



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**INSTITUTO DE SEGURIDAD INDUSTRIAL,  
RADIOFÍSICA Y MEDIOAMBIENTAL**

Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial

---

---

**APLICACIÓN DE LA ÓSMOSIS DIRECTA EN PROCESOS DE  
SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE FANGOS DE  
DEPURACIÓN**

---

---

**TESIS DOCTORAL**

Presentada por:

José Luis Soler Cabezas

Dirigida por:

Dr. José Antonio Mendoza Roca

Dra. María Cinta Vincent Vela

Valencia, julio de 2017



# Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, el Dr. J. Antonio Mendoza y la Dra. M<sup>a</sup> Cinta Vincent, por su inestimable apoyo, todo el tiempo que me han dedicado, sus buenos consejos y por haberme guiado tan bien durante estos años de doctorado.

En segundo lugar, agradecer a aquellas entidades, instituciones o personas que han dado soporte a la realización de la presente Tesis Doctoral. A Depuración de Aguas del Mediterráneo por su apoyo técnico y financiación, especialmente a Laura Pastor, Silvia Doñate y Eduardo Morales. También al Ministerio de Economía y Competitividad por su financiación a través del Programa RETOS. Al Servicio de Microscopía de la UPV por su asesoramiento en el análisis de las membranas, especialmente a Merche, Ximo, Manuel, José Luis y Alicia. Agradecer a Ana Vallés, del centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular de la UPV, su ayuda en la determinación del ángulo de contacto de las membranas. Al personal de mantenimiento de la ETSII de la UPV, especialmente a Luismi, Vallés y J. Luis. También a Pilar Tejeda por proporcionar fango para los ensayos.

En tercer lugar, un agradecimiento especial a M<sup>a</sup> José Luján, Eva Ferrer, Elena Zuriaga, Alba Casells, Salud Camilleri y Carlos Carbonell, compañeras y compañero de laboratorio (amigos todos) que en algún momento de la Tesis Doctoral han prestado una valiosa ayuda a la realización del mismo.

También quiero agradecer al resto de compañeras y compañeros de laboratorio y del Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental toda su ayuda y todos los buenos momentos que hemos pasado juntos. En especial a M<sup>a</sup> Carmen León, Mónica Martínez, Laura Moreno, Sergio Barredo, Rita Sánchez, Elena Albentosa, Irene Fernández, Julián Fernández, Adrià

Giménez, Bianca Lucas, Miriam Torà, Mireia, Silvia García, Gabriela, Ivan Brull, Rebeca, Rubén, Edu, Jorge García y M<sup>a</sup>José Corbatón.

Por otra parte, durante todos estos años de doctorado han sido muchos los compañeros y compañeras de otros países que he tenido el gusto de conocer. Aunque de diversos países y culturas, todos me han aportado algo, especialmente Anissa Aouni, Marcia, Gabriele Iorio, Alessandro Sacchetti, Chiara, Yeni Carreño, Angélica Gallego, Sara Mountadar, Kareem, Andrea, Mandy, Ken, Luca y Magdalena Cifuentes.

A mis amigos de siempre, Samuel Padilla, Javier Campos, José Escribá y José Moreno por su comprensión por la dedicación que implica la realización de una Tesis Doctoral.

Finalmente, un fuerte abrazo y una dedicatoria para mis padres.

“Para dominar la naturaleza primero debemos aprender a obedecerla”.

Francis Bacon.



# ÍNDICE GENERAL

---





<b>ÍNDICE .....</b>	<b>i</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>xxiii</b>
<b>ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS .....</b>	<b>xxix</b>
<b>RESÚMENES .....</b>	<b>xxxv</b>
<b>PREFACIO .....</b>	<b>xliii</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
I.1. OBJETIVOS.....	3
I.2. MOTIVACIÓN.....	4
I.3. CONTRIBUCIÓN .....	5
I.4. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS .....	6
I.4.1. Materiales de membrana. ....	6
I.4.2. Fundamentos teóricos de los procesos de membrana .....	8
I.4.3. Procesos de membrana .....	8
I.4.4. Aplicaciones de los procesos de membrana.....	10
I.4.5. Ensuciamiento .....	11
I.5. LA ÓSMOSIS INVERSA.....	11
I.6. LA ÓSMOSIS DIRECTA.....	14
I.6.1. Desarrollo histórico .....	15
I.6.2. Procesos de membrana conducidos por ósmosis (ODMP) .....	16
I.6.3. Aplicaciones .....	17
I.6.4. Ventajas e inconvenientes.....	18

I.6.5. Membranas de ósmosis directa.....	19
I.6.6. Configuraciones y módulos de ósmosis directa.....	20
I.6.7. Disoluciones de arrastre .....	23
I.6.8. Modelado de la ósmosis directa .....	24
I.7. DISOLUCIONES DE ALIMENTACIÓN Y ARRASTRE EMPLEADAS. ....	29
I.7.1. Estación depuradora de aguas residuales urbanas .....	29
I.7.2. Fangos de depuración.....	30
I.7.3. Tratamiento del fango .....	31
I.7.4. Escurrido de centrifuga.....	31
I.7.5. Salmuera procedente de fermentación de olivas de mesa .....	33
I.7.6. Agua residual de operaciones de salado de pieles de curtidos para su conservación.....	34
I.7.7. Salmuera de rechazo de proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa .....	35
I.7.8. Residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico .....	35
I.8. BIORREACTOR DE MEMBRANAS (MBR) Y BIORREACTOR OSMÓTICO DE MEMBRANAS (OSMBR).....	35
I.8.1. Biorreactor de membranas (MBR).....	35
I.8.2. Biorreactor osmótico de membranas (OsMBR).....	37
<b>CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>57</b>
II.1. DISOLUCIONES DE ARRASTRE EMPLEADAS .....	59
II.1.1. Disolución de arrastre simulada o sintética.....	59
II.1.2. Agua residual de la fermentación de la oliva.....	59
II.1.3. Agua residual de operaciones de salazón de pieles de curtidos para su conservación.....	60
II.1.4. Residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico .....	61

II.1.5. Salmuera de rechazo de proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa .....	62
II.2. DISOLUCIONES ALIMENTO EMPLEADAS.....	63
II.2.1. Agua residual de deshidratación por centrifugación (escurrido de centrífuga).....	63
II.2.2. Fango secundario.....	64
II.2.3. Agua residual sintética de alimentación al OsMBR .....	65
II.3. PLANTAS DE LABORATORIO UTILIZADAS .....	65
II.3.1. Planta de laboratorio de ósmosis directa.....	65
II.3.1.1. Módulo de membranas de tipo plano de ósmosis directa .....	68
II.3.1.2. Membranas de ósmosis directa .....	69
II.3.2. Biorreactor osmótico de membrana (OsMBR) .....	69
II.3.3. Planta de laboratorio con reactor biológico secuencial (SBR).....	72
II.4. Metodología de análisis y equipos analíticos .....	73
II.4.1. pH.....	73
II.4.2. Sólidos totales.....	73
II.4.3. Sólidos volátiles .....	74
II.4.4. Sólidos en suspensión.....	74
II.4.5. Demanda química de oxígeno (DQO) .....	74
II.4.6. Fósforo total .....	75
II.4.7. Nitrógeno amoniacal .....	75
II.4.8. Nitrógeno total .....	76
II.4.9. Determinación de iones.....	76
II.4.10. Microscopio de barrido electrónico (SEM).....	76
II.4.11. Microscopía FESEM y EDX .....	77
II.4.12. Microscopio de fuerza atómica (AFM) .....	78
II.4.13. Medidor de potencial Z .....	78
II.4.14. Separación de la fracción soluble del agua o fango .....	79
II.4.15. Reactivos para limpieza de la planta y de las membranas .....	79

II.4.16. Tiempo de Succión Capilar (TSC) .....	80
II.4.17. Medidor de ángulo de contacto .....	80
II.5. ENSAYOS DE ÓSMOSIS DIRECTA .....	82
II.5.1. Determinación de la presión osmótica de las disoluciones salinas.....	82
II.5.2. Conductividad .....	84
II.5.3. Calibración conductividad vs concentración de NaCl .....	84
II.5.4. Medida experimental de la densidad de flujo de permeado (Jw) ..	84
II.5.5. Medida experimental del flujo inverso de sales (Js).....	85
II.5.6. Cálculo del paso inverso específico de sales .....	85
II.5.7. Cálculo teórico de Jw (flux de agua) .....	85
II.5.8. Cálculo teórico de Js .....	86
II.5.9. Caracterización de las membranas vírgenes .....	86
II.5.10. Limpiezas (protocolos).....	86
II.5.11. Operación del biorreactor osmótico de membrana (OsMBR).....	87
II.5.12. Listado de los ensayos realizados .....	89
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS .....</b>	<b>97</b>
III.1. CARACTERIZACIÓN MEMBRANAS DE ÓSMOSIS DIRECTA.....	99
III.1.1. Densidades de flujo de permeado y paso inverso de sales según la concentración de la disolución de arrastre para cada una de las 3 membranas ensayadas .....	100
III.1.2. Análisis por microscopía SEM y AFM de las membranas vírgenes.....	102
III.1.3. Rugosidad de las membranas .....	108
III.1.4. Ángulo de contacto de las membranas .....	109
III.2. ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE ALTA SALINIDAD COMO DISOLUCIÓN DE ARRASTRE EN LA CONCENTRACIÓN DEL ESCURRIDO DE CENTRÍFUGA .....	110

III.2.1. Comparación de ensayos utilizando la misma membrana, la misma disolución de arrastre y diferente disolución de alimento.....	111
III.2.1.1. Comparación entre los ensayos 1 y 3, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), SFPA como disolución de arrastre y agua desionizada y escurrido de centrifuga como disoluciones de alimento, respectivamente.....	111
III.2.1.2. Comparación entre los ensayos 2 y 4, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), SART como disolución de arrastre y agua desionizada y escurrido de centrifuga como disoluciones de alimento, respectivamente.....	114
III.2.1.3. Comparación entre los ensayos 6 y 7, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-NW), SART como disolución de arrastre y agua desionizada y escurrido de centrifuga como disoluciones de alimento, respectivamente.....	116
III.2.2. Comparación de ensayos utilizando la misma membrana, la misma disolución de alimento y diferente disolución de arrastre .....	118
III.2.2.1. Comparación entre los ensayos 1 y 2, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), agua desionizada como disolución de alimento y SFPA y SART como disoluciones de arrastre, respectivamente .....	118
III.2.2.2. Comparación entre los ensayos 3 y 4, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), escurrido de centrifuga como disolución de alimento y SFPA y SART como disoluciones de arrastre, respectivamente .....	120
III.2.2.3. Comparación entre los ensayos 5 y 6, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-NW), agua desionizada como disolución de alimento y SFPA y SART como disoluciones de arrastre, respectivamente .....	122
III.2.3. Comparación de ensayos utilizando las mismas disoluciones de alimento y de arrastre y diferente tipo de membrana.....	123
III.2.3.1. Comparación entre los ensayos 2 y 6, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente) .....	124

III.2.3.2. Comparación entre los ensayos 4 y 7, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (escurrido de centrífuga y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente).....	125
III.2.3.3. Comparación entre los ensayos 1 y 5, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SFGPA respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente) .....	127
III.2.4. Comparativa densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y paso inverso de sales ( $J_s$ ) teórico y experimental .....	128
III.3. APLICACIÓN DE LA ÓSMOSIS DIRECTA AL ESCURRIDO DE CENTRÍFUGA UTILIZANDO DISTINTAS DISOLUCIONES DE ARRASTRE EN ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN. ....	130
III.3.1. Comparación de los ensayos DES1 y DES3 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (salmuera y agua desionizada) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM).....	132
III.3.2. Comparación de los ensayos DES2 y DES4 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (salmuera y escurrido de centrífuga) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM) .....	136
III.3.3. Comparación de los ensayos RSA1 y RSA5 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (RSA y agua desionizada) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM respectivamente).....	139
III.3.4. Comparación de los ensayos RSA2 y RSA4 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (RSA y escurrido de centrífuga respectivamente) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM respectivamente) .....	144
III.3.5. Comparación de los ensayos RSA6 y RSA7 de larga duración realizados con la misma membrana (AIM), disolución de arrastre (RSA) pero diferente disolución de alimento (escurrido de centrífuga y escurrido de centrífuga acidificada respectivamente).....	153
III.3.6. Comparación de los ensayos DES1 y RSA1 de larga duración realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), misma	

---

disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (salmuera y RSA respectivamente).....	159
III.3.7. Comparación ensayos de larga duración utilizando la misma membrana (HTI CTA NW) y diferentes disoluciones de alimento y de arrastre (DES1, RSA1, DES2 y RSA2).....	161
III.3.8. Comparación ensayos de larga duración utilizando la misma membrana (AIM) y diferentes disoluciones de alimento y de arrastre (DES3, RSA5, DES4 y RSA6).....	162
III.4. BIORREACTOR OSMÓTICO DE MEMBRANA (OSMBR). ....	164
III.4.1. Ensayo previo (SSLM=14 g/L) .....	164
III.4.2. Ensayo previo (SSLM=5 g/L) .....	167
III.4.3. Ensayo de mayor duración (SSLM=5 g/L) .....	170
III.4.4. Comparación ensayos biorreactor osmótico de membranas .....	174
III.4.5. Comparación ensayos reactor biológico secuencial (SBR) y biorreactor osmótico de membranas (OsMBR).....	175
III.5. ENSAYOS DE CONCENTRACIÓN DE FANGO SECUNDARIO DE EDAR.....	175
III.5.1. Ensayo preconcentración nº1.....	176
III.5.2. Ensayo preconcentración nº2.....	177
III.5.3. Ensayo preconcentración nº3.....	179
III.5.4. Ensayo concentración final.....	180
III.5.5. Comparación ensayos de concentración de fango secundario .....	181
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES</b> .....	189
IV.1. CONCLUSIONES.....	191
IV.1.1. Caracterización membranas de ósmosis directa.....	191
IV.1.2. Caracterización disoluciones de alimento y de arrastre .....	191
IV.1.3. Estudio de la aplicación de aguas residuales industriales de alta salinidad como disolución de arrastre en la concentración del escurrido de centrífuga.....	193
IV.1.4. Biorreactor osmótico de membrana (OsMBR).....	194
IV.1.5. Ensayos de concentración de fango secundario de EDAR .....	195

IV.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURA.....	195
IV.2.1. Operación del biorreactor osmótico de membranas en ensayos de mayor duración .....	195
IV.2.2. Diseño y construcción planta biorreactor osmótico de membranas (OsMBR) y de ósmosis directa para concentración de nutrientes en escurrido de centrifuga a escala piloto .....	196
IV.2.3. Investigación de nuevos residuos que puedan tratarse mediante ósmosis directa empleándose como disoluciones de arrastre.....	196
IV.2.4. Fabricación de membranas de ósmosis directa .....	196
<b>ANEXO I. CONTRIBUCIONES .....</b>	<b>199</b>
<b>ANEXO II. FICHA TÉCNICA MEMBRANAS .....</b>	<b>203</b>
<b>ANEXO III. PLANTILLA DE CÁLCULO .....</b>	<b>211</b>



# ÍNDICE DE FIGURAS

---



## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

<b>Figura I-1.</b> Diagrama del fenómeno de ósmosis directa. ....	14
<b>Figura I-2.</b> Diferentes modos de funcionamiento de los procesos osmóticos. Adaptado de [14].....	16
<b>Figura I-3.</b> Sentido del flujo de agua frente a la presión ( $\Delta P$ ) aplicada según el modo de funcionamiento. Adaptado de fuente: [14].....	17
<b>Figura I-4.</b> Concentración por polarización externa e interna. Fuente: [29] .....	18
<b>Figura I-5.</b> Polarización por concentración interna. a) ICP concentrativa. b) ICP dilutiva. Fuente: [14].....	19
<b>Figura I-6.</b> Configuraciones a) Equicorriente (“co-current”) b) Contracorriente (“counter-current). Fuente: [31] .....	20
<b>Figura I-7.</b> Módulo de placas y marcos (fuente:[33]).....	21
<b>Figura I-8.</b> Módulo de arrollamiento en espiral (desglose). Fuente: [14] .....	22
<b>Figura I-9.</b> Módulos de membrana de tipo tubular .....	22
<b>Figura I-10.</b> Membrana de fibra hueca (corte transversal). Fuente: [34] .....	23
<b>Figura I-11.</b> Presión osmótica generada por diferentes disoluciones de arrastre (cloruro de sodio, cloruro de magnesio, sucrosa y maltosa). Fuente: [36].....	24
<b>Figura I-12.</b> Vista aérea de una Estación Depuradora de Aguas Residuales urbanas. Fuente: EPSAR (Generalitat Valenciana).....	29
<b>Figura I-13.</b> Diagrama estación depuradora de aguas residuales urbanas. Fuente: [40].....	30
<b>Figura I-14.</b> Esquema de una centrífuga. Fuente: [43].....	32
<b>Figura I-15.</b> Aceitunas en salmuera dentro de bidones. ....	33
<b>Figura I-16.</b> Comparación entre sistema convencional de fangos activos y un bioreactor de membranas o MBR. Arriba: proceso de fangos activos. Abajo: bioreactor de membranas. Fuente:2 [53].....	36
<b>Figura I-17.</b> Diagrama de proceso de un biorreactor osmótico de membranas (OsMBR). En este caso con reconcentración de la disolución de arrastre mediante ósmosis inversa. Fuente: [53]....	38
<b>Figura I-18.</b> Evolución del número de artículos publicados sobre biorreactores osmóticos de membrana. ....	40

## CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS.

<b>Figura II-1.</b> Diagrama planta piloto de ósmosis directa .....	67
<b>Figura II-2.</b> Planta de ósmosis directa a escala de laboratorio.....	67
<b>Figura II-3.</b> Software “Kern BalanceConnection SCD-4.0” .....	68
<b>Figura II-4.</b> Módulo plano de ósmosis directa modelo CF042-FO de Sterlitech. a) vista general. b) mitad inferior.....	68
<b>Figura II-5.</b> Fotografía biorreactor osmótico de membrana (OsMBR).....	70
<b>Figura II-6.</b> Diagrama biorreactor osmótico de membrana (OsMBR) .....	71
<b>Figura II-7.</b> Reactor biológico secuencial por lotes utilizado en la siembra del biorreactor osmótico (OsMBR).....	72
<b>Figura II-8.</b> Microscopio de Barrido Electrónico (SEM) .....	76
<b>Figura II-9.</b> FESEM y EDX.....	77
<b>Figura II-10.</b> Paneles de control del FESEM.....	77
<b>Figura II-11.</b> Microscopio de fuerza atómica.....	78
<b>Figura II-12.</b> Definición del ángulo de contacto ( $\theta_c$ ). Fuente: [12] .....	80
<b>Figura II-13.</b> Ángulos de contacto y mojabilidad. A la izquierda se representa una superficie hidrofílica mientras que a la derecha se representa una superficie hidrofóbica. Fuente: [13].....	81
<b>Figura II-14.</b> Medidor de ángulo de contacto “Dataphysics OCA20” de Dataphysics Instruments GmbH. ....	81
<b>Figura II-15.</b> Presión osmótica del cloruro sódico según C. Tan [16] .....	82

## CAPÍTULO III. RESULTADOS.

<b>Figura III-1.</b> Correlación conductividad en función de la concentración de cloruro sódico. ....	99
<b>Figura III-2.</b> Densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) en función de la concentración de la disolución de arrastre (NaCl) para cada una de las tres membranas estudiadas. $Q=30$ L/h ( $v=9.37$ cm/s).....	100
<b>Figura III-3.</b> Paso inverso de sales ( $J_s$ ) en función de la concentración de la disolución de arrastre (NaCl) para cada una de las tres membranas estudiadas. $Q=30$ L/h ( $v=9.37$ cm/s). ....	101
<b>Figura III-4.</b> Micrografías SEM de la membrana “HTI CTA NW” virgen. a) cara activa (50 aumentos) b) cara soporte (150 aumentos) c) corte transversal (100 aumentos). ....	102
<b>Figura III-5.</b> Micrografías AFM de la cara activa de la membrana HTI CTA NW virgen. a) Resolución 20x20 micras b) Resolución 5x5 micras....	103

