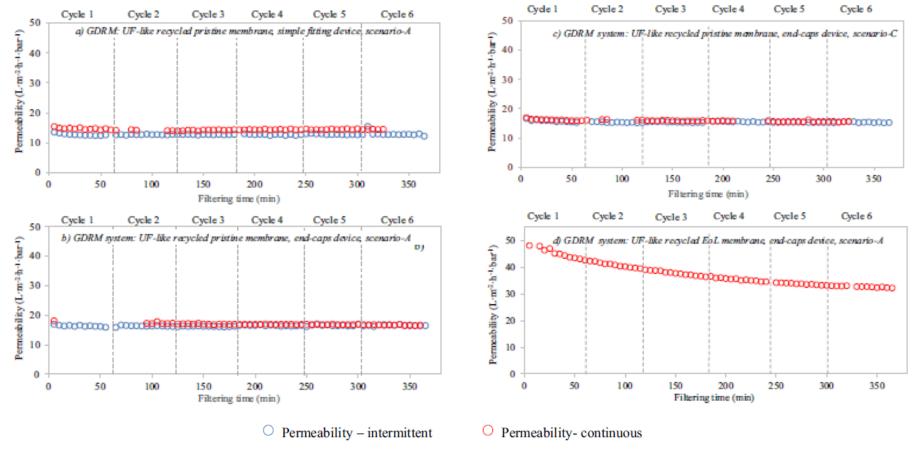


Figura 38. Permeabilidad de las membranas de UF en los diferentes escenarios.





- En referencia a las membranas con calidad de NF en la tabla 13 y figura 38 se muestran los resultados en cuanto a valores de permeabilidad y rechazo de sales, operando de dos maneras diferentes, en continuo y en modo intermitente, con las distintas configuraciones mostradas en la figura 7.
 - Filtración continua: Los resultados para esta prueba muestran una disminución del permeado a lo largo del tiempo de hasta llegar a estabilizarse en valores cercanos a los 1.7 (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹).
 - Filtración intermitente: En estos casos la membrana muestra un descenso en los valores de permeabilidad hasta llegar a los valores estables similares a la filtración continua, pero ligeramente superiores. En este proceso se aprecia una mejora tras los tiempos de relajación inducidos por el sistema intermitente en el que se realiza un lavado entre cada ciclo.

Los valores de rechazo de sales para ambos métodos sufrieron una drástica disminución tras 1 hora y 20 minutos de operación llegando a estar por debajo del 16%. La explicación que acompaña a este fenómeno es la formación de una capa límite en la superficie de la membrana con una gran concentración de sales, superior a la de la solución total reduciendo los valores de rechazo y afectando directamente a la permeabilidad de la membrana.

Una unión entre los lavados de la membrana y tiempos de relajación tras este lavado, provocan un aumento en el rechazo de sales debido a la disminución de esta capa limite. El ensuciamiento de la membrana en estos casos es reversible pudiendo recuperar en gran medida los valores de permeabilidad de la membrana.

Para las membranas recicladas con capacidades de UF (Figura 38), se realizaron diferentes pruebas de permeabilidad, con dos modos de operación, en continuo e intermitente. Los huecos en las gráficas que representan el funcionamiento en modo continuo se deben a errores en los sistemas de medida, pero se aproximan a la línea de tendencia que define el resto de los puntos con un error mínimo. Con estas sumergidas dentro del tanque de alimentación y con la configuración externa. En estas pruebas se reciclaron membranas de ósmosis inversa que no habían sido utilizadas anteriormente en comparación con las recicladas que habían llegado al final de su vida útil.

La membrana reciclada de final de vida útil se montó con los accesorios de tapas propuestos. Asimismo, es importante destacar como la permeabilidad de la membrana parte de unos





valores de 46.25 (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹) y disminuye de manera constante durante las primeras horas, para luego mantenerse en unos valores constantes. Se espera que este valor esté por encima de los valores críticos. Las membranas primigenias que se utilizaron para las pruebas muestran valores de permeabilidad menores pero constantes en el tiempo 16.25 (L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹).

En el caso de las membranas de UF el rechazo de sales se mantuvo constante en todos los casos con un valor menor al 5%.

Existen ciertas características que influyen en los valores críticos de permeabilidad como puede ser la configuración de membrana en espiral en vez de fibra hueca usada en sistemas GDM, por lo que se espera que los valores críticos de permeabilidad de las membranas recicladas de UF con arrollamiento en espiral, se encuentren en los valores estándar de flujo permeado para sistemas GDM. En estudios relacionados con sistemas GDM, se constata que si se realiza un lavado hacia delante después de cada ciclo mejoraban el rendimiento de la membrana.

5.4. Aplicación en depuración de aguas

La filtración GDM en procesos de depuración de aguas, es una tecnología con posibilidades de sustituir o complementar a los sistemas actuales debido a las reducciones en costes de operación que ofrece respecto a los batidores de membranas actuales a presión.

En estudios realizados por Wang Y, et al [88], se prueba el desempeño de estos sistemas en la depuración de efluentes secundarios de aguas residuales mediante un sistema GDM sumergido. Posteriormente se evaluó el ensuciamiento de la membrana para poder comprobar la eficiencia y necesidades de lavado de esta. Concluyendo en que tras un mes de operación los valores de flujo se estabilizaron, siendo esto debido al inicial ensuciamiento en las primeras fases de operación del módulo. Posteriormente las mediciones del efluente indicaron que la filtración de estos sistemas era la adecuada, estando conformados por una membrana de UF de placas planas.

En cuanto al objetivo que acomete este proyecto, el mencionado estudio, demuestra la viabilidad de estos sistemas para los tratamientos terciaros de aguas, pero se diferencia en la configuración del módulo de membranas. Posteriormente, bajo el marco del proyecto LIFE TRANSFOMEM, del que surge la idea de este trabajo, realizaron pruebas con 5 membranas de





Ol recicladas en la estación de depuración de aguas residuales (EDAR) de Guadalajara, a escala piloto [89].