<b>Figura III-6.</b> Micrografías SEM de la membrana “HTI CTA ES” virgen. a) cara activa (200 aumentos) b) cara soporte (200 aumentos) c) sección transversal (750 aumentos).....	104
<b>Figura III-7.</b> Micrografías AFM de la cara activa de la membrana HTI CTA ES virgen. a) Resolución 20x20 micras b) Resolución 5x5 micras.....	105
<b>Figura III-8.</b> Micrografía FESEM de una membrana “Aquaporin Inside” virgen. a) cara activa (20K aumentos) b) cara soporte (5.07K aumentos) c) sección transversal (2.03K aumentos).....	106
<b>Figura III-9.</b> Micrografías AFM de la membrana Aquaporin Inside virgen. a) cara activa y resolución 20x20 b) cara activa y resolución 5x5 c) cara soporte y resolución 20x20 d) cara soporte y resolución 5x5 micras .....	107
<b>Figura III-10.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 1 y 3, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de arrastre (SFPA) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido centrífuga, respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s).....	111
<b>Figura III-11.</b> Micrografías SEM de la cara activa de la membrana tipo “HTI CTA ES” utilizada en los ensayos 1 y 3. Disolución de alimento: agua desionizada y escurrido centrífuga respectivamente. Disolución de arrastre: SFPA ultrafiltrada.....	112
<b>Figura III-12.</b> Micrografía SEM de la cara soporte de la membrana tipo “HTI CTA ES” utilizada en el ensayo 1 y 3 (disolución alimento: escurrido de centrífuga, disolución arrastre: SFPA ultrafiltrada). Aumentos: 150x.....	113
<b>Figura III-13.</b> Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 1 y 3, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de arrastre (SFPA) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido centrífuga, respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	113
<b>Figura III-14.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 2 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrífuga respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s).....	114
<b>Figura III-15.</b> Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 2 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de	

arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrífuga respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	115
<b>Figura III-16.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 6 y 7, realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), la misma disolución de arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrífuga respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	116
<b>Figura III-17.</b> Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 6 y 7, realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), la misma disolución de arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrífuga respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	117
<b>Figura III-18.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 1 y 2, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	118
<b>Figura III-19.</b> Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 1 y 2, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART, respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	119
<b>Figura III-20.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 3 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (escurrido centrífuga) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	120
<b>Figura III-21.</b> Micrografía FESEM de la cara activa de una membrana en la que se observan precipitados sobre la misma.....	121
<b>Figura III-22.</b> Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 3 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (escurrido centrífuga) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART, respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....	121
<b>Figura III-23.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 5 y 6, realizados con la misma membrana	

(HTI CTA NW), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....122

**Figura III-24.** Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 5 y 6, realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART, respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....123

**Figura III-25.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 2 y 6, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....124

**Figura III-26.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre con el tiempo para los ensayos 2 y 6, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....124

**Figura III-27.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 4 y 7, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (escurrido centrífuga y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....125

**Figura III-28.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de alimento y arrastre con el tiempo para los ensayos 4 y 7, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (escurrido centrífuga y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....126

**Figura III-29.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 1 y 5, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SFPA respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s). .....127

**Figura III-30.** Evolución de la conductividad de las disoluciones de alimento y de arrastre con el tiempo para los ensayos 1 y 5, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SFPA respectivamente) y diferente membrana

(HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (20 cm/s). .....	128
<b>Figura III-31.</b> Evolución densidad de flujo de permeado (Jw) a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: salmuera. Q=30 L/h (v=9.37cm/s). .....	132
<b>Figura III-32.</b> Evolución conductividades disoluciones de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: salmuera. Q=30 L/h (v=9.37cm/s).....	133
<b>Figura III-33.</b> Comparación entre los pasos específicos de sales (PIES) de los ensayos DES1 (membrana “HTI CTA NW”) y DES3 (membrana “AIM”) para varios cationes. Disolución de alimento: agua osmotizada. Disolución de arrastre: salmuera. ....	135
<b>Figura III-34.</b> Comparación entre los pasos específicos de sales (PIES) de los ensayos DES1 (membrana “HTI CTA NW”) y DES3 (membrana “AIM”) para varios aniones. Disolución de alimento: agua osmotizada. Disolución de arrastre: salmuera. ....	135
<b>Figura III-35.</b> Evolución densidad de flujo de permeado (Jw) a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: escurrido centrífuga. Disolución arrastre: salmuera. Q=30 L/h (v=9.37cm/s). .....	136
<b>Figura III-36.</b> Evolución conductividades disoluciones de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: escurrido centrífuga. Disolución arrastre: salmuera. Q=30 L/h (v=9.37cm/s).....	137
<b>Figura III-37.</b> Evolución densidad de flujo de permeado (Jw) a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA1) y AIM (RSA5). Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: RSA. Q=30 L/h (v=9.37cm/s). .....	140
<b>Figura III-38.</b> Evolución de la conductividad de las disoluciones de arrastre y alimento a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA1) y AIM (RSA5). Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: RSA. Q=30 L/h (v=9.37cm/s).....	140
<b>Figura III-39.</b> Paso inverso específico de sales (PIES) para cationes para los ensayos RSA1 y RSA5. Membranas: HTI CTA NW y AIM respectivamente. ....	143



- Figura III-40.** Paso inverso específico de sales (PIES) para aniones para los ensayos RSA1 y RSA5. Membranas: HTI CTA NW y AIM respectivamente. ....143
- Figura III-41.** Evolución densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA2) y AIM (RSA4). Disolución alimento: escurrido de centrifuga. Disolución arrastre: RSA.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ....144
- Figura III-42.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA2) y AIM (RSA4). Disolución alimento: escurrido centrifuga. Disolución arrastre: RSA.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ...145
- Figura III-43.** Imagen FESEM de la cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).....149
- Figura III-44.** Imagen FESEM en la que se muestra la primera área en particular analizada (rectángulo blanco) mediante EDX. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).....150
- Figura III-45.** Espectro EDX del área seleccionada en la Figura III-44. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).....151
- Figura III-46.** Imagen FESEM en la que se muestra la segunda área en particular analizada (rectángulo blanco) mediante EDX. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).....151
- Figura III-47.** Espectro EDX del área seleccionada en la Figura III-46. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).....152
- Figura III-48.** Imagen FESEM en la que se muestra la tercera área en particular analizada (punto blanco) mediante EDX. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).....152

<b>Figura III-49.</b> Espectro EDX del área seleccionada en la Figura III-48. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrífuga).....	153
<b>Figura III-50.</b> Evolución de las densidades de flujo de permeado (Jw) a lo largo del tiempo para los ensayos RSA6 y RSA7. Membrana: AIM. Disoluciones de alimento: escurrido centrífuga y escurrido centrífuga acidificado (pH 7.3) respectivamente. Disolución arrastre: RSA. Q=30 L/h.....	154
<b>Figura III-51.</b> Evolución conductividades disoluciones de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo para los ensayos RSA6 y RSA7. Membrana: Aquaporin Inside. Disolución alimento: escurrido centrífuga acidificado (pH 7.3). Disolución arrastre: RSA. Q=30 L/h. ....	155
<b>Figura III-52.</b> Evolución densidad de flujo de permeado (Jw) a lo largo del tiempo de los ensayos DES1 y RSA1. Membrana HTI CTA NW. Disolución de alimento: agua desionizada. Disoluciones de alimento: salmuera vs sulfato amónico (DES1 y RSA1 respectivamente). Q=30 L/h. ....	160
<b>Figura III-53.</b> Evolución conductividades de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo de los ensayos DES1 y RSA1. Membrana HTI CTA NW. Disolución de alimento: agua desionizada. Disoluciones de alimento: salmuera vs sulfato amónico (DES1 y RSA1 respectivamente). Q=30 L/h. ....	160
<b>Figura III-54.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado para los cuatro ensayos comparados (DES1, DES2, RSA1 y RSA2). Membrana: “HTI CTA NW”. Q=30 L/h.....	162
<b>Figura III-55.</b> Evolución de la densidad de flujo de permeado para los cuatro ensayos comparados (DES3, DES4, RSA5 y RSA6). Membrana: “AIM”. Q=30 L/h.....	163
<b>Figura III-56.</b> Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado (Jw) y de la conductividad de la disolución de alimento. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 14 g/L. Carga másica: 0.06 gDQO/gSS-d.....	165
<b>Figura III-57.</b> Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado (Jw) y de la conductividad de la disolución de arrastre. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 14 g/L. Carga másica: 0.06 gDQO/gSS-d.....	166

- Figura III-58.** Evolución temporal de las densidades de flujo de permeado experimentales y teóricas. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 14 g/L. Carga másica: 0.06 gDQO/gSS-d. ....167
- Figura III-59.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado (Jw) y de la conductividad de la disolución de alimento. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS-d.....168
- Figura III-60.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado (Jw) y de la conductividad de la disolución de arrastre. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS-d.....168
- Figura III-61.** Evolución temporal de las densidades de flujo de permeado experimentales y teóricas. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS-d.....169
- Figura III-62.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado (Jw) y de la conductividad de la disolución de alimento. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS-d.....170
- Figura III-63.** Micrografía FESEM de la cara activa de la membrana tipo “HTI CTA NW” utilizada en los ensayos del biorreactor osmótico de membranas. a) vista general a pocos aumentos. b) ampliación en donde se observa claramente la suciedad depositada.....171
- Figura III-64.** Micrografía FESEM de la cara soporte de la membrana tipo “HTI CTA NW” utilizada en el biorreactor osmótico de membranas. Aumentos: 92 x.....172
- Figura III-65.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado (Jw) y de la conductividad de la disolución de arrastre. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS-d.....172
- Figura III-66.** Evolución temporal de las densidades de flujo de permeado experimentales y teóricas. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS-d.....173
- Figura III-67.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº1. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART. Q=30 L/h (v=9.37 cm/s). .....176

- Figura III-68.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº1. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ..... 177
- Figura III-69.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº2. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ..... 178
- Figura III-70.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº2. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ..... 178
- Figura III-71.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº3. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ..... 179
- Figura III-72.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº3. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ..... 180
- Figura III-73.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de concentración final. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ..... 180
- Figura III-74.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre con el tiempo. Ensayo de concentración final. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s). ..... 181

# ÍNDICE DE TABLAS

---



**CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.**

<b>Tabla I-1.</b> Desarrollo histórico de los materiales para membranas. Fuente: [3].....	7
<b>Tabla I-2.</b> Evolución histórica de los modelos teóricos de los procesos de membrana. Fuente: [3] .....	8
<b>Tabla I-3.</b> Clasificación de los procesos de membrana. Fuente: [3].....	9
<b>Tabla I-4.</b> Clasificación de los procesos de membrana según tamaño de poro de la membrana y presión aplicada. Fuente: adaptado de [3].....	10
<b>Tabla I-5.</b> Hitos históricos en el desarrollo de la ósmosis directa y la ósmosis de presión retardada (Fuentes: [13][14][15]).....	15
<b>Tabla I-6.</b> Composición típica de escurrido de centrífuga. Fuente: [20]......	32
<b>Tabla I-7.</b> Comparativa ensayos con biorreactor osmótico de membranas disponibles en la bibliografía. ....	41

**CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS.**

<b>Tabla II-1.</b> Características de la salmuera resultante de la fermentación de la oliva de mesa .....	60
<b>Tabla II-2.</b> Caracterización del agua residual de operaciones de salazón de pieles de curtidos para su conservación. ....	61
<b>Tabla II-3.</b> Caracterización del residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico (sin ajustar pH). ....	62
<b>Tabla II-4.</b> Caracterización del residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico (con el pH ajustado). ....	62
<b>Tabla II-5.</b> Caracterización salmuera de rechazo de proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa.....	63
<b>Tabla II-6.</b> Características del agua residual de la deshidratación de biomasa digerida mediante centrifugación. ....	64
<b>Tabla II-7.</b> Caracterización fango secundario.....	65
<b>Tabla II-8.</b> Coeficientes osmóticos para corrección de la presión osmótica para el caso concreto del cloruro sódico (m es la molalidad).....	83
<b>Tabla II-9.</b> Listado de ensayos de corta duración. Disoluciones de arrastre: SART y SFPA. Disoluciones de alimento: agua desionizada y escurrido de centrífuga. ....	90
<b>Tabla II-10.</b> Ensayos de larga duración realizados con residuo de sulfato amónico (RSAX) como disolución de arrastre. ....	91

<b>Tabla II-11.</b> Ensayos de larga duración realizados con salmuera de desalación por ósmosis inversa (DESx).....	92
<b>Tabla II-12.</b> Ensayos de larga duración de concentración de fango secundario utilizando una disolución simulada que imita el agua residual del proceso de salado de pieles no curtidas (SART). .....	93
<b>Tabla II-13.</b> Ensayos de media y larga duración realizados con el biorreactor osmótico de membranas, utilizando como disolución de arrastre agua simulada que imita el agua residual del proceso de salado de pieles no curtidas (SART). .....	94

### **CAPÍTULO III. RESULTADOS.**

<b>Tabla III-1.</b> Rugosidades de las caras activas de las membranas de ósmosis directa ensayadas. ....	108
<b>Tabla III-2.</b> Rugosidades de las caras soporte de las membranas de ósmosis directa ensayadas. ....	109
<b>Tabla III-3.</b> Ángulo de contacto de las diferentes membranas de ósmosis directa ensayada.....	109
<b>Tabla III-4.</b> Listado ensayos realizados con SFPA y SART como disolución de arrastre. ....	110
<b>Tabla III-5.</b> Comparación densidad de flujo de permeado y paso inverso de sales teóricos frente a los experimentales. ....	129
<b>Tabla III-6.</b> Ensayos realizados con salmuera de desalación por ósmosis inversa (DESx). ....	131
<b>Tabla III-7.</b> Ensayos realizados con residuo de sulfato amónico (RSAx). .....	131
<b>Tabla III-8.</b> Composición iónica disoluciones ensayos DES1 y DES3. Membranas “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: agua desionizada. Disolución de arrastre: salmuera. ....	134
<b>Tabla III-9.</b> Composición iónica disoluciones de arrastre ensayos DES2 y DES4. Membranas “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido de centrífuga. Disolución de arrastre: salmuera .....	138
<b>Tabla III-10.</b> Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos DES2 y DES4. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido centrífuga. Disolución de arrastre: salmuera.....	139



<b>Tabla III-11.</b> Composición iónica disoluciones de arrastre de los ensayos RSA1 y RSA5. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: agua desionizada. Disolución de arrastre: RSA. ....	141
<b>Tabla III-12.</b> Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos RSA1 y RSA5. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: agua desionizada. Disolución de arrastre: RSA. ....	142
<b>Tabla III-13.</b> Ensayo RSA2. Analítica disolución de alimento (escurrido de centrífuga).....	146
<b>Tabla III-14.</b> Composición iónica disoluciones de arrastre de los ensayos RSA2 y RSA4. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido centrífuga. Disolución de arrastre: RSA. ....	147
<b>Tabla III-15.</b> Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos RSA2 y RSA4. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido centrífuga. Disolución de arrastre: RSA. ....	148
<b>Tabla III-16.</b> Balance de materia para el fósforo y el nitrógeno en la disolución de alimento (escurrido de centrífuga) de los ensayos RSA2 y RSA4 al inicio y al final del ensayo. ....	149
<b>Tabla III-17.</b> Composición iónica disoluciones de arrastre ensayos RSA6 y RSA7 (acidificado). Membrana “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido de centrífuga. Disolución de arrastre: RSA. ....	156
<b>Tabla III-18.</b> Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos RSA6 y RSA7 (acidificado). Membrana “AIM”. Disolución de alimento: escurrido centrífuga. Disolución de arrastre: RSA.....	157
<b>Tabla III-19.</b> Ensayos RSA6 y RSA7. Analítica disolución de alimento (escurrido de centrífuga) .....	158
<b>Tabla III-20.</b> Balance de materia para nitrógeno y fósforo ensayos RSA6 y RSA7 .....	159
<b>Tabla III-21.</b> Comparación ensayos de concentración. Densidades de flujo de permeado inicial y finales y duración del ensayo. ....	182
<b>Tabla III-22.</b> Comparación ensayos de concentración. Conductividades de las disoluciones de arrastre y alimento inicial y finales.....	182
<b>Tabla III-23.</b> Sólidos totales ensayos de concentración de fango secundario EDAR .....	183

<b>Tabla III-24.</b> Relaciones de concentración de sólidos totales y de volúmenes de los ensayos de concentración de fango secundario de EDAR.....	184
---	-----

# ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS



**Listado de abreviaciones:**

<b>Abreviación</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
<b>COT:</b>	Carbono orgánico total	(mg/L)
<b>DES:</b>	Salmuera de rechazo de proceso de ósmosis inversa	
<b>DQO:</b>	Demanda química de oxígeno	(mg/L)
<b>EPS:</b>	Sustancias poliméricas extracelulares	
<b>F/M:</b>	Relación entre alimento y microorganismos	(gDQO·gSS <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )
<b>PES:</b>	Poliétersulfona	
<b>PIES:</b>	Paso inverso específico de sales	(mg/L)
<b>RSA:</b>	Residuo de sulfato amónico	
<b>RSFS:</b>	Selectividad al flujo inverso de sales	(L/g) o (L/mol)
<b>SART:</b>	Salmuera escurrida de almacenamiento de residuos no curtidors de tenerías.	
<b>SFPA:</b>	Salmuera de fermentación de la oliva de mesa	
<b>SMP:</b>	Productos solubles microbianos	
<b>SSLM:</b>	Sólidos en suspensión en el licor de mezcla	(g/L)
<b>TFC:</b>	Thin film composite	
<b>TRC:</b>	Tiempo de retención celular (edad fango)	(días)
<b>TRH:</b>	Tiempo de retención hidráulico	(días)

**Listado de símbolos:**

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
<b>A:</b>	Permeabilidad al agua de la membrana	$(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1})$
<b>B:</b>	Permeabilidad al soluto de la membrana	$(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$
<b>D<sub>f</sub>:</b>	Coefficiente de difusión del soluto del alimento	$(m^2/s)$
<b>d<sub>h</sub>:</b>	Diámetro hidráulico del canal del alimento en el módulo	(mm)
<b>K o K<sub>m</sub>:</b>	Coefficiente de transferencia de masa	(m/s)
<b>Re:</b>	Número de Reynolds	(adimensional)
<b>R<sub>g</sub>:</b>	Constante gases ideales	$(L \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$
<b>S:</b>	Parámetro estructural	( $\mu m$ )
<b>Sc:</b>	Número de Schmidt	(adimensional)
<b>Sh:</b>	Número de Sherwood	(adimensional)
<b>t<sub>s</sub>:</b>	Espesor cara soporte	( $\mu m$ )

**Listado de símbolos con letra griega:**

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
<b><math>\lambda</math>:</b>	Conductividad molar	$(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$
<b><math>\theta</math>:</b>	Edad del fango	(días)
<b><math>\mu</math>:</b>	Viscosidad dinámica	(Pa·s)
<b><math>\Pi</math>:</b>	Presión osmótica	(Pa o bar)
<b><math>\rho</math>:</b>	Densidad	(Kg/L o g/mL)

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
<b><math>\nu</math>:</b>	Viscosidad cinemática	(m <sup>2</sup> /s)
<b><math>\epsilon_{\text{eff}}</math>:</b>	Porosidad cara soporte	(adimensional)
<b><math>\tau</math>:</b>	Tortuosidad cara soporte	(adimensional)





# RESÚMENES

---



# RESUMEN

## **“APLICACIÓN DE LA ÓSMOSIS DIRECTA EN PROCESOS DE SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE FANGOS DE DEPURACIÓN”**

La ósmosis directa es una técnica de membrana que permite concentrar unas disoluciones o diluir otras y que, además, permite hacerlo simultáneamente. Dado que esta técnica presenta las ventajas de operar sin necesidad de aplicar presión (la fuerza impulsora es la diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana) y se están desarrollando nuevas membranas que permiten operar a una mayor densidad de flujo de permeado, actualmente se están buscando nuevas aplicaciones para esta técnica, es decir, se están considerando nuevas disoluciones de alimento que concentrar y nuevas disoluciones de arrastre que diluir.

Por otra parte, la gestión de fangos de depuración procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas supone un reto medioambiental así como un gran impacto económico, pues se considera que el 60% del coste total de tratamiento de aguas residuales se corresponde con la gestión de estos fangos. En la presente Tesis Doctoral se han tenido en consideración corrientes de la línea de fangos o el fango activo en sí para su concentración/separación mediante ósmosis directa.

En la presente Tesis Doctoral se han realizado ensayos con una planta de ósmosis directa a escala de laboratorio para evaluar la viabilidad de la aplicación de la ósmosis directa a la concentración de fangos secundarios y también a la concentración de nutrientes en el escurrido de centrifuga. Para ello se han utilizado como disoluciones de arrastre varias corrientes residuales industriales reales: salmuera de fermentación del procesado de la oliva de mesa, residuo de conservación de pieles no curtidas, salmuera procedente de un proceso de desalación de agua de mar mediante ósmosis inversa y un residuo con sulfato amónico procedente de un proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico.