En este proyecto, se reciclaron membranas de OI que habían sido utilizadas para agua salobre y para agua de mar con una extensión de 37 m² de superficie especifica. En este piloto, se concluyó que los métodos de operación óptimos fueron de un máximo de 16 horas. En la siguiente figura se muestran los resultados de permeado y rechazos obtenidos con tres configuraciones diferentes de la membrana (en espiral, semiabierta y estrella).

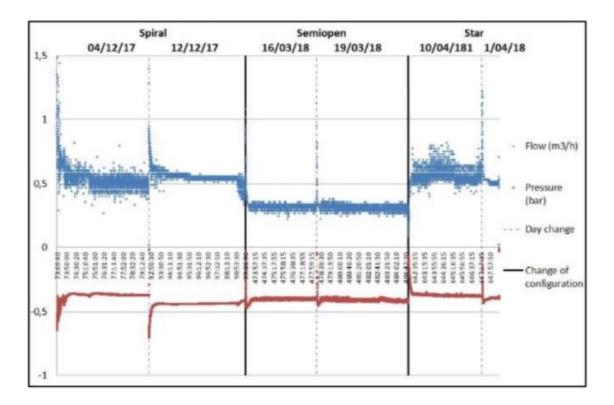


Figura 39. Filtración continua del efluente secundario (sin retrolavado).

En la figura anterior, se muestra como las membranas en espiral (objeto de este proyecto), presentan un mayor flujo de permeado (entre 0.44-2.96 m³/h donde gráficamente se puede apreciar una media de 0.65 m³/h aproximadamente), pero sufren una disminución con el tiempo, esto se debe a la acumulación de ensuciamiento que se puede solucionar mediante lavados manuales.

En cuanto a la calidad de agua conseguida, en esta planta piloto se obtuvieron los siguientes parámetros donde se establece una comparativa con la normativa vigente RD 1620/2007 (por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas). En la tabla se puede apreciar como el agua tratada cumple con las características necesarias en la normativa vigente.





Tabla 14. Calidad del agua tratada

	Alimento	Salida de la membrana de UF reciclada	Rechazo obtenido	RD 1620/2007
SST mg/L	1,5-156,0	0,0-0,4	99,9-100	5-35
Turbidez NTU	0,8	0,1-1,2	89,1-99,3	1-15
DQO mg/L	112	8,8-21,7	45,5-88,0	N/A
Nt mg/L	10,1-161,0	9,9	2,9	10
Pt mg/L	10,2	0,29	17,1	2
E.coli UFC/100 ml	0,35	0,0-200	100	0-10^4
Coliformes UFC/100 ml	0,032- 3,1*10^5	0,0-400	99,996-100	N/A

Estos resultados demuestran que la depuración de aguas mediante las membranas recicladas de UF es viable cumpliendo los requerimientos de calidad necesarios. Esta tecnología presenta un gran reto de implementación debido a la necesidad de lavados en ciertos momentos del proceso para poder restablecer el flujo de permeado necesario. Mostrando en este piloto una mayor vida útil y la conservación de la resistencia mecánica necesaria para la operación de las membranas recicladas de UF.

5.5. Desventajas y ventajas del proceso

5.5.1. Desventajas:

- Limitación de esta tecnología para ciertas aplicaciones, debido a los parámetros de permeabilidad y rechazo. El rechazo de sal de las membranas de NF limita su aplicación para la generación de agua dulce.
- En los procesos en los que el OPEX sea muy dependiente del gasto energético una reducción en el rendimiento de la membrana afectará negativamente.
- Para evaluar el funcionamiento de estas a nivel industrial es necesario realizar pruebas a largo plazo para poder determinar el comportamiento en el tiempo de los módulos.
- Dependencia de las plantas desaladoras para obtener membranas de OI que han llegado al final de su vida útil.





5.5.2. Ventajas:

- Reducción de la huella medioambiental evitando la deposición de membranas en vertedero u otras vías de final de vida útil con un mayor impacto en el medioambiente.
- Reducción de los costes de la membrana reciclada respecto a una nueva debido al proceso de reciclaje.
- Tecnología de conversión de membranas de OI novedosa a membranas de NF y UF.
- Las membranas de arrollamiento en espiral son las más comunes siendo estas las necesarias para el proceso de reciclado. El mercado de OI es mucho mayor que el de NF y UF, por lo que de esta manera se asegura la cadena de suministro.
- Este innovador sistema de tapas abre camino a los sistemas de filtración impulsados por gravedad en los que se puede reutilizar la fibra de vidrio del módulo de membrana de una manera fiable robusta y ligera.
- Se evita la entrada de aire en la membrana durante el proceso de filtrado, el lavado y
 reciclaje, gracias a las tapas. Estas incluyen una fijación mecánica evitando fugas en
 ambos lados de la alimentación y el efluente. En este sistema el diseño está establecido
 para filtrar en modo muerto, de manera que se bloquea el flujo del concentrado
 mediante la acción de una válvula.
- Las membranas regeneradas, son fácilmente transportables por su ligereza y cumplen los requisitos de robustez necesarios para su aplicación a proceso.
- Materia prima (membranas en espiral de OI) con bajo coste asociado.
- Este sistema permite el tratamiento de agua en zonas rurales, de emergencia o sin acceso a ciertos recursos mediante un único módulo de OI.
- Bajo precio por superficie \$6/m². Lo que permite obtener mayores flujos de permeado gracias a los €/m² de membrana.
- Tratamientos terciarios de agua mediante NF y UF.
- Prometedores resultados en potabilización y recuperación de aguas residuales UF.

Las membranas recicladas tienen la calidad suficiente para el tratamiento de agua doméstica. Este factor es de gran importancia ya que en el mundo hay casi 2.000 millones de personas sin fuentes de agua potable descontaminadas, provocando anualmente cerca





de 500.000 de muertes anualmente siendo la gran parte de estas en niños menores de 5 años [81].