Por otro lado, los biorreactores osmóticos de membrana se están probando como alternativa en determinadas aplicaciones de depuración a los biorreactores de membrana tradicionales existentes en depuradoras de aguas residuales

urbanas, los cuales utilizan ultrafiltración o la microfiltración para separar la biomasa del agua depurada. Por ello, en la presente Tesis Doctoral también se ha experimentado con un biorreactor osmótico de membrana, a escala de laboratorio, con el fin de depurar agua residual urbana.

En los ensayos se ha utilizado dos membranas de ósmosis directa existentes en el mercado (HTI CTA NW y HTI CTA ES) y otra aún en fase de desarrollo (Aquaporin Inside).

Los resultados obtenidos indican: 1) Que a la vista de la caracterización de las membranas, la membrana tipo "Aquaporin Inside" es la más adecuada de las tres ensayadas para la concentración de nutrientes en el escurrido de centrifuga teniendo en cuenta su bajo paso inverso de sales y la densidad de flujo de permeado que produce. 2) Que la membrana tipo HTI CTA ES se ensucia más que la HTI CTA NW cuando se utiliza escurrido de centrifuga como disolución de alimento. 3) Que el residuo de conservación de pieles no curtidas provoca más ensuciamiento sobre la membrana que la salmuera de fermentación del procesado de la oliva. 4) Que, como disolución de arrastre, el residuo de sulfato amónico produce una densidad de flujo de permeado similar a la de la salmuera de rechazo de proceso de ósmosis inversa, a pesar de la mayor conductividad eléctrica del primero. 5) Que en los ensayos de concentración de fango secundario, se logró reducir el volumen 4.32 veces. 6) Que el biorreactor osmótico alcanzó rendimientos de eliminación de DQO elevados (70-100%) logrando así la correcta depuración del agua residual.

# RESUM

## **“APLICACIÓ DE L’OSMOSI DIRECTA A PROCESSOS DE SEPARACIÓ I CONCENTRACIÓ DE FANGS DE DEPURACIÓ”**

L’osmosi directa és una tècnica que permet concentrar unes dissolucions o diluir-ne unes altres i que, a més, permet fer-ho simultàniament. Atès que aquesta tècnica presenta l’avantatge d’operar sense necessitat d’aplicar pressió (la força impulsora és la diferència de pressió osmòtica entre ambdós costats de la membrana) i s’estan desenvolupant noves membranes que permeten operar a una major densitat de flux de permeat, actualment s’estan cercant noves aplicacions per a aquesta tècnica, es a dir, s’hi estan considerant noves dissolucions d’aliment per concentrar i noves dissolucions d’arrossegament que diluir.

Per altra part, la gestió de fangs de depuració procedents d’estacions depuradores d’aigües residuals urbanes suposa un repte mediambiental així com un gran impacte econòmic, ja que es considera que el 60% del cost total del tractament d’aigües residuals es correspon amb la gestió d’aquests fangs. En la present Tesi Doctoral s’han tingut en compte corrents de la línia de fangs o el fang actiu en sí per a la seua concentració/separació mitjançant osmosi directa.

En la present Tesi Doctoral s’han fet assajos amb una planta d’osmosi directa a escala laboratori per a avaluar la viabilitat de la aplicació de l’osmosi directa a la concentració de fangs secundaris i també a la concentració de nutrients en l’escorreguda de la centrifugació. Per això s’han utilitzat com a dissolucions d’arrossegament diversos corrents residuals industrials reals: salmorra de la fermentació del processament de l’oliva de taula, residu de conservació de pells no adobades, salmorra procedent d’un procés de dessalatge d’aigua de mar mitjançant osmosi inversa i un residu amb sulfat amònic procedent d’un procés d’absorció d’amoniac amb àcid sulfúric.

Per altra part, els bioreactors osmòtics de membrana s’estan provant com alternativa en determinades aplicacions de depuració als bioreactors de membrana tradicionals existents en depuradores d’aigües residuals urbanes, les quals utilitzen ultrafiltració o la microfiltració per a separar la biomassa de l’aigua depurada. Per tant, en la present Tesis Doctoral també s’ha experimen-

tat amb un bioreactor osmòtic de membrana, a escala de laboratori, amb la finalitat de depurar l'aigua residual urbana.

Als assajos han emprat dues membranes d'osmosi directa existents en el mercat (HTI CTA NW y HTI CTA ES) i una altra en fase de desenvolupament (Aquaporin Inside).

Els resultats obtinguts indiquen que: 1) En vista de la caracterització de les membranes, la membrana tipus "Aquaporin Inside" és la més adequada de les tres assajades per la concentració de nutrients en l'escorreguda de la centrifugació tenint en compte el baix pas invers de sals i la densitat de flux de permeat que produeix. 2) La membrana tipus "HTI CTA ES" s'embruta més que la "HTI CTA NW" quan s'utilitza escorreguda de centrifugació com a dissolució d'aliment. 3) El residu de conservació de pells no adobades produeix més embrutiment sobre la membrana que la salmorra de fermentació del processament de l'oliva. 4) Com a dissolució d'arrossegament, el residu de sulfat amònic produeix una densitat de flux de permeat similar a la salmorra de rebuig de procés d'osmosi inversa, a pesar de la major conductivitat elèctrica del primer. 5) En els assajos de concentració de fang secundari, el volum es va reduir 4.32 voltes. 6) El biorreactor osmòtic va assolir rendiments d'eliminació de DQO elevats (70-100%) i va aconseguir la correcta depuració de l'aigua residual.

# ABSTRACT

## **“FORWARD OSMOSIS APPLIED IN PROCESSES OF SEPARATION AND CONCENTRATION OF WASTEWATER TREATMENT SLUDGE”**

Forward osmosis is a membrane technique that allows the concentration of solutions or dilution of other solutions, simultaneously. As this technique has the advantage of working without applying pressure (the driving force is the osmotic pressure difference between both sides of the membrane) and also new membranes that works at higher flux are been developing, nowadays researchers are looking for new applications for forward osmosis.

On the other hand, the management of wastewater sludge from municipal wastewater treatment plants could represent environmental risk as well as a great economic impact, as the cost of this sludge treatment is estimated at 60% of the total cost of wastewater treatment. This doctoral thesis has taken into account effluents of the sludge treatment and the activated sludge itself in order to be concentrated/separated by forward osmosis.

In this doctoral thesis, tests have been performed in a lab-scale forward osmosis pilot plant in order to evaluate the feasibility of applying forward osmosis to the concentration of secondary sludge as well as nutrient concentration of digester centrate. To accomplish this, several wastewaters have been tested as draw solutions: fermentation brine from table olive processing, hide salting wastewater, brine from seawater desalination by reverse osmosis, and ammonium sulfate from ammonia absorption with sulfuric acid.

On the other side, osmotic membrane bioreactors are being tested as an alternative to conventional membrane bioreactor that use ultra or microfiltration in torder to separate the biomass from the purified waster. Thus, in this doctoral thesis tests have been performed in a lab-scale osmotic membrane bioreactor in order to treat municipal wastewater.

In the tests, two types of commercial available membranes (HTI CTA NW and HTI CTA ES) and other membranes still in development stage (Aquaporin Inside).

The results show that: 1) “Aquaporin Inside” membrane is the most suitable membrane for nutrient concentration of digester centrate in terms of reverse

salt flux and permeate of water flux. 2) HTI CTA ES membrane is fouled in a greater extent than HTI CTA NW membrane when digester centrate is used as feed solution. 3) Hide salting wastewater fouls the membrane to a greater extent than fermentation brine of table olives. 4) When used as draw solution, ammonia sulfate wastewater produces more water flux than brine from reverse osmosis desalination. 5) Secondary sludge volume was reduced by a factor of 4.32. 6) Osmotic membrane bioreactor could achieve high COD removal efficiencies (70-100%) attaining the aimed wastewater purification.



# PREFACIO

---



# PREFACIO

La presente Tesis Doctoral, titulada “Aplicación de la Ósmosis Directa en Procesos de Separación y Concentración de Fangos de Depuración”, se ha realizado dentro del Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial y se ha desarrollado en el marco de tres proyectos diferentes:

En primer lugar, se desarrollaron trabajos dentro del proyecto “TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE ALTO CONTENIDO EN MATERIA ORGÁNICA Y SALES MEDIANTE TECNOLOGÍAS DE MEMBRANA CON MINIMIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO Y EMPLEO DE MEMBRANAS MODIFICADAS. ESTUDIO DE SEPARACIÓN DE POLIFENOLES PARA SU VALORIZACIÓN” financiado por “DEPURACIÓN DE AGUAS DEL MEDITERRÁNEO, S.L.”.

En segundo lugar, se realizaron ensayos dentro del proyecto “ESTUDIO DEL ESPESAMIENTO Y LA DESHIDRATACIÓN DE FANGOS MEDIANTE ÓSMOSIS DIRECTA” financiado por ESAMUR (Entidad de Saneamiento y Depuración de la Región de Murcia).

En tercer lugar, se trabajó dentro del proyecto ODEON (DESARROLLO DE UN PROCESO DE BIORREACTOR DE MEMBRANAS PARA GESTIÓN DE EFLUENTES SALINOS) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Programa RETOS MICINN, Referencia RTC-2015-3582-5) y cofinanciado con fondos europeos de desarrollo regional (FEDER) y en el que participa la empresa Depuración de Aguas del Mediterráneo.

Como consecuencia de la realización de la presente Tesis Doctoral se han publicado dos artículos en revistas científicas del primer cuartil del JCR así como también se ha participado en varios congresos nacionales e internacionales. Para mayor información véase el Anexo I.

La Tesis Doctoral se ha estructurado en cuatro capítulos: introducción, material y métodos, resultados y conclusiones.

En el primer capítulo, “Introducción”, se define cuál es el objetivo que se pretende alcanzar, así como la problemática a tratar; se realiza un estudio del estado del arte de la ósmosis directa y de los biorreactores osmóticos de membrana.

En el segundo capítulo, “Materiales y métodos”, se detallan las aguas residuales a tratar, las plantas a escala laboratorio utilizadas, la metodología seguida en la realización de los ensayos de ósmosis directa, los reactivos y equipos de análisis utilizados así como la metodología seguida en la realización de dichos análisis.

El tercer capítulo, “Resultados”, muestra los resultados obtenidos, así como también la discusión de los mismos y su comparación con la bibliografía existente.

En el cuarto y último capítulo, “Conclusiones”, se indican las conclusiones derivadas a partir de los resultados obtenidos así como también se proponen líneas futuras de investigación.

Adicionalmente se ha incluido tres anexos, el primero recopila las contribuciones aportadas en revistas y congresos, el segundo anexo recopila las fichas técnicas de características de cada una de las membranas de ósmosis directa utilizadas y el tercero es una plantilla de MathCad para el cálculo de la densidad de flujo de permeado y el paso inverso de sales teóricos.

# Capítulo I

## INTRODUCCIÓN

---



## 1.1. OBJETIVOS

El **objetivo principal** de la presente Tesis Doctoral es evaluar experimentalmente la viabilidad de la aplicación de la tecnología de ósmosis directa a la separación y concentración de fango secundario (procedente de un proceso de fangos activos seguido de decantación secundaria) y de escurrido de centrifuga (procedente de la deshidratación mecánica de fango digerido anaeróbicamente).

Además, se tiene como **objetivo secundario** el estudio experimental de un biorreactor osmótico de membranas.

Los **objetivos específicos**, necesarios para el cumplimiento de los objetivos principales, son:

- 1) Revisión de la literatura científica existente sobre ósmosis directa y biorreactores osmóticos de membrana (libros, artículos y patentes).
- 2) El diseño, montaje, puesta a punto y operación de una planta de ósmosis directa, así como de un biorreactor osmótico de membrana, ambos a escala laboratorio.
- 3) Caracterización de varias membranas de ósmosis directa, comerciales (HTI CTA NW y HTI CTA ES) o en fase de desarrollo (Aquaporin Inside).
- 4) Caracterización físico-química del fango secundario y del escurrido de centrifuga, con vistas a su utilización como disoluciones de alimento en el proceso de ósmosis directa.
- 5) Caracterización físico-química de varias corrientes residuales industriales (salmuera de fermentación del procesado de la oliva de mesa, residuo de conservación de pieles no curtidas, salmuera de rechazo del proceso de ósmosis inversa y residuo con sulfato amónico procedente de un proceso de absorción de amoniaco con ácido sulfúrico), con vistas a su uso como disoluciones de arrastre en el proceso de ósmosis directa.
- 6) Evaluar mediante ensayos de laboratorio, con la mencionada planta de ósmosis directa, el proceso de ósmosis directa (evolución de la densidad de flujo de permeado y concentraciones de iones en ambas corrientes) utilizando varias disoluciones de alimento para su concentración así como varias disoluciones de arrastre para su dilución simultánea.

7) Puesta en marcha y operación de un biorreactor osmótico de membranas a escala de laboratorio.

8) Análisis de las membranas utilizadas en los ensayos en vistas a estudiar su ensuciamiento mediante microscopía FESEM (barrido electrónico) y espectrografía EDX (dispersión de rayos X).

## **I.2. MOTIVACIÓN**

La gestión de los fangos generados en una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) urbanas es de vital importancia, tanto medioambientalmente, por su impacto negativo sobre el medio natural en caso de no ser debidamente tratados, como económicamente, suponiendo de hecho una parte considerable del coste total de tratamiento del agua residual (la deshidratación de fangos supone un 50-60% de los costes totales de tratamiento en una depuradora de aguas residuales [1]). Además, el volumen de fangos generado es considerable, siendo el mayor coste tanto de inversión como de operación de todo el tratamiento [2].

Las tecnologías actualmente utilizadas en el tratamiento de los fangos (concentración y digestión seguida de centrifugación, principalmente) producen un residuo líquido (llamado “escurrido de centrífuga”) con altas concentraciones de nutrientes (fósforo y nitrógeno) que es enviado de nuevo a cabecera de planta, lo cual genera inconvenientes como aumento de las necesidades de oxígeno, y por consiguiente del coste en el proceso de depuración por fangos activos.

La ósmosis directa (OD) es una tecnología de membranas que se está empezando a aplicar en cada vez más campos del tratamiento de aguas y de fangos. Por tanto, podría ser de gran interés aplicar esta tecnología a diferentes tipos de corrientes que se producen en una estación depuradora. Sin pérdida de generalidad, esta técnica podría ser aplicada a la concentración de nutrientes del escurrido de centrífuga, así como a fangos secundarios, antes o después de digestión.

Por otra parte, la técnica de ósmosis directa permite no solo la concentración de una corriente líquida (p.ej.: agua residual o fango) sino la dilución simultánea de otra corriente líquida (con mayor cantidad de sales que la primera y llamada disolución de arrastre).



Este hecho permite una importante sinergia pues es posible tratar efluentes residuales de diferentes empresas con el fin de diluirlos y reducir así su concentración de sales, sirviendo de pretratamiento para un posterior proceso, como un tratamiento biológico, o un posterior vertido.

Sin un tratamiento adecuado estas corrientes residuales suponen un peligro medioambiental por su elevada salinidad que es nociva para el medio acuático y además los microorganismos utilizados en el tratamiento de aguas residuales urbanas no toleran dicha salinidad, ralentizando o incluso empeorando los procesos biológicos de depuración.

En la presente Tesis Doctoral se han probado cuatro aguas residuales distintas como disolución de arrastre en el proceso de ósmosis directa:

La primera ha consistido en un residuo procedente del proceso de fabricación de aceitunas de mesa, la segunda en un residuo de la conservación de pieles para curtido, la tercera fue una salmuera procedente de un proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa y la cuarta se trató de un residuo con alta concentración de sulfato amónico. Todas ellas se caracterizan por poseer una elevada concentración de sales.

### **I.3. CONTRIBUCIÓN**

La principal contribución de la presente Tesis Doctoral es el estudio del proceso de ósmosis directa y su aplicación a la depuración de aguas residuales para la concentración de fango secundario, la concentración de nutrientes en el líquido procedente de la deshidratación de fangos y para la separación de fango activo en un biorreactor. Estos procesos son novedosos pues no se han implantado aún a escala industrial.

Otra contribución importante es la utilización como disolución de arrastre de varias disoluciones que son en realidad residuos resultantes de otros procesos industriales. Además, tres de dichas disoluciones no habían sido documentadas (hasta donde sabemos) como disoluciones de arrastre. Su uso en el proceso de ósmosis directa puede hacer más apto el residuo para poder ser degradado por procesos biológicos así como reducir la peligrasidad asociada a su alta salinidad.

## **I.4. TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS**

Una membrana se define como una barrera semipermeable entre dos fases, que puede separar un componente que se mueve más rápido a través de la membrana que otros componentes [3]. Equivalentemente, una membrana es una barrera semipermeable entre dos fases homogéneas que rechaza unos compuestos y otros no de manera selectiva [4].

Las tecnologías de membrana tienen una gran importancia. De hecho se estima que el mercado global es de unos 10 billones de dólares (de 2010) de los cuales la hemodiálisis abarca 2.2 billones [4].

### **I.4.1. Materiales de membrana.**

Los materiales que se utilizan como membranas son diversos, desde las vejigas de animal utilizadas antiguamente (siglo XVIII) hasta los modernos TFC (película delgada compuesta o “Thin film composite” en inglés) y todavía sigue siendo un campo abierto de desarrollo (nanotubos y nanopartículas, membranas biomiméticas, ...).

Una primera clasificación divide los materiales de membrana en poliméricos (ejemplos: acetato de celulosa y poliamida) e inorgánicos (cerámicas, metal sinterizado, vidrio y zeolitas [4]). Estas últimas tienen mayor estabilidad química y térmica.

Los materiales disponibles para la fabricación de las membranas han condicionado el desarrollo de las distintas técnicas de membrana existentes, pues aunque algunos procesos ya se conocían conceptualmente mucho tiempo atrás, no ha sido hasta el desarrollo de membranas con las características adecuadas cuando realmente se han desarrollado estas técnicas.

La evolución histórica de las membranas puede observarse en la Tabla I-1.

Tabla I-1. Desarrollo histórico de los materiales para membranas. Fuente: [3]

<b>Datación</b>	<b>Evento</b>
Siglos XVIII y XIX	Vejiga de animal, goma elástica
1829	Membranas de goma homogéneas e hidrofóbicas
1855	Primera membrana sintética (colodión)
1877	Pfeffer usó membranas cerámicas
1907	Bechhold, membrana de nitrocelulosa
1944	Primer riñón artificial (hecho de celofán)
1962	Loeb y Sourirajan fabrican membrana asimétrica de acetato de celulosa
Años 1960	Membrana de fibra hueca
1963	Membranas capilares
1980	Primera membrana comercial de separación de gases
Años 2000	Nanotubos (1995-2004) Nanopartículas (2002-2010)
2005-2010	2005, membrana biomimética Película delgada de nanocompuesto

Cabe destacar la importancia que tuvo el desarrollo en los años 1960 de un proceso que permite obtener membranas libres de defectos y de alto flujo por parte de Loeb y Sourirajan [5]. Esto permitió el salto de la escala de laboratorio a la escala industrial y la aplicación de la ósmosis inversa. Hasta ese momento la teoría de ciencia de membranas estaba desarrollada pero las membranas existentes no eran fiables ni tenían el grado de selectividad adecuado y además eran caras, por lo que las aplicaciones eran sólo a escala de laboratorio [5].

### **I.4.2. Fundamentos teóricos de los procesos de membrana**

Por otra parte, los fundamentos teóricos implicados en los procesos de membrana también han sufrido una evolución histórica. Véase Tabla I-2.

Los modelos utilizados en los procesos de membrana se dividen, principalmente en modelos para membranas no porosas (membranas densas como las utilizadas en nanofiltración y ósmosis inversa) y para membranas porosas (como las utilizadas en microfiltración y ultrafiltración).

**Tabla I-2. Evolución histórica de los modelos teóricos de los procesos de membrana. Fuente: [3]**

<b>Datación</b>	<b>Evento</b>
1855	Teoría de difusión (Fick)
1856	Flujo a través de medio poroso (Darcy)
1887	Explicación termodinámica de la presión osmótica (Van't Hoff)
1888-1890	Ecuación de flujo de electrolitos bajo fuerza impulsora
1911	Teoría de equilibrio de membrana y potenciales de membrana (Donnan)
1931	Relación entre flujos y fuerzas (Onsager)
1958-1961	Modelo termodinámica irreversible (Kedem Katchalsky)
1950-1990	Modelo de disolución-difusión

### **I.4.3. Procesos de membrana**

De forma genérica se podría decir que un proceso de membrana es aquel en el que interviene una membrana semi-permeable para separar, concentrar o purificar especies químicas presentes en una mezcla (ya sea líquida o gaseosa) [6]. Aunque en la presente tesis se entiende por proceso de membrana aquel en el que interviene una membrana para filtrar o separar sustancias de una corriente líquida, si bien es cierto que las aplicaciones van más allá de la simple filtración, tal y como se verá más adelante.

Los procesos de membrana se pueden clasificar en función de la fuerza impulsora que utilizan. Esta fuerza impulsora puede ser inducida por un gradiente de presión (hidráulica o bien osmótica), por difusión, por gradiente eléctrico, gradiente térmico o gradiente químico.

Según la clasificación anterior, se tienen los siguientes procesos (Tabla I-3):

**Tabla I-3. Clasificación de los procesos de membrana. Fuente: [3]**

<b>Fuerza impulsora</b>	<b>Procesos de membrana</b>
Gradiente de presiones	Microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, ósmosis directa, ósmosis por presión retardada.
Por difusión	Diálisis, pervaporación, celdas de combustible
Gradiente eléctrico	Electrodiálisis, electrodesionización
Gradiente térmico	Destilación por membranas Cristalización por membrana
Químicos	Matriz mixta, transporte facilitado, extracción por membranas

De entre los procesos anteriores, en la presente tesis únicamente se van a considerar aquellos cuya fuerza impulsora es un gradiente de presiones. Dichos procesos se pueden clasificar, a su vez, en función del tamaño de poro de la membrana que utilizan y de la presión aplicada. Los procesos más utilizados se pueden observar en la Tabla I-4.

**Tabla I-4. Clasificación de los procesos de membrana según tamaño de poro de la membrana y presión aplicada. Fuente: adaptado de [3].**

<b>Proceso de membrana</b>	<b>Corte molecular (Dalton)</b>	<b>Tamaño poro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Presión operación (bar)</b>
Microfiltración	>100000	0.1-10	2
Ultrafiltración	>2000-100000	0.01-0.1	5
Nanofiltración	300-1000	0.001-0.01	5-15
Ósmosis inversa	100-200	<0.001	50-80

Desde el punto de vista de los compuestos que son capaces de retener, el proceso de microfiltración es capaz de retener partículas de tamaño superior a la decena de micra, mientras que la ultrafiltración es capaz de retener coloides y macromoléculas, el proceso de nanofiltración es capaz de retener iones (no monovalentes) y moléculas pequeñas, y finalmente el proceso de ósmosis inversa puede retener también iones monovalentes.

#### **I.4.4. Aplicaciones de los procesos de membrana**

Las aplicaciones de los procesos de membrana son diversas y su crecimiento va en aumento debido al menor consumo de energía y a la mayor eficacia de las membranas [3]. Se estima que el 95% de las aplicaciones son de separación de sustancias de líquidos y el otro 5% restante separación de gases [4].

A continuación se enumeran varias de las más importantes.

- Producción de agua potable.
- Desalación de agua de mar y salobres.
- Industria de alimentación y bebidas.
- Tratamiento de agua y de aguas residuales.
- Biotecnología.
- Generación de energía y de gas.
- Tratamiento de efluentes industriales [4].
- Concentración y purificación de sangre y productos farmacéuticos [4].
- Hemodiálisis [4].

- Oxigenadores de sangre [4].
- Dosificación controlada de medicamentos [4].
- Celdas de combustible [4].
- Separación de gases [4].

#### **1.4.5. Ensuciamiento**

Los procesos de membrana sufren el ensuciamiento de las membranas como consecuencia de su funcionamiento. Este ensuciamiento tiene efectos adversos [5]:

- Reducción del flujo transmembranal.
- Modificación del rechazo al soluto.
- Aumento del consumo energético.
- Contaminación del permeado.

Existen básicamente cuatro tipos de ensuciamiento según el agente de ensuciamiento implicado [5]:

- Ensuciamiento por materia orgánica que se adsorbe a la superficie de la membrana (por ejemplo, en aplicaciones de potabilización, materia orgánica natural, fundamentalmente sustancias húmicas y fúlvicas).
- Incrustación (precipitación de sales inorgánicas).
- Bio-ensuciamiento (“biofouling”). Algunas bacterias son capaces de adherirse a la superficie de la membrana y crecen sobre la misma.
- Coloidal. Son partículas extremadamente pequeñas que pueden causar un bloqueo rápido de poros y aumentar la resistencia hidráulica de la membrana. Pueden ser de naturaleza inorgánica (sílice ( $\text{SiO}_2$ ), óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y óxido de aluminio) u orgánica.

#### **1.5. LA ÓSMOSIS INVERSA**

Es bien conocido que, a pesar de que tres cuartas partes del planeta son agua (el 96.5% del agua del planeta está en mares y océanos [7]), este agua es salada. El agua dulce disponible se estima entre un 0.8 y un 2.5% de la total existente [7], [8].

Además, la población mundial ha crecido (y sigue creciendo) considerablemente, por lo que el agua es un recurso cada vez más escaso. Se estima que mil millones de personas no tienen acceso a agua potable y que 2.3 millones viven en regiones con sequías [7].

Por otra parte, la calidad del agua disponible se ha visto comprometida por la incorporación y presencia de diversas sustancias contaminantes fruto de la actividad industrial (residuos), agrícola (pesticidas y fertilizantes) y humana en general.

La ósmosis inversa es un proceso de membrana en el cual se aplica presión hidráulica a una solución líquida a un lado de la membrana que, por acción del gradiente de presiones, va dejando permear agua a través de la membrana al otro lado llamado permeado.

La presión necesaria depende la membrana utilizada, de los sólidos disueltos, la temperatura y la cantidad y calidad del permeado [9].

En ósmosis inversa existen tres corrientes claramente diferenciadas: la corriente de alimento (el agua a tratar), la corriente de rechazo (o salmuera, concentrado en los solutos que rechaza la membrana) y la corriente de permeado (libre total o parcialmente de los solutos que rechaza la membrana).

La primera aplicación comercial de la ósmosis inversa fue a final de los años 60, cuando se desaló agua salobre con membranas de arrollamiento en espiral [9].

Los materiales empleados en las membranas de ósmosis inversa son diversos, pero cabe destacar, dentro del grupo de membranas poliméricas, a los basados en acetato de celulosa y a los de TFC (película delgada compuesta, hechas de varios polímeros con una capa activa ultrafina sobre una capa microporosa). Las membranas de acetato de celulosa son más baratas pero se hidrolizan, lo cual conlleva una pérdida de rechazo a las sales [9]. Además pueden sufrir degradación biológica por microorganismos capaces de producir enzimas que digieren la celulosa y toleran un rango de pH muy estrecho (pH 4.5-6.5). Por su parte, las membranas de TFC de poliamidas aromáticas toleran un rango de pH más amplio (pH 2-12), no son susceptibles a ataque biológico pero son muy sensibles a los oxidantes por lo que no toleran el cloro [9].

Las aplicaciones de la ósmosis inversa son diversas [6] [10], entre otras:

- Desalación de agua de mar y salobre
- Recuperación de metales valiosos en la industria galvánica y fotográfica.



- Concentración de zumos, aceites y colorantes.
- Industria de semiconductores.
- Industria farmacéutica.
- Biotecnología.
- Tratamiento de agua en la producción de gas y petróleo.
- Industria textil.
- Industria papelera.
- Minería.
- Agua residual de almazara.
- Eliminación de nitratos.

La gestión de la salmuera producida en el proceso de ósmosis inversa, aplicada a la desalación, merece una atención especial, pues las alternativas existentes suponen un problema medioambiental (por su alta salinidad, los anti incrustantes añadidos en el proceso así como productos de limpieza [8]). La salmuera supone una seria amenaza al medio marino [11].

Además, el volumen de salmuera es elevado pues se estima que en el mundo se producen unos 25 millones de m<sup>3</sup> agua desalada diariamente [11].

Las opciones existentes son [8]: inyección en pozos profundos y lagunas de evaporación. Los costes según el método utilizado son: 0.038-0.045 €/m<sup>3</sup> para la descarga al mar y la inyección en pozo y de 0.42 €/m<sup>3</sup> para las lagunas de evaporación [10]. Por otra parte, se estima que el gasto en gestionar la salmuera en desaladoras costeras es de entre un 5 y un 33 % del coste total de la desalación [11].

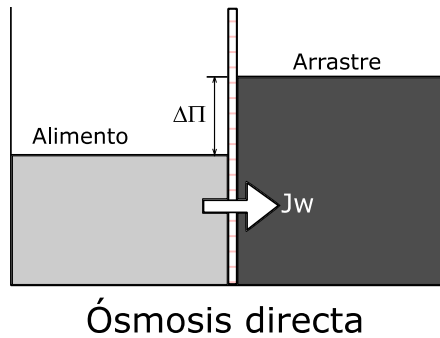
Por otra parte, las membranas de ósmosis inversa sufren un efecto llamado “polarización por concentración”, por el cual la materia disuelta y en suspensión se acumula sobre la superficie de la membrana [12]. Este fenómeno tiene varios efectos negativos:

- El rechazo disminuye debido a la mayor concentración de sales en la superficie de la membrana.
- La densidad de flujo de permeado se reduce.
- Las partículas se acumulan en la membrana y pueden formar una capa de ensuciamiento sobre la superficie de la misma.

Otro aspecto a destacar es que los procesos de ósmosis inversa requieren de un pretratamiento adecuado para eliminar sólidos. Los pretratamientos habituales son la coagulación-floculación y filtración por micro o ultrafiltración [9].

## I.6. LA ÓSMOSIS DIRECTA

La ósmosis directa (OD) es un fenómeno físico que ocurre cuando una membrana semipermeable (es decir, que permite que unos solutos la atraviesen pero otros no, de manera selectiva) separa dos disoluciones –generalmente acuosas, una de ellas con mayor concentración de soluto que la otra. Esta diferencia de concentraciones (en realidad, de presiones osmóticas) produce una fuerza impulsora que hace que parte del agua de la disolución menos concentrada pase a la disolución más concentrada atravesando la membrana. Véase la Figura I-1.



**Figura I-1. Diagrama del fenómeno de ósmosis directa.**

Por otra parte, tal y como se deduce de la ley de Fick de difusión, una cierta cantidad de soluto atraviesa la membrana en sentido inverso, es decir, desde la disolución de arrastre hacia la de alimento. Este último efecto es en general indeseado.

Este fenómeno tiene lugar hasta que se alcanza un equilibrio (equilibrio osmótico), en el cual las presiones osmóticas de ambas disoluciones se igualan.

La ósmosis directa permite la concentración de la disolución de menor concentración (llamada disolución de alimento) de manera simultánea a la dilución de la de mayor concentración (llamada disolución de arrastre). Este hecho tiene potencialmente multitud de aplicaciones prácticas. Dicha simultaneidad con-

lleva sinergias importantes entre empresas, cuyos residuos pueden ser o bien alimento o bien disolución de arrastre para el proceso de ósmosis directa.

### I.6.1. Desarrollo histórico

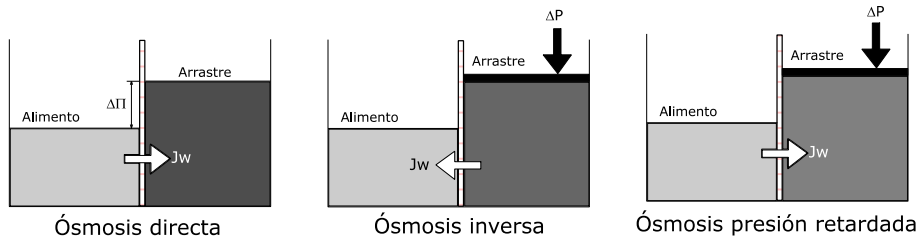
**Tabla I-5. Hitos históricos en el desarrollo de la ósmosis directa y la ósmosis de presión retardada (Fuentes: [13][14][15]).**

1748	Jean-Antoine Nollet (Abbé Nollet) descubre la ósmosis en membranas naturales y consigue separar agua de alcohol mediante una vejiga animal.
1864	M.Traube sintetiza la primera membrana artificial, hecha de ferrocianuro de cobre.
1954	Concepto de producción de energía mezclando agua dulce y agua salada [16].
1960's	Loeb y Sourirajan fabrican una membrana de ósmosis inversa libre de defectos, de alto flujo y anisotrópica. También aplican membranas asimétricas de poliamida aromática a la ósmosis directa [14].
1970's	Crisis del petróleo.  Se realizan experimentos utilizando membranas de ósmosis inversa en ósmosis directa. También se usa membrana de fibra hueca de acetato de celulosa para desalar agua de mar usando glucosa como disolución de arrastre [14].
1990's	HTI (Hydration Technologies Innovation, antiguamente llamada Osmotek Inc.) comercializa la primera membrana comercial de triacetato de celulosa (CTA) para ósmosis directa. Esta membrana es de tipo asimétrica.
2007	La universidad de Yale construye una planta piloto para desalar agua de mar usando NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> como disolución de arrastre.
2009	La empresa Statkraft construye una planta comercial de PRO (ósmosis retardada) de 10 KW de potencia.
2010	Oasys Water comercializa la primera membrana de tipo TFC (thin film composite) para ósmosis directa.

Si bien históricamente el concepto de ósmosis directa se remonta a los años 1950 [13], su desarrollo ha sido lento. La crisis del petróleo de los años 1970 supuso un impulso por conseguir fuentes alternativas de energía, más baratas, para purificar el agua. Ha habido varios hitos importantes en el desarrollo de la ósmosis directa que se detallan en la Tabla I-5.

### I.6.2. Procesos de membrana conducidos por ósmosis (ODMP)

La ósmosis directa se engloba dentro de los llamados ODMP, es decir, procesos de membrana conducidos por diferencia de presión osmótica. La siguiente figura muestra los tres tipos de procesos existentes: ósmosis directa (OD o FO en inglés), ósmosis inversa (OI o RO en inglés) y ósmosis por presión retardada (PRO en inglés). Véase la Figura I-2.



**Figura I-2. Diferentes modos de funcionamiento de los procesos osmóticos. Adaptado de [14].**

Dichos procesos se diferencian entre sí en el sentido del flujo de agua (es decir, si el agua fluye desde la disolución de alimento a la disolución de arrastre o al contrario; flecha blanca en la figura) y en si se aplica o no presión en el lado de la disolución de arrastre (flecha negra en la figura).

Para mayor claridad, otra forma de diferenciar dichos procesos es mediante el diagrama de la Figura I-3 de presión aplicada ( $\Delta P$ ) frente a sentido de la densidad de flujo de agua.

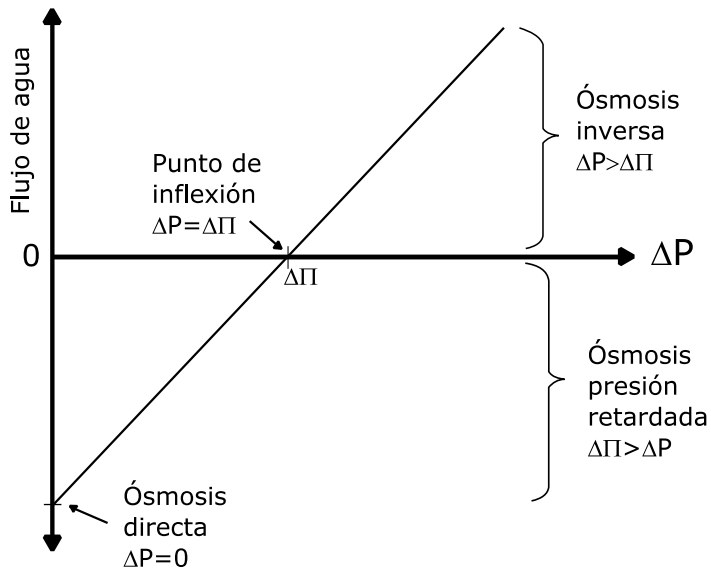


Figura I-3. Sentido del flujo de agua frente a la presión ( $\Delta P$ ) aplicada según el modo de funcionamiento. Adaptado de fuente: [14]

### 1.6.3. Aplicaciones

En la bibliografía se recogen numerosos estudios sobre diversas aplicaciones de la ósmosis directa, entre otras, en desalación de aguas [17], concentración de zumos [18], concentración de etanol [19], concentración de nutrientes en escurrido de centrífuga [20], concentración de fangos activados [21], deshidratación de fangos, biorreactores de membrana (OsMBR) [22], eliminación de contaminantes emergentes (microcontaminantes orgánicos como fármacos o pesticidas) en aguas residuales municipales [23], concentración de proteínas [24], eliminación de boro y arsénico [25], producción de agua potable en emergencias humanitarias y también en uso militar a partir de aguas de baja calidad (incluso fecales, con microorganismos patógenos, contaminantes, ...). Otra aplicación es la liberación controlada de medicamentos.

### I.6.4. Ventajas e inconvenientes

La ósmosis directa tiene ciertas ventajas en comparación con otras técnicas de membrana como la ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Entre otras, las membranas sufren menor ensuciamiento [26] y además éste es más reversible, necesitan menor presión para su funcionamiento y el proceso posee un menor consumo energético [27].

Sin embargo, la ósmosis directa tiene varias desventajas, la llamada polarización por concentración interna (ICP en inglés) y el llamado paso inverso de sales (“reverse salt flux” o RSF en inglés).

La ICP puede ser concentrativa o dilutiva. Cuando se trabaja en modo de ósmosis directa (cara activa de la membrana en contacto con la disolución de alimento) la ICP es dilutiva, esto es, a medida que el agua fluye a través de la cara activa de la membrana, la disolución de arrastre en la estructura porosa de la cara soporte se diluye.

Como consecuencia de la ICP, la fuerza impulsora real es mucho menor que la teórica (diferencia de presiones osmóticas de la disolución de arrastre y de alimento). De hecho se calcula que es un 20 % de la teórica [28] . Véanse la Figura I-4 y la Figura I-5.

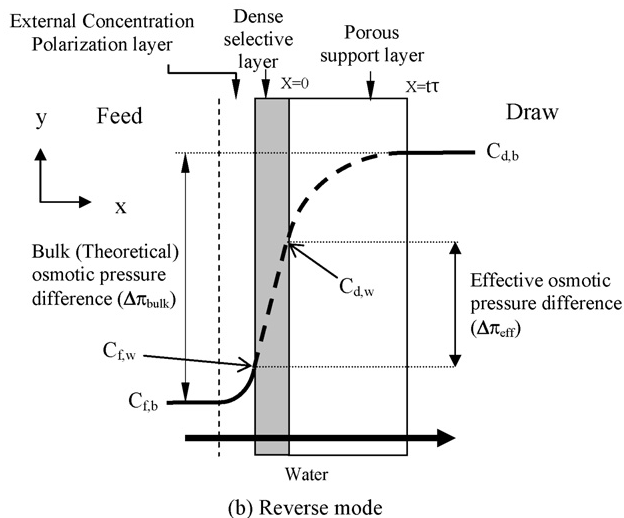
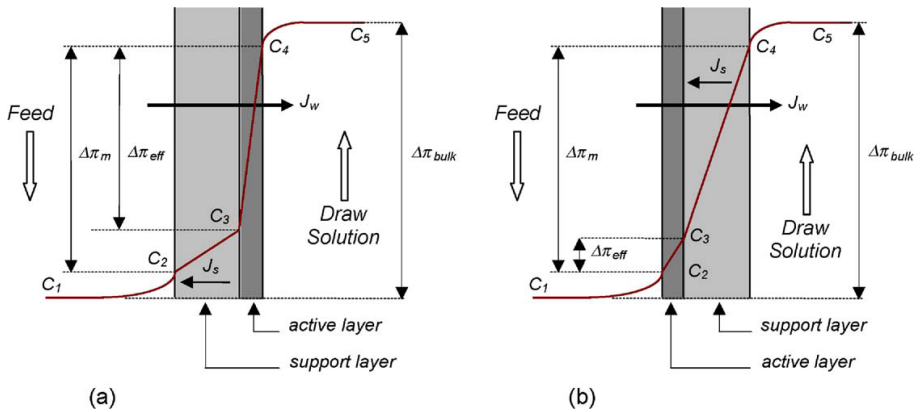


Figura I-4. Concentración por polarización externa e interna. Fuente: [29]



**Figura I-5. Polarización por concentración interna. a) ICP concentrativa. b) ICP dilutiva. Fuente: [14]**

Por otra parte, el “paso inverso de sales” se refiere al fenómeno por el cual parte del soluto de la disolución de arrastre atraviesa la membrana en sentido hacia la disolución de alimento (por la Ley de Fick). Como se ha comentado anteriormente, este hecho puede resultar perjudicial y en general es indeseable. Se produce debido al gradiente de concentraciones existente a ambos lados de la membrana.

### 1.6.5. Membranas de ósmosis directa

En los inicios de la ósmosis directa, se experimentó con membranas hechas de vejiga de cerdo, colodión (nitrocelulosa), goma, porcelana e intestino de animales [14].

Las membranas actuales de ósmosis directa pueden ser simétricas (una única capa de un único material) o asimétricas. En el último caso se habla de cara activa y de cara soporte.