Este tipo de sistemas permiten la generación de agua segura para su consumo en estas zonas. Unido a esto se destaca el agua potable como un recurso de primera necesidad en zonas de emergencia. Esta tecnología propone una solución a los anteriores problemas de una manera sostenible y respetando el medioambiente, (dando una segunda vida útil a módulos de ósmosis inversa que en su gran mayoría serian depositados en el vertedero).





6. PROCESO DE DEPURACIÓN DE AGUAS CON MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA REGENERADAS

6.1. Descripción del proceso

En vista de las características técnicas alcanzadas por las membranas recicladas, es posible la aplicación de los módulos recuperados con calidad de UF para la depuración de aguas mediante tecnología GDM, para ello es necesario determinar el dimensionado del sistema.

En los sistemas GDM, la presión transmembrana generada es función de la altura de la columna de agua situada encima de la membrana. Cuanto mayor es la altura de esta columna mayor es la presión generada y consecuentemente, mayor es el flujo de permeado.

En estudios realizados por García-Pacheco et al [91] se establece la variación del flujo y de la inversión en costes de capital para los sistemas de filtración GDM con membranas recicladas (*Sección 5.3*), resultando en la siguiente gráfica.

Variación del precio del montaje en función de la altura 150000 5,00 4,00 100000 3,00 2,00 50000 1,00 0 0,045 0,1 0,16 0,2 0,25 PTM (bar) Coste membrana 100€ ■Coste membrana 150€ Coste medio (€) Flujo estimado (L/m2h)

Figura 40. Variación del precio de montaje en función de la altura

En este análisis económico de los costes de la instalación, se aprecia como a mayor dimensionado (altura de columna de agua), más se reduce la inversión, ya que la presión es mayor por lo que un mismo módulo puede filtrar más cantidad de agua. Esto resulta en una menor cantidad de membranas necesarias cuanto mayor sea la altura del sistema.





Se supone un coste de la membrana de 150€, en referencia a García-Pacheco et al [92]. Teniendo en cuenta módulos de membranas recicladas de UF con un área de filtración de 37.5 m² (en base al tamaño de los módulos de 1 m de largo y 0.2 m de diámetro), se estima el m² de membrana a unos 4€ [92]. Otros estudios en referencia a este coste establecen un precio de 100€ por membrana Senán et al [93]. Por lo que se puede establecer una media entre ambos para determinar finalmente el precio (125€).

En función de los datos anteriores (flujo de permeado-coste, precio de la membrana y área de la membrana), se puede establecer el coste de este sistema para un caudal determinado. Consecuentemente, con el objetivo de poder validar económicamente esta solución en comparación con una planta real, se ha elegido la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de La China, situada en la comunidad de Madrid (Getafe). Esta planta, opera actualmente 356 días/año y 24 h/día, con un caudal de 117000000 m³/año [98].

La elección de esta EDAR se ha basado en los siguientes criterios:

- Esta estación tiene más de 50 años de antigüedad, por lo que es susceptible de renovar sus sistemas por unos más eficientes.
- Generación de malos olores a sus alrededores debido a las tecnologías obsoletas que se utilizan en la misma.
- Una importante cantidad del agua regenerada por esta planta se utiliza principalmente para riegos de jardines, estando esta aplicación completamente alineada con la tecnología propuesta en la sección 5, en función de las calidades de agua necesarias.
- Actualmente existen planes para modernizar esta planta.

En función de los anteriores criterios, se propone la tecnología objeto de este proyecto como alternativa viable en cuanto a calidad de agua regenerada, como se muestra en las anteriores secciones. A continuación, se realizan los cálculos necesarios para determinar la viabilidad económica de la instauración de un sistema GDM como sustitución del actual en la EDAR de la China.

En los cálculos económicos realizados, se tienen en cuenta los costes de capital para la línea de tratamiento de aguas. Los costes de operación necesarios no entran dentro de los parámetros de este cálculo. Independientemente, se analizará como estos pueden afectar al desempeño de la planta con el nuevo sistema.





6.2. Viabilidad en términos energéticos y costes

En función de los datos obtenidos y presentes en la revisión teórica realizada a lo largo de este proyecto, se sintetiza la información sobre el flujo de permeado para membranas de UF a diferentes alturas (altura de columna de agua) con un sistema GDM.

El flujo de permeado de una membrana se ha obtenido mediante la siguiente fórmula, donde el área de la membrana de UF reciclada se establece de 37,5 m², ya que los módulos tienen 1m de longitud y 0,2 de diámetro.

Ecuación 6. Flujo de permeado por módulo de UF

Flujo de una membrana = Flujo de permeado $\left(\frac{L}{m^2h}\right)$ * Área de una membrana (m^2)

Tabla 15. Cálculo del flujo de permeado para una membrana de UF reciclada en función de la altura del sistema

Altura (m)	Flujo (L/m²h)	Flujo de una membrana (m³/h)
0,45	0,67 [88]	0,025125
1	1,63 [91]	0,061125
1,6	2,65 [90]	0,099375
2,5	3,6 [91]	0,135

En los resultados se aprecia como, a mayor altura mayor es la cantidad de agua que puede tratar una membrana por unidad de tiempo. El aumento de esta cantidad en función de la presión se asemeja a una línea recta con una disminución de la pendiente a lo largo del tiempo.





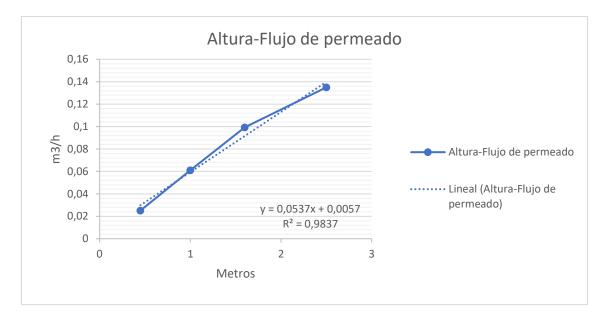


Figura 41. Representación gráfica de la altura frente al flujo de permeado por módulo de UF

De esta gráfica se puede obtener la recta de regresión lineal que permitiría establecer el flujo para mayores alturas, con una precisión aceptable para una validación económica preliminar.