Una membrana de ósmosis directa ha de cumplir ciertos requisitos [14]: debe ser selectivamente permeable (que permita el paso de un determinado fluido o soluto y no el paso de otros), tiene que tener alta densidad de la cara activa (para un rechazo alto de soluto), cara soporte delgada y de baja porosidad (para reducir la concentración por polarización interna o ICP) y ser hidrofílica (para mejorar la densidad de flujo de permeado así como reducir el ensuciamiento de la membrana).

Por otra parte, las membranas de ósmosis directa se clasifican en tres grupos, dependiendo del proceso de fabricación: celulósicas, TFC (capa delgada de material compuesto o “thin film composite” en inglés) o modificadas químicamente [30].

Es importante resaltar la diferencia entre una membrana de ósmosis directa y otra de ósmosis inversa. La membrana de ósmosis inversa consta de una fina capa activa (<1 micra) soportada por otra capa porosa más gruesa de polímero [17]. Estas capas están a su vez soportadas por una capa de otro material polimérico. Sin embargo, las membranas de ósmosis directa no cuentan con dicha capa más gruesa. Por ejemplo, las membranas de triacetato de celulosa de HTI (Hydration Technology Innovation) del tipo ES (embedded support) cuentan con una malla embebida de poliéster que proporciona el soporte mecánico.

Esta diferencia de espesores se debe a que las membranas de ósmosis directa sufren del fenómeno llamado polarización por concentración interna (ICP) que tiene lugar en la cara soporte de la membrana. Este efecto es indeseable y se puede mitigar con espesores menores de la cara soporte.

De hecho, las membranas de ósmosis directa, a diferencia de las de ósmosis inversa, poseen un parámetro estructural ‘S’ mucho menor (500  $\mu\text{m}$  vs. 10000  $\mu\text{m}$ ) [31].

### I.6.6. Configuraciones y módulos de ósmosis directa

Existen dos configuraciones posibles dependiendo de si la disolución de alimento fluye en el mismo sentido que la disolución de arrastre o no. Son las llamadas configuraciones a equicorriente (‘co-current’ en inglés) y a contracorriente (‘counter-current’ en inglés).

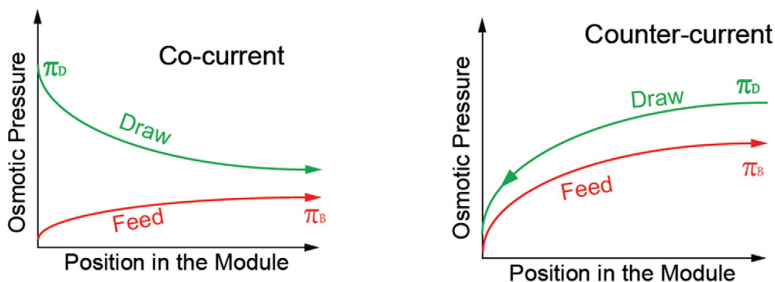


Figura I-6. Configuraciones a) Equicorriente (“co-current”) b) Contracorriente (“counter-current”). Fuente: [31]



La configuración a contracorriente proporciona una densidad de flujo de permeado ligeramente mayor [32] ya que mantiene una diferencia de presiones prácticamente constante a lo largo del módulo [14] y por ello es preferible a la configuración en equicorriente.

Los módulos de ósmosis directa existentes se clasifican en: placas y marcos (“plate-and-frame” en inglés), arrollamiento en espiral (“spiral wound” en inglés), tubular y fibra hueca (“hollow fiber” en inglés).

Los módulos de “placas y marcos” cuentan con las siguientes desventajas [14]: baja densidad de empaquetado, falta de un soporte adecuado de la membrana, problemas con los sellos internos y externos y rango limitado de condiciones de operación.

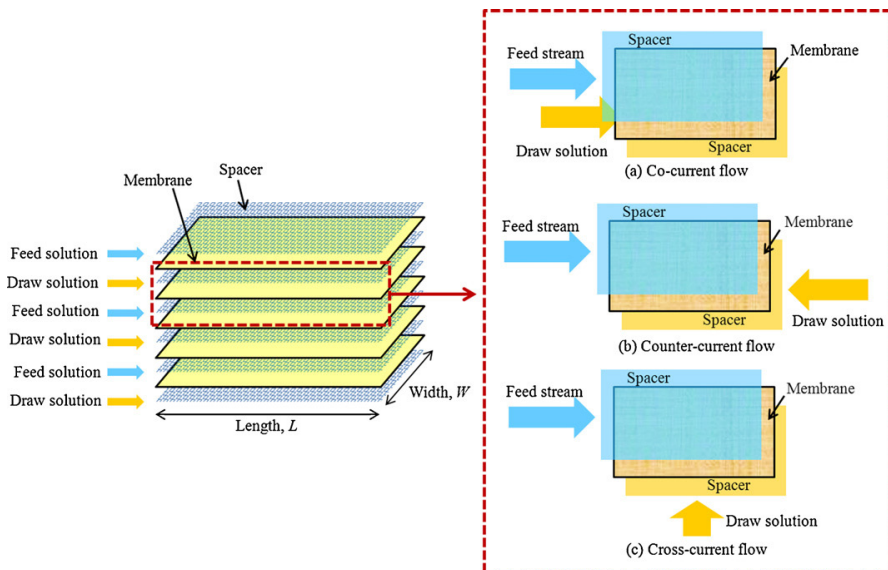
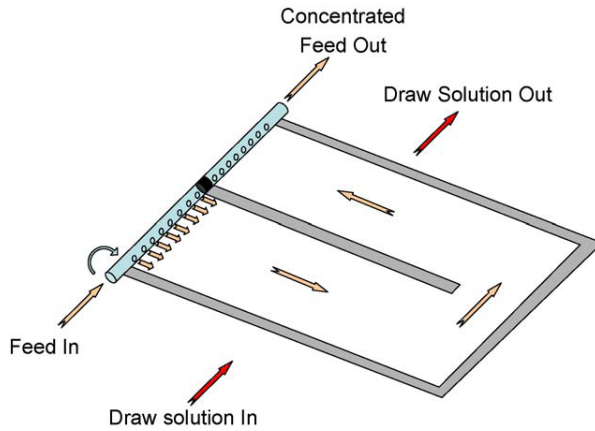


Figura I-7. Módulo de placas y marcos (fuente:[33])

Los módulos de arrollamiento en espiral utilizados en ósmosis inversa (véase la Figura I-8) tienen la desventaja [14] de que no se puede inducir un flujo en el canal de permeado para realizar limpieza o backwashing. Es por ello que los módulos de arrollamiento en espiral utilizados en ósmosis directa poseen un diseño diferente en el que el canal de permeado está bloqueado justo en la mitad de su longitud para impedir que la disolución de alimento pase al otro lado y así forzar que el alimento recorra toda la membrana.



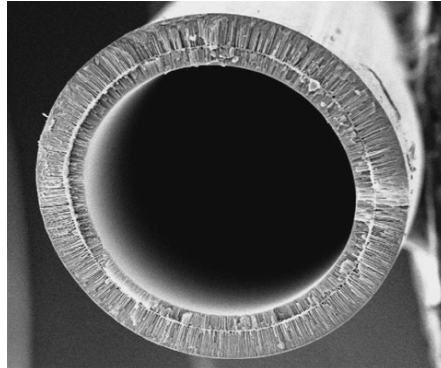
**Figura I-8. Módulo de arrollamiento en espiral (desglose). Fuente: [14]**

Los módulos de tipo tubular (véase la Figura I-9) poseen tres ventajas importantes [14]: soportan presiones altas sin deformarse, pueden ser empacados fácilmente, son más simples de fabricar y permiten que los líquidos fluyan libremente a ambos lados de la membrana.



**Figura I-9. Módulos de membrana de tipo tubular. Fuente: <http://www.forwardosmosistech.com>**

Los módulos de fibra hueca también ofrecen ventajas similares a las de tipo tubular (véase Figura I-10 en la que se puede observar un corte transversal de una fibra hueca).



**Figura I-10. Membrana de fibra hueca (corte transversal).** Fuente: [34]

### **I.6.7. Disoluciones de arrastre**

La disolución de arrastre (o “draw solution”) utilizada es muy importante puesto que influye en el rendimiento del proceso. Una buena disolución de arrastre debe proporcionar una elevada presión osmótica así como tener una buena solubilidad al agua. Además, no debe ser tóxica, tiene que tener un bajo coste específico y debe ser fácil de reconcentrar [35]. Si bien este último requisito no es aplicable a la presente tesis pues se utiliza como disolución de arrastre una corriente residual que no es reutilizada una vez finalizado cada ensayo.

Son parámetros importantes en una disolución de arrastre la viscosidad, la difusividad, el peso molecular, la concentración y la temperatura [35].

Una primera clasificación divide las disoluciones de arrastre en orgánicas e inorgánicas. Dentro de las inorgánicas, se han realizado pruebas, por ejemplo, con:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  [35].

En la categoría de orgánicas, se ha probado, entre otras, con: glucosa, fructosa, sucrosa, etanol, albúmina, polielectrolitos (poliacrilamida) y sal sódica de EDTA [30], [35].

Otras disoluciones de arrastre que han sido también investigadas en la literatura son:  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{SO}_2$ , nanopartículas magnéticas y dendrímeros [35].

En la Figura I-11 puede observarse la presión osmótica generada por diferentes disoluciones de arrastre (agentes osmóticos).

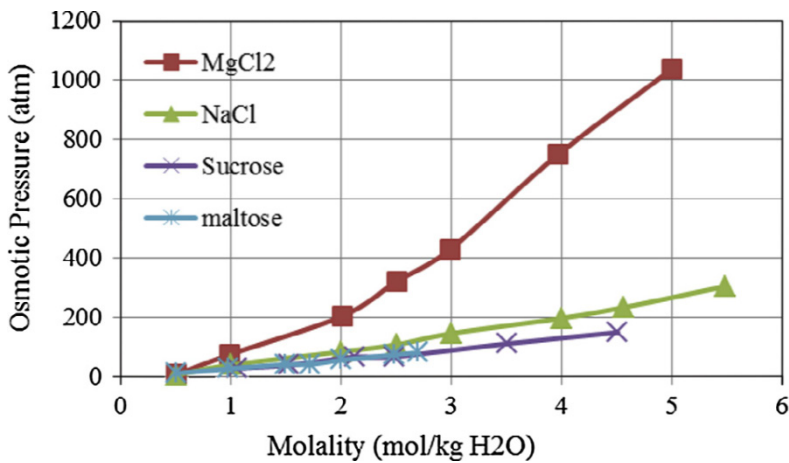


Figura I-11. Presión osmótica generada por diferentes disoluciones de arrastre (cloruro de sodio, cloruro de magnesio, sucrosa y maltosa). Fuente: [36]

### I.6.8. Modelado de la ósmosis directa

La presión osmótica  $\Pi$  depende de la concentración de la disolución de arrastre y se define, según la ecuación de Van't Hoff, como:

$$\Pi = i \cdot M \cdot R \cdot T \quad \text{Ec. I-1}$$

donde 'i' es el número de partículas individuales de un compuesto disuelto en una disolución (o constante de disociación iónica o coeficiente de Van't Hoff), 'M' es la concentración molar, 'R' es la constante de los gases ideales y 'T' es la temperatura absoluta.

Sin embargo, esta ecuación es válida sólo para disoluciones diluidas de soluto. Para altas concentraciones de soluto es necesario realizar correcciones. Véase la ecuación Ec. I-2 [31].

$$\Pi = c \cdot R_g \cdot T \cdot \left( \frac{1}{M} + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 \right) \quad \text{Ec. I-2}$$

donde 'c' es la concentración en masa de soluto, 'R<sub>g</sub>' es la constante de los gases ideales (0.0821 atm·L·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>), 'M' es el peso molecular del soluto, 'T' es la temperatura absoluta (K) y 'A<sub>2</sub>' y 'A<sub>3</sub>' son el segundo y tercer coeficiente del virial respectivamente.

Las membranas de ósmosis directa están caracterizadas principalmente por tres parámetros: A, B y S. El primero ('A', L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>) es conocido como coeficiente de permeabilidad al agua y el segundo ('B', L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>) se conoce como el coeficiente de permeabilidad al soluto. Dichos parámetros (A y B) se obtienen realizando ensayos con la membrana en modo de ósmosis inversa, es decir, aplicando presión hidráulica, tal y como se haría con una membrana de ósmosis inversa.

El parámetro 'A' se obtiene de la pendiente entre densidad de flujo de agua y presión aplicada. Por su parte, el parámetro 'B' se obtiene a través del rechazo de soluto mediante la ecuación Ec. I-3.

$$B = J_w \cdot \left( \frac{1 - R}{R} \right) \cdot \exp \left( -\frac{J_w}{k} \right) \quad \text{Ec. I-3}$$

donde 'R' es el rechazo al soluto.

Otro de los parámetros a tener en cuenta es el llamado "parámetro estructural" o "S" (µm) de la membrana y que viene definido por:

$$S = K \cdot D = \frac{t_s \cdot \tau}{\epsilon_{eff}} \quad \text{Ec. I-4}$$

donde 't<sub>s</sub>' es el espesor de la capa soporte (µm), 'τ' es la tortuosidad de la capa soporte (adimensional), 'ε<sub>eff</sub>' es la porosidad de la capa soporte (adimensional) y 'K' es el coeficiente de transferencia de masa (m/s).

Las membranas de ósmosis directa, a diferencia de las de ósmosis inversa, tienen un parámetro estructural 'S' mucho menor (500 µm vs. 10000 µm) [31].

Existen varios modelos para predecir la densidad de flujo de permeado (J<sub>w</sub>) y el paso inverso de sales (J<sub>s</sub>) partiendo de ciertos parámetros característicos de la membrana (A, B y S) y de las condiciones hidrodinámicas y de transferencia de

masa (coeficiente de transferencia de masa o 'K'). Dichos modelos pueden incluir o no polarización por concentración externa (ECP) o interna (ICP).

Cuando la configuración es la de ósmosis directa, la cara activa de la membrana está en contacto con la disolución de alimento y en dicha cara tiene lugar una polarización por concentración externa (ECP) de tipo concentrativa. Debido a este fenómeno la presión osmótica en el lado de la membrana es mayor que en la disolución de alimento. Esto se modela según la ecuación Ec. I-5 [37].

$$\pi_{F,m} = \pi_{F,b} \cdot \exp\left(\frac{J_w}{k_F}\right) \quad \text{Ec. I-5}$$

donde ' $\pi_{F,m}$ ' y ' $\pi_{F,b}$ ' son las presiones osmóticas en la interfase de la cara activa con la disolución de alimento y en la disolución de alimento respectivamente. ' $k_F$ ' es un factor de transferencia de masa en la capa límite en la cara activa.

El coeficiente de transferencia de masa ' $k_F$ ', a su vez, se define como en la ecuación Ec. I-6 [37].

$$k_F = \frac{Sh \cdot D_F}{d_h} \quad \text{Ec. I-6}$$

donde 'Sh' es el número de Sherwood (adimensional), ' $D_F$ ' es el coeficiente de difusión del soluto del alimento ( $m^2/s$ ) y ' $d_h$ ' es el diámetro hidráulico del canal del alimento en el módulo.

Existen correlaciones que proporcionan el número de Sherwood en función de si el régimen del fluido es laminar o turbulento, de manera que:

Si el régimen es laminar [37]:

$$Sh = 1.85 \cdot \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{L} \right)^{0.33} \quad \text{Ec. I-7}$$

Si el régimen es turbulento [37]:

$$Sh = 0.04 \cdot Re^{0.75} \cdot Sc^{0.33} \quad \text{Ec. I-8}$$

Donde 'Re' es el número de Reynolds (adimensional), 'Sc' el número de Schmidt (adimensional) y 'L' la longitud del canal.

A su vez, el número de Schmidt se define como [37]:

$$Sc = \frac{v}{D_F} = \frac{\mu}{\rho \cdot D_F} \quad \text{Ec. I-9}$$

donde 'v' es la viscosidad cinemática (m<sup>2</sup>/s), 'ρ' la densidad (Kg/L o g/mL) y 'μ' la viscosidad dinámica (Pa·s).

Asimismo, cuando la configuración es la de cara activa en contacto con el alimento (modo ósmosis directa), tiene lugar una concentración por polarización interna (ICP) de tipo dilutivo en la cara soporte. Es decir, el flujo de agua que va desde el alimento atravesando la membrana desplaza y arrastra los solutos de la disolución de arrastre, lo cual reduce la concentración de solutos cerca de la cara activa, disminuyendo así la fuerza impulsora [37]. Este fenómeno se expresa según la ecuación Ec. I-10 [37].

$$\pi_{D,i} = \pi_{D,b} \cdot \exp(-J_w \cdot K_D) \quad \text{Ec. I-10}$$

donde 'Π<sub>D,i</sub>' y 'Π<sub>D,b</sub>' son las presiones osmóticas en la interfase de la cara activa en el lado de la cara soporte y en la disolución de arrastre respectivamente.

'K<sub>D</sub>' es la resistividad a la difusión de solutos en la cara soporte y se define como la ecuación Ec. I-11 [37]:

$$K_D = \frac{t \cdot \tau}{D_D \cdot \varepsilon} \quad \text{Ec. I-11}$$

donde 't', 'τ' y 'ε' son el espesor, la tortuosidad y la porosidad de la cara soporte y D<sub>D</sub> es la difusividad del soluto de la disolución de arrastre.

La ecuación Ec. I-12 modela la densidad de flujo de permeado (J<sub>w</sub>) teniendo en cuenta la polarización interna, que en el caso del modo de operación en ósmosis directa es de tipo dilutiva [14].

$$K = \left(\frac{1}{J_w}\right) \cdot \ln\left(\frac{B + A \cdot \Pi_{Hi}}{B + J_w + A \cdot \Pi_{low}}\right) \quad \text{Ec. I-12}$$

donde 'Π<sub>Hi</sub>' y 'Π<sub>low</sub>' son las presiones osmóticas de la disolución de arrastre y de la disolución de alimento respectivamente.

Si se tiene en cuenta no sólo la polarización interna, sino también la externa así como el paso inverso de sales, se tiene que [38]:

$$J_w = A \cdot \left\{ \frac{\Pi_{D,b} \cdot \exp\left(\frac{-J_w \cdot S}{D}\right) - \Pi_{F,b} \cdot \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1 - \left(\frac{B}{J_w}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{-J_w \cdot S}{D}\right) - \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)\right]} \right\} \quad \text{Ec. I-13}$$

donde ' $\Pi_{D,b}$ ' y ' $\Pi_{F,b}$ ' son las presiones osmóticas de la disolución de arrastre y de la disolución de alimento respectivamente, ' $k$ ' es el coeficiente de transferencia de masa del lado del alimento, ' $S$ ' es el parámetro estructural de la membrana y ' $D$ ' la difusividad del soluto de la disolución de arrastre.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) se modela según la siguiente ecuación [39]:

$$\frac{J_w}{J_s} = \frac{A}{B} \cdot n \cdot R \cdot T \quad \text{Ec. I-14}$$

donde ' $n$ ' es el número de especies disueltas creadas por el soluto de la disolución de arrastre.

Equivalentemente:

$$J_s = \frac{B}{A} \cdot \frac{J_w}{n \cdot R \cdot T} \quad \text{Ec. I-15}$$

Por otra parte, la selectividad al flujo inverso de sales (RSFS en inglés) se define como [31]:

$$RSFS = \frac{J_w}{J_s} \quad \text{Ec. I-16}$$

O equivalentemente:

$$RSFS = \frac{A}{B} \cdot n \cdot R_g \cdot T \quad \text{Ec. I-17}$$

La RSFS representa el volumen de agua producida por masa de soluto perdida de la disolución de arrastre. Además, la RSFS es independiente de las propiedades de la cara soporte y de la concentración de la disolución de arrastre [31].



## I.7. DISOLUCIONES DE ALIMENTACIÓN Y ARRASTRE EMPLEADAS

### I.7.1. Estación depuradora de aguas residuales urbanas

Una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) urbanas cumple el objetivo de tratar las aguas residuales generadas en poblaciones y ciudades, reduciendo así su peligrosidad para el medio ambiente y pudiendo hacerlas aptas para su posible reutilización para fines diversos, entre los que destacan el uso agrícola (regadío), el industrial y el recreativo (campos de golf).

La Figura I-12 muestra una vista aérea de una EDAR, que en este caso, cuenta con decantadores primarios, reactor de fangos activos, decantadores secundarios, espesadores por gravedad y por flotación, estabilización por digestión anaeróbica y deshidratación de fangos mediante centrífuga.



**Figura I-12.** Vista aérea de una Estación Depuradora de Aguas Residuales urbanas. Fuente: EPSAR (Generalitat Valenciana).

La Figura I-13 muestra un diagrama de un proceso típico de depuración por fangos activos en una EDAR urbana. En ella puede observarse que hay dos líneas bien diferenciadas, la línea de agua y la línea de fangos.

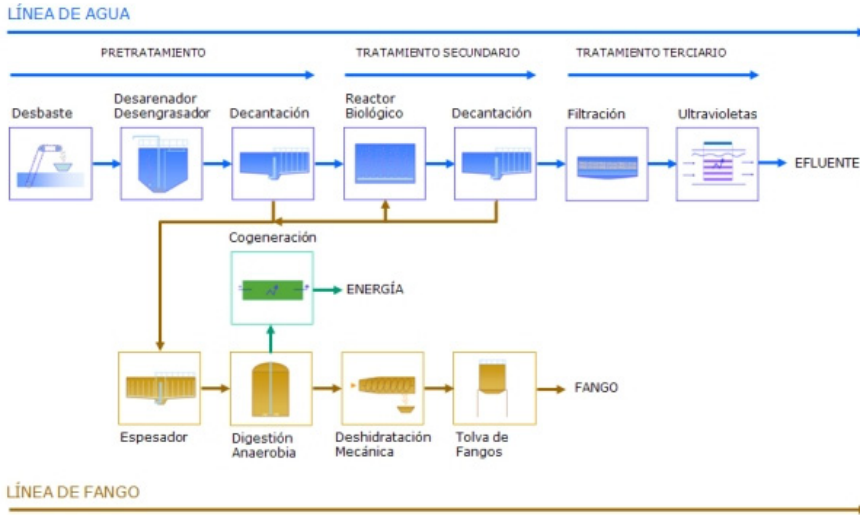


Figura I-13. Diagrama estación depuradora de aguas residuales urbanas. Fuente: [40].

### I.7.2. Fangos de depuración

En una depuradora de aguas residuales urbanas en la que se utilice un proceso de fangos activos para depurar un agua residual, se generan dos tipos de fangos.

El llamado *fango primario* procede de procesos de sedimentación primaria y se trata básicamente de partículas sólidas de naturaleza orgánica. Es gris, grasiento y tiene un olor molesto [41].

El *fango secundario* procede de procesos biológicos (en concreto de los decantadores secundarios) y está compuesto básicamente de biomasa en exceso [42]. Es de color marrón [41].

Ambos fangos deben ser gestionados adecuadamente.

### **1.7.3. Tratamiento del fango**

Los fangos primarios y secundarios no reúnen las condiciones para poder ser vertidos y por tanto hay que tratarlos.

Concretamente, se ha de eliminar agua, ya que son muy líquidos (contienen únicamente entre el 0,5 y el 2% de sólidos en suspensión) y materia orgánica, ya que poseen materia orgánica fácilmente degradable. El proceso de eliminación de materia orgánica se denomina estabilización.

En función de si la estabilización es aerobia o anaerobia el proceso de concentración se realiza previo a la estabilización o tras la misma. Si la digestión es aerobia no conviene concentrar antes el fango, pues la transferencia de oxígeno se verá dificultada. Si la digestión es anaerobia la concentración del fango será previa, con el fin de ahorrar volumen de digestor (el coste de inversión del digestor anaerobio es mayor ya que es una construcción cerrada con sistema de mantenimiento de temperatura a 35-37°C y sistema de evacuación y aprovechamiento del biogás).

En la estabilización se consigue reducir la cantidad de compuestos orgánicos y volátiles y con ello eliminar malos olores, microorganismos patógenos y reducir la cantidad de fangos a tratar [42]. Al lodo obtenido después del proceso de digestión se le llama lodo estabilizado [43]. Tiene un color marrón oscuro o negro [41], habiéndose reducido la materia orgánica total entre un 40 y 50%.

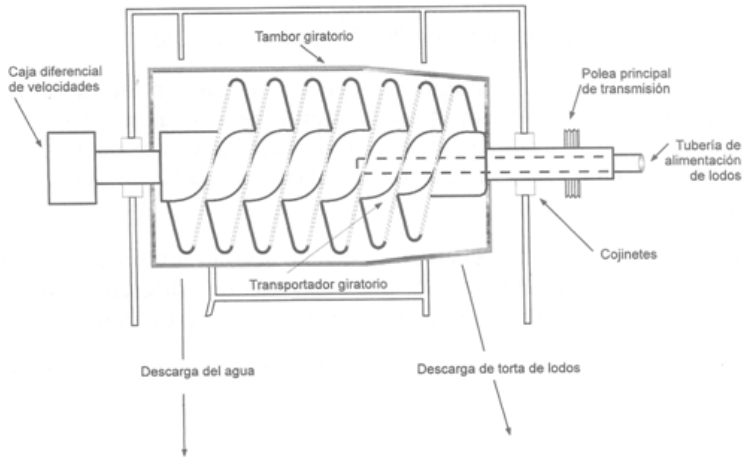
La digestión produce tres tipos de productos finales: líquidos, sólidos y gaseosos. Los gases pueden ser utilizados para producir energía si la digestión es anaerobia (producción de biogás) y los líquidos son enviados a cabecera de planta (lo cual conlleva incrementos indeseables de nutrientes, puesto que el sobrenadante del digestor tiene una DQO de 2000-6000 mg/L y unos sólidos en suspensión de 4000-15000 mg/L [44]). Estos líquidos no se suelen generar directamente en el digestor, sino que el fango digerido se lleva a un proceso de deshidratación (generalmente centrifugación si bien se pueden emplear también filtros prensa de bandas o placas), del que se obtiene el fango final a evacuar y el líquido que se recircula a cabecera de planta.

### **1.7.4. Ecurrido de centrifuga**

Dado que en esta Tesis Doctoral se va a emplear escurrido de centrifuga como corriente de alimentación para la ósmosis directa, se va a proceder en este apartado a detallar sus características. La centrifugación es un proceso en el cual entra una corriente, consistente en este caso en fango digerido y que es

separada en otras dos corrientes: una corriente es fango más concentrado y la otra una corriente líquida llamada *escurrido*.

La centrífuga es una máquina que gira sobre un eje a gran velocidad y los sólidos del fango se concentran (se separan del líquido) debido a la fuerza centrífuga [42] y a la diferencia de densidades entre el sólido y el líquido [43].



**Figura I-14. Esquema de una centrífuga. Fuente: [43]**

Dicho escurrido es rico en nutrientes (nitrógeno y fósforo), que pueden ser utilizados como fertilizantes naturales en agricultura [20].

En la Tabla I-6 se muestra la composición típica de un escurrido de centrífuga.

**Tabla I-6. Composición típica de escurrido de centrífuga. Fuente: [20].**

Sustancia	Concentración
Nitrógeno amoniacal	1100 mg/L
Nitrógeno Kjeldahl total (NKT)	1300 mg/L
Ortofosfato ( $P-PO_4^{3-}$ )	200 mg/L
DBO <sub>5</sub>	2000 mg/L
Sólidos disueltos	500-1000 mg/L
Sólidos en suspensión	50-100 mg/L

### 1.7.5. Salmuera procedente de fermentación de olivas de mesa

España es uno de los mayores productores mundiales de olivas de mesa; se estima que la producción anual es de 250000 toneladas [45], siendo la producción mundial de 1 millón de toneladas [46].

En general, las etapas que conforman el tratamiento de las aceitunas son: aderezo, curado en salmuera, oxidación y deshidratación [47].

Existe una etapa en el procesado de las olivas de mesa en la cual se añade sal (cloruro sódico; 4-8 % peso/volumen [48]) para su conservación además de sosa (hidróxido sódico; 1-2 % peso/volumen [48]) para eliminar el sabor amargo.



**Figura I-15. Aceitunas en salmuera dentro de bidones. Fuente: <http://www.oliflix.com/elaboracion-aceituna-artesanal.php>**

Como resultado del proceso de fermentación se genera un residuo acuoso con alta conductividad (66 mS/cm aproximadamente; 75 g/L de NaCl [45]) llamado comúnmente salmuera.

Por otra parte, dicha salmuera contiene una elevada DQO y DBO<sub>5</sub>, 16000 mg/L y 21000 mg/L respectivamente, así como un pH en torno a 3.9 [45].

Debido a la alta salinidad de la salmuera, su tratamiento por medios biológicos se hace muy difícil. Además, la presencia de polifenoles en la salmuera tiene efectos bactericidas [45] que complican aún más su tratamiento biológico.

Se estima que el volumen de salmuera producido anualmente en España es de 1000000 m<sup>3</sup> [45].

La manera habitual en que se trataba esta salmuera es verterla a pequeños cauces o directamente al mar, mientras que en otros casos, se vierte en estanques de evaporación [49]. Esto conlleva un riesgo de contaminar el agua superficial y subterránea. Actualmente se lleva a estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas para su mezcla con el agua influente a planta.

En la presente tesis se evalúa, además de otras cosas, la viabilidad de utilizar esta salmuera como disolución de arrastre en un proceso de ósmosis directa.

#### **1.7.6. Agua residual de operaciones de salado de pieles de curtidos para su conservación.**

El sector de curtidos tiene importancia en la economía española, con unas 211 empresas y un total de 7122 empleados (datos de 2001) [50]. La Comunidad Valenciana supone el 28.9% del sector [50] y España es el segundo país en importancia en la Unión Europea. La producción se estima en unos 49050 miles de metros cuadrados [50], de los cuales el 70% son piel vacuna.

El proceso de curtición se divide en cuatro fases: ribera, curtición, post-curtición y acabados.

En los procesos previos al curtido de las pieles, para evitar la putrefacción tanto de las pieles no curtidas como de los residuos procedentes de las pieles de origen, se realiza su conservación mediante salado, es decir, por adición de sal. Se añade sal en una proporción de un 15-40 % en peso [51].

Como resultado de la exudación de las proteínas, se genera un agua residual con materia orgánica y una muy alta conductividad (174 mS/cm aproximadamente), muy difícil –sino imposible- de tratar biológicamente debido a que la mayoría de microorganismos no tolera la salinidad (sólo algunos microorganismos son capaces de sobrevivir en su presencia, son las llamadas especies halotolerantes).

Por otra parte, algunos de estos residuos provienen de recortes después del apelmbrado, por lo que contienen sulfuros y cal [52]. Esta última tiene la función de hinchar la piel.

En la presente tesis se evalúa, además de otras cosas, la viabilidad de utilizar esta salmuera como disolución de arrastre en un proceso de ósmosis directa.

### **1.7.7. Salmuera de rechazo de proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa**

Dada la escasez de agua tanto para uso potable como agrícola así como industrial, se ha extendido la práctica en zonas costeras de obtener agua mediante el proceso de desalación de agua de mar mediante ósmosis inversa. Se trata de las plantas conocidas como “desaladoras” de agua de mar.

En el proceso de ósmosis inversa se parte de agua de mar o bien agua salobre (generalmente pozos cercanos al mar) y de ella se obtienen dos corrientes bien diferenciadas: el “permeado”, que es agua sin prácticamente sales y que es la que resulta útil y el “rechazo”, que está muy concentrada en sales y cuya concentración es superior al agua de entrada.

La gestión de dicha salmuera plantea un problema medioambiental y la solución generalmente adoptada es verterla de nuevo al mar mediante emisarios submarinos. Es de sobra conocido el posible impacto negativo de la salmuera en el entorno marino.

En la presente tesis se examina la posibilidad de utilizar esta salmuera como disolución de arrastre en procesos de ósmosis directa.

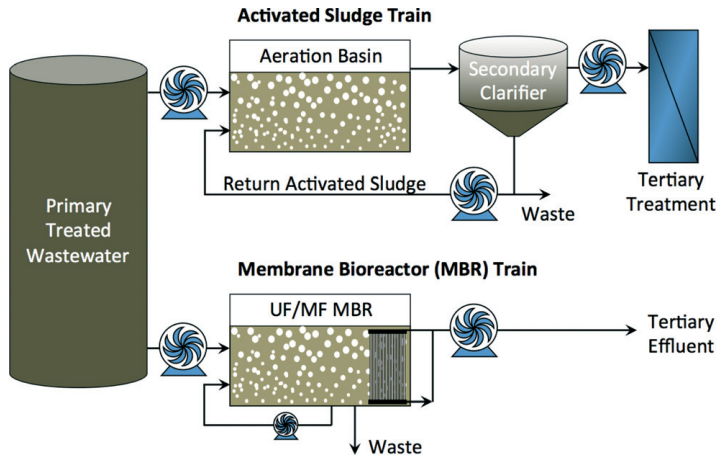
### **1.7.8. Residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico**

Se trata de un residuo industrial procedente de un proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico. El amoníaco, a su vez, procede de procesos de desorción o “stripping”. Como resultado se obtiene un residuo con una alta concentración de sulfato de amonio (y por tanto una alta conductividad) y con un pH extremadamente ácido.

## **1.8. BIORREACTOR DE MEMBRANAS (MBR) Y BIORREACTOR OSMÓTICO DE MEMBRANAS (OSMBR)**

### **1.8.1. Biorreactor de membranas (MBR)**

El biorreactor de membranas es una alternativa a los procesos tradicionales de tratamiento de aguas residuales por fangos activos. El proceso convencional consiste en un decantador primario, seguido de un reactor biológico al cual le sucede a su vez un decantador secundario. La diferencia entre ambos sistemas puede observarse en la Figura I-16.



**Figura I-16. Comparación entre sistema convencional de fangos activos y un bioreactor de membranas o MBR. Arriba: proceso de fangos activos. Abajo: bioreactor de membranas. Fuente: [53]**

El funcionamiento de un MBR se basa, por una parte, en un tratamiento biológico del agua residual a depurar, en el que se eliminan compuestos químicos orgánicos (suspensos o disueltos) mediante degradación biológica [54]. Por otra parte, el MBR utiliza la tecnología de membranas (ultrafiltración o microfiltración) para extraer el agua depurada.

La ultrafiltración, a su vez, consiste en una separación mediante cribado por una membrana con mesoporos de 2-50 nm de tamaño (tamaño del poro por debajo de 0.1 micras) [54], tal y como se presentó en el apartado 1.4.3.

Los microorganismos presentes en el MBR se alimentan de los compuestos orgánicos los cuales les proporcionan o bien energía o bien les permite generar nuevo material celular.

Un factor determinante en el hecho de que en algunos casos se esté cambiado el sistema tradicional (fangos activos) por la tecnología MBR ha sido que la legislación se ha vuelto más estricta, exigiendo calidades de agua cada vez mayores, que mediante un tratamiento convencional no es posible obtener. Además existen otras ventajas: el MBR concentra la biomasa, por lo que el tamaño necesario de tanque es menor, aumenta la eficiencia del tratamiento biológico [54], facilidad de operación y automatización, producción de fangos reducida (debida a la alta concentración de biomasa en el biorreactor), alto rechazo de sólidos suspendidos y de partículas [53], etc.



Sin embargo, al tratarse de un proceso de membrana, éste se ve afectado por el ensuciamiento de la membrana, producido por deposición de sólidos sobre la membrana o en la propia estructura de la membrana.

Existen formas de reducir el ensuciamiento en la membrana de un MBR, como por ejemplo aumentar la velocidad de circulación para aumentar la turbulencia (si la membrana es externa al tanque) o aumentar la aireación [54]. También se pueden realizar contralavados o limpiezas químicas de manera periódica.

Las características de las membranas utilizadas influyen en el proceso: tamaño de poro, distribución de tamaños de poro, rugosidad, carga superficial, hidrofobicidad, porosidad, tortuosidad y forma [54].

Existen dos tipos de MBR, el sumergido y el externo. En el primero la membrana está sumergida dentro del tanque del MBR mientras que en el segundo la membrana es externa al tanque. Los externos tienen mayor tendencia al ensuciamiento que los MBR sumergidos, además consumen más energía [54].

En un MBR existen dos parámetros fundamentales a tener en cuenta: el tiempo de retención hidráulico (HRT) que es el tiempo en que el agua es tratada en el sistema y el tiempo de retención de fangos (edad del fango) que es el tiempo que el fango activo permanece en el sistema.

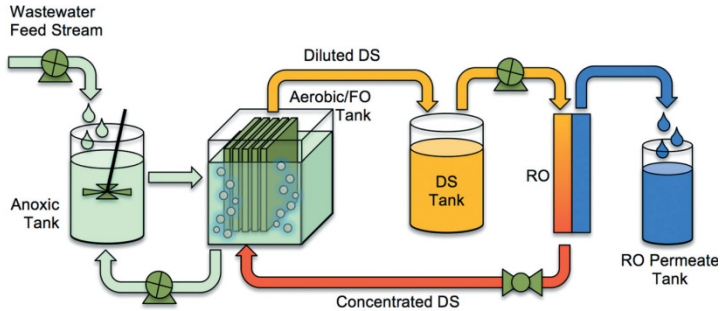
### **1.8.2. Biorreactor osmótico de membranas (OsMBR)**

En este apartado se describe qué es un biorreactor osmótico de membranas así como se presenta un estudio del estado del arte de esta tecnología.

El biorreactor osmótico de membrana (OMBR u OsMBR) difiere fundamentalmente de un MBR en el hecho de que este último utiliza membranas de ultrafiltración o microfiltración mientras que el primero utiliza membranas de ósmosis directa para la separación del agua depurada de la biomasa.

En un OsMBR se consigue, por una parte, la oxidación y reducción de compuestos orgánicos (carbono) e inorgánicos (nitrógeno) y por otra la separación de sólidos que tiene lugar en la membrana de ósmosis directa.

En la Figura I-17 puede verse un diagrama de un biorreactor osmótico de membranas, en este caso con reconcentración de la disolución de arrastre mediante ósmosis inversa.



**Figura I-17. Diagrama de proceso de un biorreactor osmótico de membranas (OsMBR). En este caso con reconcentración de la disolución de arrastre mediante ósmosis inversa. Fuente: [53]**

El hecho de utilizar membranas de ósmosis directa supone ciertas ventajas y también ciertos inconvenientes. Entre las ventajas: sólo se extrae agua del proceso ya que las membranas de ósmosis directa poseen un alto rechazo que hace un efecto barrera contra ciertos contaminantes. Las desventajas son que los desechos celulares se acumulan en el licor de mezcla y que el paso inverso de sales produce un aumento de conductividad en el licor de mezcla.

Es importante notar que la disolución de arrastre, a medida que el proceso de ósmosis directa va teniendo lugar, va diluyéndose y por tanto va perdiendo presión osmótica y con ella fuerza impulsora y, por lo tanto, la densidad de flujo de permeado disminuye.

Para compensar este efecto existen básicamente tres estrategias posibles: dilución osmótica, reconstitución y reconcentración. La dilución osmótica consiste en trabajar con la disolución de arrastre sin importar que ésta se diluya progresivamente. La reconstitución consiste en añadir a la disolución de arrastre nuevo soluto para compensar la pérdida de concentración en dicho soluto. La reconcentración, por su parte, consiste en separar o eliminar líquido de la disolución de arrastre de manera que ésta quede de nuevo concentrada en soluto. Las maneras habituales de reconcentrar la disolución de arrastre son la térmica, la cristalización y la separación con membranas [53].

Achilli et al. [55] obtuvieron rendimientos de eliminación del 99% para el carbono orgánico total y del 98% para el nitrógeno amoniacal. Según estos autores el OsMBR posee mejor calidad del agua producto así como menor ensuciamiento en comparación con un sistema basado en MBR seguido de ósmosis inversa.

El OsMBR utilizado por [55] fue alimentado con un alimento sintético consistente en una mezcla de extracto de carne,  $C_6H_{12}O_6$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  y  $K_2HPO_4$  de tal modo que la relación C:N:P fue de 100:5:1. La relación F/M fue de  $0.25 \text{ gDQO} \cdot \text{gSS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ .

Aftab et al. [56] encontraron que el rechazo del nitrógeno amoniacal decrece con el tiempo debido a que la salinidad inhibe el crecimiento de las bacterias nitrificantes. A su vez, encontraron también que es posible mantener un menor nivel de salinidad optimizando la edad del fango, denominada también tiempo de retención celular (TRC).

Por otra parte, la salinidad en el biorreactor reduce la densidad de flujo de permeado así como la producción de fangos, afectando también a las características de la biomasa [57]. En concreto, la salinidad aumenta el contenido en productos solubles microbianos (SMP) y reduce el de sustancias poliméricas extracelulares extraídas (EPS). Además la salinidad aumenta la adhesividad de la materia en suspensión. Incluso, la salinidad cambia la carga superficial de la membrana (potencial zeta) [58].

El aumento en SMP se debe a la lisis celular, liberación de EPS, productos no metabolizados o intermedios procedentes de una degradación incompleta de la materia orgánica [57].

En comparación, las SMP tienden más a producir ensuciamiento de la membrana que las EPS.