En función de estos resultados, se calcula el volumen de agua filtrado por hora en la EDAR de la China, partiendo del agua tratada anualmente, donde se obtienen 13541,667 m³/h [98]. A este dato es necesario añadir los parámetros de funcionamiento de las membranas recicladas, ya que estas no operan en los mimos intervalos de tiempo. En referencia a la bibliografía [89], los parámetros de funcionamiento de estas membranas recicladas se han calculado para periodos de funcionamiento de 16 h con paradas intermedias que ocupan el 10% de este tiempo, resultando en un total de 14,4 h/día.

Mediante la aplicación de la siguiente formula se puede obtener el número de membranas necesarias.

Ecuación 7. Cálculo del número de membranas necesarias

$$N^{\underline{o}}$$
 de membranas necesarias $=rac{Q_t*T_t}{T_{UF}*Q_{UF}}$

Donde Q_t es el caudal total por hora de la EDAR de la China, T_t es el tiempo de funcionamiento diario de esta planta actualmente (24 h/día). T_{UF} es el tiempo de filtración diario de las membranas recicladas propuestas para obtener los parámetros óptimos de funcionamiento y Q_{UF} es el caudal de las membranas de UF recicladas a una altura determinada.





El número de membranas obtenido se redondea hacia la siguiente unidad, ya que en el caso de obtener una cantidad necesaria con números decimales implica la necesidad de un módulo completo más, al ser estos indivisibles.

6.2.1 Gran escala

En función de estos parámetros y estableciendo el precio medio de 125 € por membrana [92 93] se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 16. Coste de las membranas recicladas

	Cantidad de agua tratada m3/h	Membranas necesarias	Membranas necesarias	Precio de las membranas €
GDM 0,45	13541,6667	898286,3	898287	112.285.793,26€
GMD 1 m		369234,3	369235	46.154.283,12 €
GDM 1,6 m		227113,9	227114	28.389.238,29€
GDM 2,5		167181,1	167182	20.897.633,74€

En estos datos se puede ver como la inversión en los módulos reciclados es mucho menor a medida que aumenta la altura de la columna de agua. La opción más atractiva es la que se encuentra a mayor altura, pero es necesario tener en cuenta que cuanto mayor flujo de permeado tengamos, mayor va a ser el ensuciamiento [99] (se opera en modo "dead-end"). Los valores de flujo de las membranas recicladas de UF, sufrirán un descenso del permeado que se recupera en gran medida con cada lavado, por lo que una disminución de flujo debido al ensuciamiento de las membranas es esperada, reduciendo de esta manera la capacidad de regeneración de aguas.

Este descenso por ensuciamiento dependerá de la calidad del agua de entrada y de los sistemas de prefiltrado o separación de sólidos que se encuentren aguas arriba de la membrana. La necesidad de lavados de estas afectará directamente a los costes de operación de la planta, no necesariamente se necesitan paradas completas para realizarlo, ya que se puede hacer independientemente en cada módulo.

Como se aprecia en los resultados de la tabla, debido a los reducidos flujos de permeado que presentan los módulos reciclados de UF, el uso de este tipo de sistemas para tratamiento de aguas a gran escala como es la EDAR de la China es inviable. Esta planta abastece a un total de





1.335.000 habitantes y los costes de membranas en este caso serían de varias decenas de millones de euros, sin tener en cuenta la infraestructura necesaria para soportar la inabarcable cantidad de módulos necesarios. Por lo que en vista de estos resultados se establece que la tecnología de filtración mediante gravedad actualmente no es aplicable a gran escala para estos procesos.

Por otra parte, estos datos no refutan la posibilidad de implementación de las membranas recicladas en sistemas comunes bajo presión, ya que estas presentan las calidades de filtrado adecuadas para el tratamiento de aguas residuales.

6.2.2 Pequeña escala

En la depuración de aguas mediante membranas, la energía necesaria para el correcto filtrado es el mayor coste del proceso, por lo que los sistemas GDM representan una gran ventaja. En la industria de la depuración por OI, el coste del remplazo de membranas ronda el 7% del proceso [101]. Siendo la mayor parte restante de este los costes energéticos.

En función de estos datos, se establecen los siguientes cálculos para una población mucho menor, haciendo referencia a la ventaja que esta tecnología representa en zonas aisladas o rurales debido a su facilidad de implementación.

Los cálculos se establecen para una población de 3.000 habitantes que en referencia a los litros de agua tratados por la EDAR de La China esta necesitaría un total de 31,2 m³/h.

Es necesario para poder establecer una comparativa, determinar cuál sería el coste de esta misma instalación con membranas comerciales de UF similares y un sistema bajo presión. Para ello se puede tomar como referencia el módulo de filtración de UF de la marca Hydranautics "HYDRAcap40", ya que es una de las marcas de referencia en el mercado debido a su relación calidad precio. Estos módulos, son similares en tamaño a los propuestos para el sistema GDM, con una superficie de membrana de 30 m² y un flujo de permeado que oscila entre 1.8-4.6 m³/h, disminuyendo este en función del ensuciamiento (se establece la media entre los dos como valor operativo). Por lo que siguiendo los mismos pasos realizados para obtener el número de membranas necesarias mediante la ecuación 7, se obtiene el número de membranas de este tipo (10 membranas de este modelo). El precio de estas membranas en el mercado es de alrededor de 1000-1200 € en ventas al por menor (como es este caso). En función de los datos obtenidos ser realiza una tabla similar a la tabla 17.





Tabla 17. Comparativa membranas recicladas-comerciales

	Cantidad de agua tratada m3/h	Membranas necesarias	Membranas necesarias	Precio de las membranas €
GDM 0,45 m		2069,7	2070	258.706,47 €
GMD 1 m		850,7	851	106.339,47 €
GDM 1,6 m	31,2	523,3	524	65.408,81 €
GDM 2,5 m		385,2	386	48.148,15 €
HYDRAcap40		9,8	10	10.725,00 €

Como se puede apreciar, los precios del sistema GDM siguen siendo mayores, pero el número de membranas es abarcable para una instalación, por lo que se pueden tomar estos datos como referencia para realizar la comparativa.

De la misma manera que se ha descrito anteriormente, el principal coste de los sistemas de filtración comerciales es el energético, para obtener la presión transmembrana que permite el flujo óptimo de filtrado. En función de este factor, siendo aproximadamente el coste de adquisición y reposición de membranas un 7% del total del sistema, el precio operativo en referencia a los datos de la tabla del sistema comercial sería de 153.214 € mucho mayor que cualquiera de las opciones del sistema propuesto a excepción de la primera, que es la menos rentable debido al reducido flujo de permeado que ofrece.

En cuanto a los sistemas GDM habría que sumar el coste de la estructura necesaria para el funcionamiento, pero este sería sin ninguna duda mucho menor al comercial para sistemas habituales.

Se toman como referencia para comparativa los valores a 1.6 m y 2.5 m (en sistemas GDM) ya que son los que mejores resultados ofrecen.

En referencia a estos resultados, se puede concluir que el sistema de filtración por gravedad es viable y competitivo en cuanto a precio frente a los sistemas comunes, ya que, en estos últimos, el gasto energético es la mayor parte del precio del agua tratada, mientras que en los sistemas GDM ese coste desaparece.





6.3. Conclusiones

Finalmente, tras los resultados obtenidos en los previos análisis de viabilidad económica se pueden realizar las siguientes conclusiones.

- El uso de sistemas de filtración por gravedad a gran escala es inviable, ya que ofrecen un caudal muy bajo, por lo tanto, el número de membranas que serían necesarias para producir cantidades de agua equivalentes a las de una EDAR, es inabarcable estructuralmente de manera rentable. En referencia a los resultados de la tabla 16 una media de 30.000 membranas sería necesarias. Teniendo en cuenta que cada módulo ocupa 0.12 m³ un total de casi 4. 000 m³ representarían solo el espacio ocupado por las membranas.
- La cantidad de membranas necesarias para la producción a gran escala no solo representa un problema en términos de volumen. En concordancia con el proyecto, estos módulos provienen de membranas de OI recicladas, por lo que con estas cantidades y el desarrollo actual de la tecnología a nivel comercial sería muy complicado asegurar la cadena de producción de módulos reciclados.
- En referencia a la conclusión anterior, en el momento que se genere un mercado tan grande de membranas recicladas existe la posibilidad de que las grandes desaladoras, conviertan sus membranas desechadas en un activo valioso, subiendo el precio y limitando la viabilidad futura de este modelo de negocio. Esta situación podría darse en el caso de existir varias empresas comercializando membranas recicladas a gran escala, situación lejana a la actual.
- Los resultados de la tabla 17, muestran la viabilidad económica del uso de las membranas recicladas en sistemas GDM a una escala menor. La producción de agua cumple con las características necesarias y aprobadas por la legislación actual. Esta tecnología puede representar una solución para abastecer con agua depurada a zonas más rurales o aisladas. De esta manera estas zonas dispondrían de la capacidad de regenerar agua de manera autónoma con un mínimo gasto energético. Esta tecnología dotaría al mercado de la producción de agua de una mayor flexibilidad, deslocalizando la producción en ciertas zonas de menor consumo.
- La implementación de estos sistemas de manera modular crea la posibilidad de abastecer con agua depurada en zonas de emergencia. En la actualidad, la generación





de aguas en zonas tras una catástrofe medioambiental o en países en vías de desarrollo es un objetivo por cumplir. Esto se debe al alto coste de las infraestructuras y a la necesidad de una gran cantidad de energía, no disponible en estas zonas. En concordancia con el objetivo nº6 de la ONU para proveer de agua en calidades optimas a todo el mundo, esta tecnología se apoya en una generación prácticamente independiente de la capacidad de producción energética de las diferentes geografías.

- El uso de membranas recicladas persigue el objetivo de alcanzar una mayor economía circular en el mercado de la producción de agua, que actualmente deshecha miles de módulos, generando un fuerte impacto medioambiental. Este mercado se encuentra en constante crecimiento, por lo que este tipo de soluciones ofrecen una alternativa alineada con los objetivos de descarbonización para los años 2030 y 2050.
- La relación anteriormente comentada de esta tecnología, en concordancia con los objetivos de sostenibilidad de la ONU permite apoyar el crecimiento de esta en fondos europeos para el desarrollo de tecnologías como son los proyectos Horizonte Europa.





7.Bibliografia

- 1. Jones, E et al. Science of the Total Environment, 2019, 657, 1343-1356.
- 2. Baker, R.W. Membrane Technology and Applications Second Edi. ed. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England. 2004.
- 3. Anis, S.F., Hashaikeh, R., & Hilal, N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. Desalination, 2019, Volume 452, 159-195. Disponible en DOI: 10.1016/J.DESAL.2018.11.006.
- 4. Cerini, L. Apparatus for the Purification of Impure Solutions of Caustic Soda and the Like on Osmotic Principals, US patent, July 1929, 1, 719-754 and US Patent, July 1929, 1, 815-761.
- 5. Tuwiner, S.B. Diffusion and Membrane Technology, Reinhold Publishing Company, New York, NY, 1962
- 6. Chen, C, O'Neal, C.H y Craig, L.C. Rapid Dialysis for Aminoacylation Assay of tRNA, Anal. Chem. 1971, 43, 10-17
- 7. Ministerio de sanidad y política social. Guía de desalación, aspectos técnicos y sanitarios en la producción de agua de consumo humano, 2009 [consulta 7-06-2021]. Disponible en: https://www.mscbs.gob.es/profesionales/saludPublica/docs/Guia_desalacion.pdf.
- 8. Yongi, Y; Shiwei G y Yunxiang Z. Surface Properties of Reverse Osmosis Membrane. Revista de ciencia aplicada de polímetros, abril 2016, Volumen 105 (3), 1231-1266. Disponible en: https://doi.org/10.1002/app.25656
- Vrijenhoek, E; Hong, S y Elimelech, M. Influence of membrane surface properties on initial rate ofcolloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science, June 2001, volume 188 (1), 115-128. Disponible en: https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00376-3
- Baker, R. Membrane and technology applications. Membrane Technology and Research, Inc. Menlo Park, California, May 2005, Volume 6, Disponible en: DOI: 10.1002 / 0470020393
- 11. Wagner, J. Membrane filtration handbook, practical tips and hints. Filter-technics, Second Edition, November 2001, 126.
- 12. García Ivars, J. Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación. Instituto de Seguridad Industrial, radiofísica y medioambiente, Universitat Polítecnica de Valencia, junio 2015, 384.
- Lee, A; W.Elam, J y Darling, S.B. Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application. Environmental Science: Water Research & Technology, 2016, Volume 2, 17-42. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1039/C5EW00159E