Las EPS disueltas pueden reducir la hidrofobicidad del fango, lo cual mejora el proceso de filtración.

Por otra parte, la teoría existente permite estimar la concentración de sal en el licor de mezcla en estado estacionario así como la densidad de flujo de permeado también en estado estacionario [59], véanse las ecuaciones Ec. I-18 y Ec. I-19.

La concentración del licor de mezcla, en un biorreactor osmótico, en estado estacionario, viene dada por:

$$C_{lm}^{estable} = \frac{\theta_{TRC}}{\theta_{TRH}} \cdot C_{in} + \left( \frac{\theta_{TRC}}{\theta_{TRH}} - 1 \right) \cdot \frac{B}{A \cdot \beta \cdot R_g \cdot T} \quad \text{Ec. I-18}$$

donde el subíndice 'lm' significa licor de mezcla, 'TRC' es el tiempo de retención celular o edad del fango, 'HRT' es el tiempo de retención hidráulico, 'C<sub>in</sub>' es la concentración de sales del influente, 'A' y 'B' son las permeabilidades al

agua y al soluto de la membrana ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  y  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$  respectivamente),  $\beta$  es el coeficiente de disociación iónica y  $T$  es la temperatura absoluta (K).

La densidad de flujo de permeado, en un biorreactor osmótico, en estado estacionario, viene dada por:

$$J_v^{estable} = K_m \cdot \left[ \ln \left( \frac{\Pi_{draw}}{\Pi_{in} + B/A} \right) - \ln \left( \frac{\theta_{TRC}}{\theta_{TRH}} \right) \right] \quad \text{Ec. I-19}$$

donde  $\Pi_{draw}$  es la presión osmótica de la disolución de arrastre,  $\Pi_{in}$  es la presión osmótica del influente y  $K_m$  es el coeficiente de transferencia de masa.

### Estudio del estado del arte de los biorreactores osmóticos de membrana.

A continuación, se presenta un estudio del estado del arte de los biorreactores osmóticos de membrana. El estudio se basa en los resultados de búsqueda proporcionados por la base de datos “Web of Science”, dependiente de Thomson Reuters.

Se ha buscado el número de publicaciones que tratan sobre biorreactores osmóticos de membrana para cada año, desde 1979 hasta 2017. El resultado obtenido puede observarse en la Figura I-18.

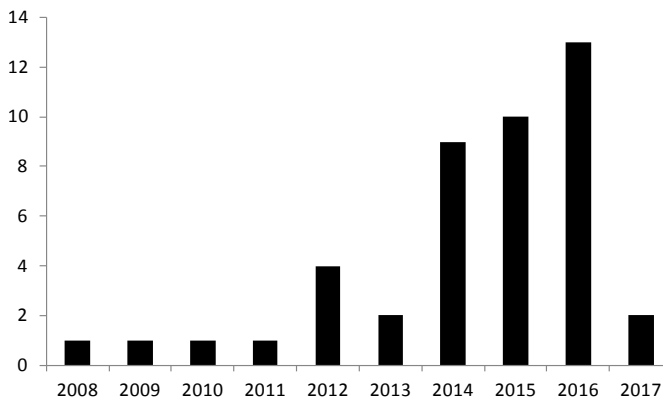


Figura I-18. Evolución del número de artículos publicados sobre biorreactores osmóticos de membrana.

El análisis indica que las publicaciones sobre biorreactores osmóticos de membrana se iniciaron en el año 2008, por lo que es un tema novedoso. Desde entonces se han publicado un total de 44 artículos, aunque hay que notar que el dato de publicaciones correspondiente al año 2017 no es definitivo puesto que aún no ha finalizado el año y además se espera que sea una cantidad considerable puesto que es un tema que continúa en investigación.

En la Tabla I-7 se muestra un resumen de las características de los ensayos realizados en la bibliografía existente sobre biorreactores osmóticos de membrana.

**Tabla I-7. Comparativa ensayos con biorreactor osmótico de membranas disponibles en la bibliografía.**

Autor	Tipo	Disolución alimento	Disolución arrastre	Magnitud	Duración
Achilli et al. [55][60]	Sumergido	Sintética: extracto de carne, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Sintética: 50 g/L NaCl	0.0173 m <sup>2</sup>	30 días
Jian-Jun Qin et al. [61]	Externo	Agua residual doméstica	Sintética: NaCl/MgSO <sub>4</sub>	0.1 m <sup>2</sup>	195 horas
Cornelissen et al. [62]	Sumergido	Agua residual	Sintética: NaCl	Escala laboratorio (112 cm <sup>2</sup> ) y escala bancada: 0.1 m <sup>2</sup>	10-15 días
Alturki et al. [63]	Externo	Sintética: compuestos orgánicos	Sintética: NaCl	laboratorio: 162 cm <sup>2</sup>	160 horas
Lai et al. [64]	Sumergido	Añade fármacos	Sintética: NaCl	laboratorio: 372 cm <sup>2</sup>	73 días
Jinsong Zhang et al. [65]	Sumergido	MBR real	0.5 M NaCl	0.025 m <sup>2</sup>	55 días
Zhang Hannin et al. [66]	Externo	Fangos activos	NaCl	Escala laboratorio	22 días
Jia-Ming Tan et al. Qiu [67]	Sumergido	Fango activo MBR real	48.4 g/L MgCl <sub>2</sub>	Laboratorio 2x0.018 m <sup>2</sup>	80 días
Nawaz et al [68]	Externo	Agua desionizada	Sintética: varias sales inorgánicas y surfactantes	Laboratorio: 45 cm <sup>2</sup>	8-10h
Guanglei Qiu et al. [69]	Sumergido	Agua residual municipal	Sintética: MgCl <sub>2</sub> y NaCl	Laboratorio 2x0.018 m <sup>2</sup>	84 días
Holloway et al. [70]	Sumergido	MBR real	Sintética: 42 g/L NaCl	Escala piloto (1.2 m <sup>2</sup> )	40 días

Autor	Tipo	Disolución alimento	Disolución arrastre	Magnitud	Duración
Xinhua Wang et al. [71]	Sumergido	MBR sintética	NaCl (1M)	0.056 m <sup>2</sup>	30-40 días
Guanglei Qiu [72]	Sumergido	MBR real	NaCl MgCl <sub>2</sub>	2x0.018m <sup>2</sup>	600 min
Yi Ding et al. [73]	Sumergido	Agua residual artificial	1 M NaCl	0.14 m <sup>2</sup>	150 días
Quiaoyun Zhang [74].	Sumergido	Sintética: residual doméstica	NaCl	372 cm <sup>2</sup>	35-73 días
Lee Chen et al. [75]	Sumergido	Sintética: agua residual	NaCl 0.5M	laboratorio	160 días
Melvin Kai Yin Tang y How Yong Ng [76]	Sumergido	MBR inoculo anaerobic studge	NaCl Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0877 m <sup>2</sup>	100 días
Yangshuo Gu et al. [77]	Sumergido	Inóculo agua residual doméstica	NaCl 0.5M	250 cm <sup>2</sup>	130 días
Yaobin Lu y Zhen He [78]	Sumergido	Agua residual sintética	NaCl 1M	0.026 cm <sup>2</sup>	25 días
Nguyen Cong Nguyen [79]	Sumergido	Sintética: agua residual doméstica	EDTA y surfactantes	120 cm <sup>2</sup>	68 días
Jia-Ming Tan [67]	Sumergido	Inóculo: MBR	NaCl 49 g/L	0.036 m <sup>2</sup>	180 días
Li-ying Huang [80]	Sumergido	Sintetica: agua residual	NaCl 1M	0.018 m <sup>2</sup>	60 días
Wenhai Luo et al. [81]	Externo	Inóculo: fangos activos EDAR	NaCl 58.5 g/L	138 cm <sup>2</sup>	60 días
Wenhai Luo et al. [57]	Sumergido	Fango activo	NaCl	300 cm <sup>2</sup>	14 días
Bilal Aftab et al. [56]	Sumergido	Sintética: doméstica alta carga	NaCl (0.5M)	0.12 m <sup>2</sup>	45 días
Bell et al. [58]	Sumergido	Fango activo alta salinidad	NaCl (0.5M)	190 cm <sup>2</sup>	100 días
Fang Li et al. [82]	Sumergido	Agua residual sintética	NaCl 1M	44.15 cm <sup>2</sup>	60 días
Nguyen et al. [83]	Sumergido	Sintética: residual doméstica	Triton X-114 y MgCl <sub>2</sub>	120 cm <sup>2</sup>	90 días

Autor	Tipo	Disolución alimento	Disolución arrastre	Magnitud	Duración
Praveen et al. [84]	Sumergido	Sintética: fenol	NaCl	49 cm <sup>2</sup>	54 días
Wenhai Luo et al. [85]	Sumergido	Fango activo EDAR	NaCl 0.5M	Escala laboratorio	60 días
Guanglei Qui [86]	Sumergido	Agua residual municipal	NaCl 1M	0.0098 y 0.0196 m <sup>2</sup>	42 días
Guanglei Qiu [87]	Sumergido	Agua residual municipal	NaCl 1M	Escala laboratorio: 0.0392 m <sup>2</sup>	56 días
Wenhai Luo [88]	Externo	Fango activo	NaCl 1M	Escala bancada: 123.5 cm <sup>2</sup>	7 meses
Youngjin Kim [89]	(-)	Agua residual municipal	Fertilizantes varios	Escala laboratorio: 20.02 cm <sup>2</sup>	240h
Nguyen et al. [90]	Sumergido	Sintética: agua residual doméstica. Inóculo: fango activo EDAR	EDTA-2Na	130 cm <sup>2</sup>	60 días
Yi ding et al. [91]	Sumergido	Sintética: agua residual	NaCl 1M	0.14 m <sup>2</sup>	280 días
Xinhua Wang [92]	Sumergido	Sintética	NaCl 1M	34 cm <sup>2</sup>	6 meses
Aftab et al. [93]	Sumergido	Sintética: Mg, Fe, Cr y Pb	NaCl 0.5M	0.12 m <sup>2</sup>	16 días
Jin Wang et al. [94]	Sumergida	Sintética: residual municipal	Fertilizantes: SOA, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> y MAP	0.024 m <sup>2</sup>	100 h
Park et al. [95]	Modelo teórico biorreactor osmótico para tratar aguas residuales				
Holloway et al. [53]	Revisión crítica de los biorreactores osmóticos de membrana				
Xinhua Wang et al. [96]	Revisión de biorreactor osmótico de membrana aplicado a tratamiento de aguas residuales				

A la vista de la Tabla I-7, se puede observar que la duración del ensayo más corto es de 8 horas y la del más largo de 9.3 meses (280 días), habiendo calculado una mediana de 56 días.

El ensayo más corto fue realizado con un área de membrana de  $45 \text{ cm}^2$ , lo cual denota que fue un ensayo a escala laboratorio. Por otra parte, el ensayo más largo fue realizado con un área de  $0.14 \text{ m}^2$ , es decir, a una escala mayor.

En cuanto al área de membrana utilizada, en la bibliografía se utilizan distintas áreas, aunque se puede establecer, de manera aproximada, que se trata de escala laboratorio cuando el área es del orden de entre  $20$  y  $300 \text{ cm}^2$  ( $0.03 \text{ m}^2$ ) y escala piloto cuando es del orden de  $0.1 \text{ m}^2$  en adelante. Por tanto, los ensayos realizados en la presente Tesis Doctoral, pertenecen claramente a una escala de laboratorio.

En lo referente a las disoluciones de alimento utilizadas, mayoritariamente se trata agua residual municipal, real (de baja y alta carga orgánica) o sintética. Por otra parte, otros autores también han utilizado alimentos sintéticos que contienen fármacos, metales pesados o fenol.

Además, las disoluciones de arrastre utilizadas en la bibliografía son todas sintéticas (no proceden de un proceso industrial real). Son diversas las disoluciones utilizadas, la más simple es NaCl (entre  $0.5$  y  $1 \text{ M}$  de concentración), luego combinaciones de NaCl con otras sales como NaCl y  $\text{MgSO}_4$ , NaCl y  $\text{MgCl}_2$ , NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Especial interés tiene el uso de fertilizantes como disolución de arrastre (sulfato amónico,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y fosfato mono-amónico) puesto que la disolución de arrastre diluida resultante del proceso se puede utilizar en fertirrigación. Se observa además el uso de detergentes o surfactantes en combinación con las disoluciones de arrastre (ej: Triton X-114). Igualmente también se usa sal de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético).

Si se observa la configuración adoptada, la gran mayoría de autores utilizan módulos sumergidos y unos pocos módulos externos (no sumergidos).

A partir del estudio de las fuentes citadas en la Tabla I-7 también se observa que la mayoría de membranas utilizadas son de tipo plano, aunque también encontramos una referencia que utiliza una membrana arrollada en espiral [97].

El tiempo de retención hidráulico (TRH) de los biorreactores osmóticos de membrana es del orden de  $24$  a  $50$  horas, siendo el mínimo de  $7$  horas y el máximo de  $3.5$  días. Es importante destacar que en los ensayos se observa que el TRH aumenta durante el transcurso de los mismos debido al descenso de la densidad de flujo de permeado.

Por otra parte, la edad del fango ( $\theta$ ) oscila entre  $10$  y  $50$  días, siendo el mínimo de  $10$  días y el máximo de  $90$  días.



La concentración de sólidos en el licor de mezcla (SSLM) oscila entre 1.6 y 12 g/L, siendo el valor típico de 5 g/L.

Si se atiende al volumen del biorreactor, éste varía entre 3.6 y 10 litros, siendo el volumen típico de 5 litros, si bien Wang et al. (2016) [92] utilizaron un volumen de 0.9 litros.

El oxígeno disuelto en el biorreactor varía entre 3 y 5 mg/L.

Por otra parte, la relación F/M (ratio alimento/microorganismos) varía entre 0.10 y 0.40 Kg DQO·Kg SSLM<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, por ejemplo Achilli et al. (2009) [55] operó a 0.25 Kg DQO·Kg SSLM<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>.

En los ensayos documentados, se observa que durante los ensayos se alcanza un valor estable de densidad de flujo de permeado (Jw), este valor varía entre 3 y 5.1 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> (partiendo de 5 y 8.5 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> respectivamente).

Además, se observa que la conductividad del biorreactor aumenta durante el transcurso del ensayo. Por ejemplo, Tan et al. (2015) [67] mencionan un aumento desde 815 μS/cm a 28580 μS/cm en 50 días y Luo et al. (2015) [57] notó un aumento rápido de 0.6 mS/cm a 19.1 mS/cm en dos semanas de operación.

En cuanto a las aplicaciones, si bien la mayoría de las referencias estudiadas están enfocadas a eliminación de materia orgánica en aguas residuales municipales, se observan otras aplicaciones específicas como fertirrigación, eliminación de fármacos, eliminación de compuestos traza (p.ej: metales pesados) así como eliminación de fenol.

Muchas de las referencias tratan en profundidad el ensuciamiento de las membranas, lo que resalta la importancia del ensuciamiento en el rendimiento del proceso de depuración en los biorreactores osmóticos de membrana, y para ello utilizan técnicas analíticas diversas: microscopía láser confocal (CLSM), micrografía de barrido electrónico (SEM/FESEM), espectros de dispersión de rayos X (EDX), espectroscopia infrarroja (FTIR), cromatografía líquida de alta eficacia...

En cuanto al ensuciamiento de la membrana, incluso hay autores, como Li et al. (2016) [82], que modifican químicamente la superficie de las membranas con el fin de reducir el ensuciamiento, logrando resultados positivos en este sentido.

Si bien la mayoría de las referencias utilizan fangos activos de depuradoras reales para sembrar sus biorreactores osmóticos de membrana, el alimento del mismo es un agua sintética que es similar entre los distintos estudios. Sirva de

ejemplo: glucosa, peptona y  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Wang et al. (2017) [94] utilizó una relación DQO:N:P de 450:40:10.

También se da especial atención a la eliminación de nutrientes en el biorreactor (nitrógeno y fósforo) debido a su acumulación por el alto rechazo de la membrana de ósmosis directa e incluso algunos autores tratan de recuperar dichos nutrientes para utilizarlos en fertirrigación. Aftab et al. (2015) [56] observaron que el rendimiento de eliminación de nitrógeno descendió del 90 al 86% en 10 días. En otra referencia el rendimiento de eliminación del fósforo total fue del 99.7%

Las referencias estudiadas suelen utilizar membranas de triacetato de celulosa (CTA), en concreto del fabricante HTI (Hydration Technology Innovations), si bien también hay alguna referencia que utiliza membranas de TFC de poliamida.

Destaca un estudio que analiza la degradación de las membranas (CTA vs. poliamida) debida a la actividad microbológica del biorreactor, que indica que las membranas sí sufren modificaciones por la actividad microbiana y que éstas pueden afectar a sus características e integridad [88].

Se observa también que se están estudiando tanto biorreactores osmóticos de membrana aeróbicos como anaeróbicos

También se observa que recientemente han surgido configuraciones híbridas en las que se combina el biorreactor osmótico de membranas con otras técnicas como ultrafiltración o destilación por membranas. Con estos sistemas se alcanzan rendimientos de eliminación de materia orgánica total del 89-90% y de  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  del 99% [86][87].

**REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA:**

- [1] N. C. Nguyen, S. S. Chen, H. Y. Yang, and N. T. Hau, "Application of forward osmosis on dewatering of high nutrient sludge," *Bioresour. Technol.*, vol. 132, pp. 224–229, 2013.
- [2] N. M. Lee and T. Welander, "Reducing sludge production in aerobic wastewater treatment through manipulation of the ecosystem," *Water Res.*, vol. 30, no. 8, pp. 1781–1790, 1996.
- [3] T. C. Zhang, R. Y. Surampalli, and S. Vigneswaran, *Membrane Technology and Environmental Applications*. 2012.
- [4] R. Singh, "Chapter 1 - Introduction to Membrane Technology," *Membr. Technol. Eng. Water Purif. (Second Ed.)*, pp. 1–80, 2015.
- [5] R. W. Baker, *Membrane technology and applications (3)*. 2012.
- [6] M. I. A. Miranda, "Apuntes de la asignatura Ingeniería de Procesos de Membrana del Master en Seguridad Industrial y Medio Ambiente," Valencia, 2011.
- [7] L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges," *Water Res.*, vol. 43, no. 9, pp. 2317–2348, 2009.
- [8] J. Lora García, "Apuntes de la asignatura de Desalación del Master Universitario en Seguridad Industrial y Medio Ambiente", Valencia, 2011.
- [9] A. Staff, *AWWA Manual: Reverse Osmosis and Nanofiltration (2)*. American Water Works Assoc., 2006.
- [10] L. Malaeb and G. M. Ayoub, "Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review," *Desalination*, vol. 267, no. 1, pp. 1–8, 2011.
- [11] A. Pérez-González, A. M. Urtiaga, R. Ibáñez, and I. Ortiz, "State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates," *Water Res.*, vol. 46, no. 2, pp. 267–283, 2012.
- [12] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, and T. Melin, "State-of-the-art of reverse osmosis desalination," *Desalination*, vol. 216, no. 1–3, pp. 1–76, 2007.
- [13] C. Klaysom, T. Y. Cath, T. Depuydt, and I. F. J. Vankelecom, "Forward

- and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply *Chem Soc Rev*,” *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 6959, pp. 6959–6989, 2013.
- [14] T. Y. Cath, A. E. Childress, and M. Elimelech, “Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments,” *J. Memb. Sci.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 70–87, 2006.
- [15] C. Hélix-Nielsen, Ed., *Biomimetic membranes for sensor and separation applications*. Springer, 2012.
- [16] R. E. Pattle, “Production of Electric Power by mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile,” *Nature*, vol. 174, no. 660, 1954.
- [17] J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, and M. Elimelech, “Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 278, no. 1–2, pp. 114–123, 2006.
- [18] E. M. Garcia-Castello and J. R. McCutcheon, “Dewatering press liquor derived from orange production by forward osmosis,” *J. Memb. Sci.*, vol. 372, no. 1–2, pp. 97–101, 2011.
- [19] J. Schrier, “Ethanol concentration by forward osmosis with solar-regenerated draw solution,” *Sol. Energy*, vol. 86, no. 5, pp. 1351–1358, 2012.
- [20] R. W. Holloway, A. E. Childress, K. E. Dennett, and T. Y. Cath, “Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate,” *Water Res.*, vol. 41, no. 17, pp. 4005–4014, 2007.
- [21] E. Cornelissen, D. Harmsen, K. Dekorte, C. Ruiken, J. Qin, H. Oo, and L. Wessels, “Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge,” *J. Memb. Sci.*, vol. 319, no. 1–2, pp. 158–168, 2008.
- [22] W. J. Yap, J. Zhang, W. C. L. Lay, B. Cao, A. G. Fane, and Y. Liu, “State of the art of osmotic membrane bioreactors for water reclamation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 122, pp. 217–222, 2012.
- [23] R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, and G. Amy, “Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane,” *Water Res.*, vol. 45, no. 20, pp. 6737–6744, 2011.
- [24] Q. Yang, K. Y. Wang, and T. S. Chung, “A novel dual-layer forward osmosis membrane for protein enrichment and concentration,” *Sep.*