- 14. Telléz-Hernández, R, et al. Revista de Simulación y Laboratorio. de enero a marzo 2018, Volumen 5 (14), 31-37, ISSN:2410-3462.
- Peng, K; C. Arnot, T y Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential, March 2011, Volume 370, 1-22. Disponible en https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036
- Lindbrathen, A y Hagg, M.B Glass membranes for purification of aggressive gases Part
 Permeability and stability. Journal of Membrane Science, may 2005, volume 259, 145–153. Available online at https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.056
- 17. Phillips, S.V, et al. Sea water desalination using glass hollow fibre membranes. Desalination, April 1974, Volume 14, Issue 2, 209-216. Disponible en: https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82053-6
- 18. Athayde, A.L; Baker R.W y Nguyen, P. Metal composite membranes for hydrogen separation. Journal of Membrane Science, September 1994, Volume 94, 299-311. Disponible en doi: https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00042-5.
- 19. Kayvani Fard, A, et al. Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination. Materials (Basel). Jan 2018, Volume 5;11(1): 74. doi: 10.3390/ma11010074. PMID: 29304024; PMCID: PMC5793572
- 20. Kumar. S, et al.A comprehensive model for catalytic membrane reactor. Int. J. Chem. React. Eng. 2006, 4.
- 21. Lia. L, et al. Reverse osmosis of ionic aqueous solutions on Amfi zeolite membrane, Desalination, 2004, 170, 309-316.
- 22. Li. L, et al.Desalination by reverse osmosis using Mfi zeolite membranes, J. Membr. Sci. 2004, 243, 401-404.
- 23. Lu, J et al. Organic fouling and regeneration of zeolite membrane in wastewater treatment. Separation and Purification Technololy., In Press, Corrected Proof, 2010, Volume 72 (2), 203-207. Disponible en DOI: 10.1016/j.seppur.2010.02.010
- Ashaghi, K.S.; Ebrahimi, M y Czermak, P. Ceramic ultra-and nanofiltration membranes for oilfield produced water treatment: A mini review. Open Environ, October 2007, 1, 1-8. Disponible en: http://dx.doi.org/10.2174 / 1876325100701010001
- 25. Kayvani Fard, A, et al. Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination. Materials (Basel). Jan 2018, 5;11(1):74. Disponible en: doi: 10.3390/ma11010074. PMID: 29304024; PMCID: PMC5793572.
- Changsheng, Z, et al. Modification of polyethersulfone membranes A review of methods. Progress in Materials Science, 2013, Volume 58, 76-150. Disponible en DOI: 10.1016 / J.PMATSCI.2012.07.002
- 27. Scharnagl, N y Buschatz, H. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. Desalination, September 2001, Volume 139, 191-198. Disponible en DOI: https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00310-1





- 28. Yang, Z, et al. A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification. July 2019, Volume 11(8). Doi: 10.3390 / polym11081252
- 29. Lau, W.J, et al. A Review on Polyamide Thin Film Nanocomposite (TFN) Membranes: History, Applications, Challenges and Approaches. May 2015, Volume 80: 306-24. Disponible en: doi: 10.1016 / j.watres.2015.04.037.
- 30. Yang, Z, et al. A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification. Polymers, August 2019, Volume 11 (8), 1251. Disponible en Doi: 10.3390/polym11081252
- 31. Widjaya, A, et al. A comparison of commercial reverse osmosis membrane characteristics and performance under alginate fouling conditions. Separation and Purification Technology, March 2012, Volume 89, 270-281. Disponible en Doi: 10.1016/j.seppur.2012.01.038
- 32. Kah, L; Arnot, T y Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-- Development to date and future potential. Journal of Membrane Science, March 2011, Volume 370 (1-2), 1-22. Disponible en DOI: 10.1016/j.memsci.2010.12.036
- 33. Lau, W.J, et al. A Review on Polyamide Thin Film Nanocomposite (TFN) Membranes: History, Applications, Challenges and Approaches History, applications, challenges and approaches. Water Res. September 2015, Volume 1;80:306-24. Disponible en doi: 10.1016/j.watres.2015.04.037.
- 34. García Ivars, J. Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación. Instituto de Seguridad Industrial, radiofísica y medioambiente, Universitat Polítecnica de Valencia, Junio 2015, 384.
- 35. Wagner, J. Membrane filtration handbook. Osmonics, February 2001, 129. Disponible en: https://es.1lib.limited/book/3082610/3827de?dsource=recommend
- 36. Kucera, J. Reverse Osmosis Design, Processes, and Applications for Engineers. April 2010, 416, ISBN: 978-0-470-88263-4
- 37. Baker, R. Membrane Technology and Applications, Inc. Newark, California. A John Wiley & Sons, Ltd., Publitacion, Second edition, 2004, 545, ISBN: 0470854456
- 38. Kausar, A. Phase Inversion Technique-based Polyamide Films and Their Applications:
 A Comprehensive Review. Polymer- PLatics Technology and Engineering, 2017,
 Volume 13, 1421-1437. Disponible en:
 https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1276593
- 39. Sotto Díaz, A. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Tesis Doctoral en la Universidad Juan Carlos en 2008. Disponible en: http://hdl.handle.net/10115/4605





- 40. Pourfayaz, F, et al. Combination of Plasma Functionalization and Phase Inversion Process Techniques for Efficient Dispersion of MWCNTs in Polyamide 6: Assessment through Morphological, Electrical, Rheological and Thermal Properties. Polym. -Plast. Technol. Engineer, 2015, Volume 54, 632-638
- 41. Boom, R.M, et al. Microstructures in phase inversion membranes. Part 2, the role of the polymer additive. J. Membr. Sci, 1992, Volume 23, 277-292.
- 42. Greenlee, L.F, et al. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. Water Res. May 2009, Volume 43 (9): 2317-48. Disponible end oi: 10.1016/j.watres.2009.03.010.
- 43. Greenlee, L.F, et al. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. Water Res. May 2009, Volume 43 (9): 2317-48. Disponible end oi: 10.1016/j.watres.2009.03.010.
- 44. Hyunkyung, L; Yongxun, J y Seungkwan, H. Recent transitions in ultrapure water (UPW) technology: Rising role of reverse osmosis (RO). Desalination, December 2016, Volume 399, 185-197. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.003.
- 45. Wenten, I.G y Khoiruddin. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. Desalination, August 2016, Volume 391, 112-125. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.12.011.
- 46. Chacón-Villalobos, A. Tecnologías de membranas en la agroindustria láctea 1. Agronomía mesoamericana, 2016, Volumen 17 (2), 243-264, ISSN: 1021-7444
- 47. Anuario estadístico de España, 2019 [consulta 7-06-2021]. Disponible en: ine.es/prodyser/pubweb/anuario19/anu19_completo.pdf
- 48. The world Bank. How Much Do Our Wardrobes Cost to the Environment?, 2019 [consulta 7-06-2021]. Disponible en: https://www.worldbank.org/en/news/feature/2019/09/23/costo-moda-medio-ambiente
- 50. Jones, E, et al. The state of desalination and brine production: A global outlook. Sci Total Environ. March 2019, Volume 657, 1343-1356. Disponible en: doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.076.
- Transfomen, Transformación de membranas desechadas de ósmosis inversa en membranas recicladas de ultra- y nanofiltración, 2014-2018 [consulta 7-06-2021].
 Disponible en: https://www.life-transfomem.eu/index.php
- 52. Boletín oficial del estado, Ley de residuos de la comunidad de Madrid. Mayo 2003. https://www.boe.es/buscar/pdf/2003/BOE-A-2003-10725-consolidado.pdf
- 53. Asociación Española de Desalación y Reutilización, Tratamientos terciarios para la reutilización del agua, 2019 [consulta 7-06-2021]. Disponible en: https://aedyr.com/tratamientos-terciarios-reutilizacion-agua/
- 54. Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento, Informe sobre aguas residuales en España, 2017 [consulta 7-06-2021]. Disponible en:





- https://www.asoaeas.com/sites/default/files/Documentos/Informe%20sobre%20ag uas%20residuales%20AEAS.pdf
- 55. Regeneración y reutilización de aguas depuradas, MITECO 2019, [consulta 07-06-2021]. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/concesiones-y-autorizaciones/reutilizacion-aguas-depuradas/
- 56. Regenerated wastewater by region, XIV Estudio Nacional Abastecimiento y Saneamiento, 2016. [consulta 06-06-2021] Disponible en: https://www.asoaeas.com/?q=content/xiv-estudio-nacional-aeas-aga
- 57. Water consumption (m3) by region, 2016, iagua. [consulta07-06-2021] Disponible en: https://www.iagua.es/
- 58. Ministerio de Sanidad y Política Social, Guía de Desalación: aspectos técnicos y sanitarios en la producción de agua de consumo humano, 2009 [consulta 7-06-2021]. Disponible en: https://www.mscbs.gob.es/profesionales/saludPublica/docs/Guia_desalacion.pdf
- 59. International desalination association (IDA), IDA water security handbook 2019-2020 [consulta 7-06-2021]. Disponible en: https://idadesal.org/e-library/ida-water-security-handbook/.
- 60. Lawler, W. Towards new opportunities for reuse, recycling and disposal of used reverse osmosis membranes, Desalination. August 2012, Volume 299, 103-112. https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.030.
- 61. Moradi, M.R, et al. End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition, Journal of Membrane Science, August 2019, Volume 584, 300-308. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.060
- 62. Moradi, M.R, et al. End-of-life RO membranes recycling: Reuse as NF membranes by polyelectrolyte layer-by-layer deposition, Journal of Membrane Science, August 2019, Volume 584, 300-308. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.060
- Lawler, W. Assessment of End-of-Life Opportunities for Reverse Osmosis Membranes, University of South Wales, School Of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, March 2015, 273.
- 64. Lawler, W, et al. Comparative life cycle assessment of end-of-life options for reverse osmosis membranes. Desalination, February 2015, Volume 357, 45-54. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.013
- 65. Lawler, W, et al. Comparative life cycle assessment of end-of-life options for reverse osmosis membranes. Desalination, November 2015, 357. Disponible en: Doi: 10.1016/j.desal.2014.10.013
- 66. García- Pacheco, R, et al. Life Membranes: Challenges and Opportunities, Compr. Membr. Sci. Eng (Second Edition), Elsevier,2017, Volume 4, 293-310. Disponible en: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12254-1.





- 67. Landaburu-Aguirre, J, et al. Fouling prevention, preparing for re-use and membrane recycling. Towards circular economy in RO desalination, Desalination, September 2016, Volume 393, 16-30. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.002.
- 68. García- Pacheco, R, et al. Le-Clech, End-of-Life Membranes: Challenges and Opportunities, Compr. Membr. Sci. Eng. Second Edition, Elsevier, 2017,293-310. Disponible en: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12254-1.
- Arostegui, A, et al. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, Polym. Degrad. Stab. 2006, Volume 91 (11), 2768-2774. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.019
- 70. García- Pacheco, R.Nanofiltration and ultrafiltration membranes from end-of-life reverse osmosis membranes: A study of recycling, 2017.
- 71. Ould Mohamedou, E, et al. New lives for old reverse osmosis (RO) membranes, Desalination, April 2010, Volume 253, 62-70.
- 72. Muñoz, S, et al. Life + remembrane: end-oflife recovery of reverse osmosis. Futurenviro, November 2014, 25-29. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/269294113
- 73. Da Silvia, M.K, et al.Rejuvenating polyamide reverse osmosis membranes by tannic acid treatment, Separation and Purification Technology, August 2012, Volume 100, 1-8. Disponible online en DOI: 10.1016 / j.seppur.2012.07.027.
- Rodríguez, J.J, et al.Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment. Desalination, 2002, Volume 150, 219-225. Disponible online en DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00977-3
- 75. Raval, H.D, et al. Rejuvenation of discarded RO membrane for new applications, Desalin. Water Treat, October 2012, Volume 48, 349-359. Disponible online en DOI: 10.1080/19443994.2012.704727
- 76. Lawler, W, et al. Production and characterisation of UF membranes by chemical conversion of used RO membranes. J. Membr. Sci, 2013, 447, 203-211.
- 77. Molina, Martínez, S, et al. Transformation of end-of-life RO membranes into recycled NF and uf membranes, surface characterization. The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse 2015/San Diego, CA, USA, 1-19.
- 78. Molina Martínez, S, et al. Transformation of end-of-life RO membranes into NF and UF membranes: Evaluation of membrane performance, Effect of sodium hypochlorite exposure on polysulfone recycled UF membranes and their surface characterization. The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse 2015/San Diego, CA, USA. Disponible en doi: 10.13140 / RG.2.1.4270.6404





- 79. Molina, S, et al. Effect of sodium hypochlorite exposure on polysulfone recycled UF membranes and their surface characterization Polymer Degradation and Stability, April 2018, Volume 150, 46-56. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.012.
- 80. García- Pacheco, R, et al. Transformation of end-of-life RO membranes into NF and UF membranes: Evaluation of membrane performance, Journal of Membrane Science. December 2015, Volume 495, 305-315, ISSN 0376-7388. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.025.
- 81. World health organization, Household water treatment and safe storage 2020 [consulta 7-06-2021]. Disponible en: https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/household/en/
- 82. Zou, H, et al., (2010). Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach, Sep. Purif. Technol, 72, 256-262.
- 83. Reverse Osmosis Membrane Market by Material Type (Cellulose-Based and Thin Film Composite), Filter Module (Plate & Frame, Tubular-Shaped, Spiral-Wound, And Hollow-Fiber), and Application (Desalination System, RO Purification System, and Medical Devices & Diagnostics): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018–2025, 266, [consulta 7-06-2021]. Disponible en: https://www.alliedmarketresearch.com/reverse-osmosis-membrane-market
- 84. Dynamic Growth for desalination reuse. International desalination Association, February 2019
- 85. Tchobanoglous, G. Handbook of solid waste management. McGRAW-HILL. Edición 2, July 2002, 950. ISBN: 9780071356237
- 86. P. Cheremisinoff, N. Handbook of solid waste management and waste minimization. Butterworth-Heinemann, December 2002, 477. ISBN: 9780080507811
- 87. García-Pacheco, R, et al. Validation of recycled membranes for treating brackish water at pilot scale. Desalination, May 2018, volume 433, 199-208. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.034
- 88. Wang Y et al. Gravity-driven membrane system for secondary wastewater effluent treatment: Filtration performance and fouling characterization. April 2017. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.027
- 89. García- Pacheco, R, et al. LIFE13 TRANSFOMEM: Reclaiming wastewater using recycled ultrafiltration membranes. IDA International Water Reuse and Recycling Conference, IDA18WRR-60313, June 2018, Valencia.
- 90. García Pacheco, R, et al. Novel housing designs for nanofiltration and ultrafiltration gravity-driven recycled membrane-based system. Sci Total Environ. May 2021, 1;767:144181. Disponible en: doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144181





- 91. Rivas Zuñiga A. Criterios para la gestión sostenible de membranas de ósmosis desechadas y propuesta de investigación para su uso en el tratamiento de agua residual. Junio 2020. Universitat de Girona.
- 92. García-Pacheco R. et al. End-caps design for gravity driven spiral wound membrana systems. Decentralize areas case study, in: IMSTEC20, 2020.
- 93. Senán-Salinas, J, et al. Recycling of end-of-life reverse osmosis membranes: Comparative LCA and cost-effectiveness analysis at pilot scale, Resour. Conserv. Recycl. November 2019, Volume 150, 104423. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104423.
- 94. Molina, S, et al. Transformation of end-of-life ro membrane into recycled nf and uf membranes, surface characterization. The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse, September 2015, Volume 15WC-51551, 19. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/305999265
- 95. Rogoff M.J. Solid Waste Recycling and Processing Planning of Solid Waste Recycling Facilities and Programs Second Edition. 2014, USA. Disponible en: ISBN: 978-1-4557-3192-3
- 96. Cossu R. SOLID WASTE LANDFILLING Concepts, Processes, Technologies. 2019 Cambridge USA. Diponible en: ISBN: 978-0-12-818336-6
- 97. Elergren M. et al. Reciclaje químico de desechos plásticos. Revista de la Sociedad Química del Perú 78, 105-119. Abril 2020. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/262471272
- 98. Sociedad Iberica de construcciones eléctricas, Explotación y mantenimiento de la EDAR de "La China" (Madrid) 2020, [consulta 9-06-2021]. Disponible en: https://www.sice.com/proyectos-relevantes/explotacion-y-mantenimiento-de-la-edar-de-la-china-madrid
- 99. Choi H. et al. Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment, Sep. Purif. Technol. 45 (2005) 68–78. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.02.010.
- 100. Lentech, Capillary ultrafiltration module 2021, [consulta 09-06-2021]. Disponible en: https://www.lenntech.com/Data-sheets/Hydranautics-HYDRAcap40-L.pdf
- 101. Lentech, energy desalination costs 2020. [Consulta 10/06-2021]. Disponible en: https://www.lenntech.com/processes/desalination/energy/general/desalination-costs.htm