- Purif. Technol.*, vol. 69, no. 3, pp. 269–274, 2009.
- [25] X. Jin, Q. She, X. Ang, and C. Y. Tang, “Removal of boron and arsenic by forward osmosis membrane: Influence of membrane orientation and organic fouling,” *J. Memb. Sci.*, vol. 389, pp. 182–187, 2012.
- [26] S. Lee, C. Boo, M. Elimelech, and S. Hong, “Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO),” *J. Memb. Sci.*, vol. 365, no. 1–2, pp. 34–39, 2010.
- [27] T.-S. Chung, S. Zhang, K. Y. Wang, J. Su, and M. M. Ling, “Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow,” *Desalination*, vol. 287, pp. 78–81, 2012.
- [28] M. Qasim, N. A. Darwish, S. Sarp, and N. Hilal, “Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review,” *Desalination*, vol. 374, pp. 47–69, 2015.
- [29] C. H. Tan and H. Y. Ng, “Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polarizations,” *J. Memb. Sci.*, vol. 324, no. 1–2, pp. 209–219, 2008.
- [30] N. Akther, A. Sodiq, A. Giwa, S. Daer, H. A. Arafat, and S. W. Hasan, “Recent advancements in forward osmosis desalination: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 502–522, 2015.
- [31] D. L. Shaffer, J. R. Werber, H. Jaramillo, S. Lin, and M. Elimelech, “Forward osmosis: Where are we now?,” *Desalination*, vol. 356, pp. 271–284, 2015.
- [32] A. Sagiv, A. Zhu, P. D. Christofides, Y. Cohen, and R. Semiat, “Analysis of forward osmosis desalination via two-dimensional FEM model,” *J. Memb. Sci.*, vol. 464, pp. 161–172, 2014.
- [33] B. Gu, D. Y. Kim, J. H. Kim, and D. R. Yang, “Mathematical model of flat sheet membrane modules for FO process: Plate-and-frame module and spiral-wound module,” *J. Memb. Sci.*, vol. 379, no. 1–2, pp. 403–415, 2011.
- [34] R. Wang, L. Shi, C. Y. Tang, S. Chou, C. Qiu, and A. G. Fane, “Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 158–167, 2010.
- [35] L. Chekli, S. Phuntsho, H. K. Shon, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, and A. Chanan, “A review of draw solutes in forward osmosis process and their use in modern applications,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 43, no. August

- 2015, pp. 167–184, 2012.
- [36] M. Hamdan, A. O. Sharif, G. Derwish, S. Al-Aibi, and A. Altaee, “Draw solutions for Forward Osmosis process: Osmotic pressure of binary and ternary aqueous solutions of magnesium chloride, sodium chloride, sucrose and maltose,” *J. Food Eng.*, vol. 155, pp. 10–15, 2015.
- [37] S. Phuntsho, S. Hong, M. Elimelech, and H. K. Shon, “Osmotic equilibrium in the forward osmosis process: Modelling, experiments and implications for process performance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 453, pp. 240–252, 2014.
- [38] C. Boo, M. Elimelech, and S. Hong, “Fouling control in a forward osmosis process integrating seawater desalination and wastewater reclamation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 444, pp. 148–156, 2013.
- [39] W. Phillip, J. S. Yong, and M. Elimelech, “Reverse draw solute flux in forward osmosis modules: Modeling and experiments,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 13, pp. 5170–5176, 2010.
- [40] “Entitat Pública de Sanejament d’aigües (EPSAR).” [Online]. Available: <http://www.epsar.gva.es/sanejament/instalaciones/edar.aspx?id=8>.
- [41] Metcalf and Eddy, *Ingeniería sanitaria: Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales*. 1982.
- [42] R. S. Ramalho, *Tratamiento de aguas residuales*. Spain: Editorial Reverté, S.A., 1996.
- [43] A. Hernández, *Depuración y desinfección de aguas residuales*, 5<sup>a</sup> ed. Madrid, 2001.
- [44] J. F. Polo and A. S. Torrecillas, *Tratamiento biológico de aguas residuales*. Valencia: REPROVAL, S.L., 2007.
- [45] a. Garrido Fernández, M. Brenes Balbuena, and P. García García, “Tratamiento de salmueras de fermentación de aceitunas verdes,” *Grasas y Aceites*, vol. 43, no. 5, pp. 291–298, 1992.
- [46] A. De Castro and M. Brenes, “Fermentation of washing waters of spanish-style green olive processing,” *Process Biochem.*, vol. 36, pp. 797–802, 2001.
- [47] Asemesa, “Asemesa (Asociación Española de Exportadores e Industriales de Aceitunas de mesa).” [Online]. Available: [www.asemesa.es](http://www.asemesa.es). [Accessed: 01-Mar-2017].

- [48] E. Ferrer-Polonio, A. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, and L. Pastor-Alcañiz, "Fermentation brines from Spanish style green table olives processing: Treatment alternatives before recycling or recovery operations," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 91, no. 1, pp. 131–137, 2016.
- [49] I. Fendri, M. Chamkha, M. Bouaziz, M. Labat, S. Sayadi, and S. Abdelkafi, "Olive fermentation brine: biotechnological potentialities and valorization," *Environ. Technol.*, vol. 34, no. June 2013, pp. 1–13, 2013.
- [50] *Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector de curtidos*. 2003.
- [51] G. Lofrano, S. Meriç, G. E. Zengin, and D. Orhon, "Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 461–462, pp. 265–281, 2013.
- [52] J. . Adzet Adzet, *Química-tecnica de tenería*. Barcelona, 1985.
- [53] R. W. Holloway, A. Achilli, and T. Y. Cath, "The osmotic membrane bioreactor: a critical review," *Environ. Sci. Water Res. Technol*, vol. 1, no. 1, pp. 537–724, 2014.
- [54] S. Judd, *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. Oxford (UK), 2006.
- [55] A. Achilli, T. Y. Cath, E. A. Marchand, and A. E. Childress, "The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes," *Desalination*, vol. 239, no. 1–3, pp. 10–21, 2009.
- [56] B. Aftab, S. J. Khan, T. Maqbool, and N. P. Hankins, "High strength domestic wastewater treatment with submerged forward osmosis membrane bioreactor," *Water Sci. Technol.*, vol. 72, no. 1, p. 141, 2015.
- [57] W. Luo, F. I. Hai, W. E. Price, and L. D. Nghiem, "Water extraction from mixed liquor of an aerobic bioreactor by forward osmosis: Membrane fouling and biomass characteristics assessment," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 145, pp. 56–62, 2015.
- [58] E. A. Bell, R. W. Holloway, and T. Y. Cath, "Evaluation of forward osmosis membrane performance and fouling during long-term osmotic membrane bioreactor study," *J. Memb. Sci.*, vol. 517, pp. 1–13, 2016.
- [59] D. Xiao, C. Y. Tang, J. Zhang, W. C. L. Lay, R. Wang, and A. G. Fane, "Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors:

- Implications for FO membrane selection and system operation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 366, no. 1–2, pp. 314–324, 2011.
- [60] A. Achilli, T. Y. Cath, E. A. Marchand, and A. E. Childress, “The novel osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment,” in *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2008, pp. 6210–6221.
- [61] J. Quin, K. A. Kekre, M. H. Oo, G. Tao, and C. L. Lay, “Preliminary study of osmotic membrane bioreactor: effects of draw solution on water flux and air scouring on fouling,” *Water Sci. Technol.*, vol. 62, no. 6, pp. 1353–1360, 2010.
- [62] E. R. Cornelissen, D. Harmsen, E. F. Beerendonk, J. J. Quin, and H. Oo, “The innovative osmotic membrane bioreactor (OMBR) for reuse of wastewater,” *Water Sci. Technol.*, vol. 63, no. 8, 2011.
- [63] A. Alturki, J. McDonald, S. J. Khan, F. I. Hai, W. E. Price, and L. D. Nghiem, “Performance of a novel osmotic membrane bioreactor (OMBR) system: Flux stability and removal of trace organics,” *Bioresour. Technol.*, vol. 113, pp. 201–206, 2012.
- [64] W. C. L. Lay, Q. Zhang, J. Zhang, D. McDougald, C. Tang, R. Wang, Y. Liu, and A. G. Fane, “Effect of Pharmaceuticals on the Performance of a Novel Osmotic Membrane Bioreactor (OMBR),” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 4, pp. 543–554, 2012.
- [65] J. Zhang, W. L. C. Loong, S. Chou, C. Tang, R. Wang, and A. G. Fane, “Membrane biofouling and scaling in forward osmosis membrane bioreactor,” *J. Memb. Sci.*, vol. 403–404, pp. 8–14, 2012.
- [66] H. Zhang, Y. Ma, T. Jiang, G. Zhang, and F. Yang, “Influence of activated sludge properties on flux behavior in osmosis membrane bioreactor (OMBR),” *J. Memb. Sci.*, vol. 390–391, pp. 270–276, 2012.
- [67] J.-M. Tan, G. Qiu, and Y.-P. Ting, “Osmotic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment and the effects of silver nanoparticles on system performance,” *J. Clean. Prod.*, vol. 88, pp. 287–97, 2015.
- [68] M. S. Nawaz, G. Gadelha, S. J. Khan, and N. Hankins, “Microbial toxicity effects of reverse transported draw solute in the forward osmosis membrane bioreactor (FO-MBR),” *J. Memb. Sci.*, vol. 429, pp. 323–329, 2013.
- [69] G. Qiu and Y. P. Ting, “Direct phosphorus recovery from municipal



- wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment,” *Bioresour. Technol.*, vol. 170, pp. 221–229, 2014.
- [70] R. W. Holloway, J. Regnery, L. D. Nghiem, and T. Y. Cath, “Removal of Trace Organic Chemicals and Performance of a Novel Hybrid Ultrafiltration-Osmotic Membrane Bioreactor,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 18, pp. 10859–10868, 2014.
- [71] X. Zhang, X. Yue, Z. Liu, Q. Li, and X. Hua, “Impacts of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling in a submerged anaerobic-oxic membrane bioreactor,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 99, no. 11, pp. 4893–4903, 2015.
- [72] G. Qiu and Y. P. Ting, “Short-term fouling propensity and flux behavior in an osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment,” *Desalination*, vol. 332, no. 1, pp. 91–99, 2014.
- [73] Y. Ding, Y. Tian, Z. Li, F. Liu, and H. You, “Characterization of organic membrane foulants in a forward osmosis membrane bioreactor treating anaerobic membrane bioreactor effluent,” *Bioresour. Technol.*, vol. 167, pp. 137–143, 2014.
- [74] Q. Zhang, Y. W. Jie, W. L. C. Loong, J. Zhang, A. G. Fane, S. Kjelleberg, S. A. Rice, and D. McDougald, “Characterization of biofouling in a lab-scale forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR),” *Water Res.*, vol. 58, pp. 141–151, 2014.
- [75] L. Chen, Y. Gu, C. Cao, J. Zhang, J. W. Ng, and C. Tang, “Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 50, pp. 114–123, 2014.
- [76] M. Tang and H. Y. Ng, “Impacts of Different Membrane Material on the Novel Anaerobic Forward Osmosis Membrane Bioreactor,” vol. 2009, pp. 2036–2042, 2014.
- [77] Y. Gu, L. Chen, J. W. Ng, C. Lee, V. W. C. Chang, and C. Y. Tang, “Development of anaerobic osmotic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment at mesophilic condition,” *J. Memb. Sci.*, vol. 490, pp. 197–208, 2015.
- [78] Y. Lu and Z. He, “Mitigation of Salinity Buildup and Recovery of Wasted Salts in a Hybrid Osmotic Membrane Bioreactor-Electrodialysis System,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 17, pp. 10529–10535, 2015.

- [79] N. C. Nguyen, S. S. Chen, H. T. Nguyen, H. H. Ngo, W. Guo, C. W. Hao, and P. H. Lin, "Applicability of a novel osmotic membrane bioreactor using a specific draw solution in wastewater treatment," *Sci. Total Environ.*, vol. 518–519, pp. 586–594, 2015.
- [80] L. Huang, D.-J. Lee, and J.-Y. Lai, "Forward osmosis membrane bioreactor for wastewater treatment with phosphorus recovery," *Bioresour. Technol.*, vol. 198, pp. 418–423, 2015.
- [81] W. Luo, F. I. Hai, J. Kang, W. E. Price, L. D. Nghiem, and M. Elimelech, "The role of forward osmosis and microfiltration in an integrated osmotic-microfiltration membrane bioreactor system," *Chemosphere*, vol. 136, pp. 125–132, 2015.
- [82] F. Li, Q. Cheng, Q. Tian, B. Yang, and Q. Chen, "Biofouling behavior and performance of forward osmosis membranes with bioinspired surface modification in osmotic membrane bioreactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 211, pp. 751–758, 2016.
- [83] N. C. Nguyen, S. S. Chen, H. T. Nguyen, S. S. Ray, H. H. Ngo, W. Guo, and P. H. Lin, "Innovative sponge-based moving bed-osmotic membrane bioreactor hybrid system using a new class of draw solution for municipal wastewater treatment," *Water Res.*, vol. 91, pp. 305–313, 2016.
- [84] P. Praveen and K. C. Loh, "Osmotic membrane bioreactor for phenol biodegradation under continuous operation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 305, pp. 115–122, 2016.
- [85] W. Luo, F. I. Hai, W. E. Price, W. Guo, H. H. Ngo, K. Yamamoto, and L. D. Nghiem, "Phosphorus and water recovery by a novel osmotic membrane bioreactor-reverse osmosis system," *Bioresour. Technol.*, vol. 200, pp. 297–304, 2016.
- [86] G. Qiu, S. Zhang, D. S. Srinivasa Raghavan, S. Das, and Y. P. Ting, "The potential of hybrid forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR) processes in achieving high throughput treatment of municipal wastewater with enhanced phosphorus recovery," *Water Res.*, vol. 105, pp. 370–382, 2016.
- [87] G. Qiu, S. Zhang, D. S. Srinivasa Raghavan, S. Das, and Y. P. Ting, "Towards high through-put biological treatment of municipal wastewater and enhanced phosphorus recovery using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor with hydraulic

- retention time in sub-hour level," *Bioresour. Technol.*, vol. 219, pp. 298–310, 2016.
- [88] W. Luo, M. Xie, F. I. Hai, W. E. Price, and L. D. Nghiem, "Biodegradation of cellulose triacetate and polyamide forward osmosis membranes in an activated sludge bioreactor: Observations and implications," *J. Memb. Sci.*, vol. 510, pp. 284–292, 2016.
- [89] Y. Kim, L. Chekli, W. G. Shim, S. Phuntsho, S. Li, N. Ghaffour, T. O. Leiknes, and H. K. Shon, "Selection of suitable fertilizer draw solute for a novel fertilizer-drawn forward osmosis-anaerobic membrane bioreactor hybrid system," *Bioresour. Technol.*, vol. 210, pp. 26–34, 2016.
- [90] N. C. Nguyen, H. T. Nguyen, S. S. Chen, H. H. Ngo, W. Guo, W. H. Chan, S. S. Ray, C. W. Li, and H. Te Hsu, "A novel osmosis membrane bioreactor-membrane distillation hybrid system for wastewater treatment and reuse," *Bioresour. Technol.*, vol. 209, pp. 8–15, 2016.
- [91] Y. Ding, Y. Tian, J. Liu, N. Li, J. Zhang, W. Zuo, and Z. Li, "Investigation of microbial structure and composition involved in membrane fouling in the forward osmosis membrane bioreactor treating anaerobic bioreactor effluent," *Chem. Eng. J.*, vol. 286, pp. 198–207, 2016.
- [92] X. Wang, Y. Zhao, B. Yuan, Z. Wang, X. Li, and Y. Ren, "Comparison of biofouling mechanisms between cellulose triacetate (CTA) and thin-film composite (TFC) polyamide forward osmosis membranes in osmotic membrane bioreactors," *Bioresour. Technol.*, vol. 202, pp. 50–58, 2016.
- [93] B. Aftab, S. J. Khan, T. Maqbool, and N. P. Hankins, "Heavy metals removal by osmotic membrane bioreactor (OMBR) and their effect on sludge properties," *Desalination*, vol. 403, pp. 117–127, 2017.
- [94] J. Wang, N. Pathak, L. Chekli, S. Phuntsho, Y. Kim, D. Li, and H. Shon, "Performance of a Novel Fertilizer-Drawn Forward Osmosis Aerobic Membrane Bioreactor (FDFO-MBR): Mitigating Salinity Build-Up by Integrating Microfiltration," *Water*, vol. 9, no. 1, p. 21, 2017.
- [95] S. H. Park, B. Park, H. K. Shon, and S. Kim, "Modeling full-scale osmotic membrane bioreactor systems with high sludge retention and low salt concentration factor for wastewater reclamation," *Bioresour. Technol.*, vol. 190, pp. 508–515, 2015.
- [96] X. Wang, V. W. C. Chang, and C. Y. Tang, "Osmotic membrane bioreactor (OMBR) technology for wastewater treatment and reclamation: Advances, challenges, and prospects for the future," *J.*

*Memb. Sci.*, vol. 504, pp. 113–132, 2016.

- [97] Z. Wang, J. Zheng, J. Tang, X. Wang, and Z. Wu, “A pilot-scale forward osmosis membrane system for concentrating low-strength municipal wastewater: performance and implications,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 21653, 2016.

# **Capítulo II**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

---



En el presente capítulo se describen los distintos materiales, reactivos o equipos técnicos necesarios para la realización de los ensayos de ósmosis directa así como de las distintas analíticas. Asimismo, se describen también los procedimientos experimentales seguidos.

## **II.1. DISOLUCIONES DE ARRASTRE EMPLEADAS**

### **II.1.1. Disolución de arrastre simulada o sintética**

El agua de arrastre modelo o simulada se preparó disolviendo cloruro sódico (NaCl) de 98% mínimo de pureza, proporcionado por VWR Chemicals en agua desionizada.

Dicha agua desionizada fue generada en laboratorio a partir de agua de red mediante la combinación de ósmosis inversa seguida de intercambio iónico.

La planta utilizada en la generación en laboratorio de agua desionizada permite obtener un agua con una conductividad inferior a 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### **II.1.2. Agua residual de la fermentación de la oliva**

En varios de los ensayos se utilizó como disolución de arrastre un agua residual procedente de una fábrica de producción de olivas de mesa ubicada en la Comunidad Valenciana (España). Se trata de la salmuera del proceso de fermentación de la oliva de mesa (SFPA).

Esta agua residual fue filtrada (60 micras) o filtrada y luego ultrafiltrada (5KDa), dependiendo del ensayo.

Para la ultrafiltración de la salmuera de fermentación de olivas de mesa se utilizó un módulo de ultrafiltración modelo "Rayflow" de "Orelis". La membrana de ultrafiltración utilizada fue el modelo "UP005" de "Nadir", de 5 KDa de corte molecular.

En la planta de ultrafiltración el permeado se extraía y recogía en continuo, mientras que el rechazo se recirculaba de nuevo hacia el tanque de alimento (modo concentración). La velocidad tangencial empleada fue de 2.2 m/s, la presión transmembranal de 3 bar y la temperatura de 25°C.

Las características de esta agua se resumen en la Tabla II-1.

**Tabla II-1. Características de la salmuera resultante de la fermentación de la oliva de mesa**

Parámetro	Valor (unidad)	Nº muestras
Conductividad	93.2±7.6 (mS/cm)	7
pH	4.0±0.1	7
DQO	15893±2028 (mg O <sub>2</sub> /L)	7
S.S.	1764±666 (mg/L)	7

### II.1.3. Agua residual de operaciones de salazón de pieles de curtidos para su conservación

En varios de los ensayos se utilizó como disolución de arrastre agua residual procedente de un proceso industrial de conservación de residuos de pieles no curtidas, mediante salado.

Este agua residual contiene materia orgánica y se caracteriza por poseer un pH elevado (superior a 10) y una conductividad muy elevada (~174 mS/cm).

Al poseer un pH tan elevado, se supera el pH máximo recomendado por los fabricantes de las membranas de ósmosis directa (pH entre 3 y 8). Por lo tanto, es necesario disminuir el valor de pH del agua residual. Para ello, se ha empleado ácido sulfúrico (ácido sulfúrico 96% para análisis, ISO ref. 131058, Pan-reac AppliChem), lo cual suponía un inconveniente puesto que al bajar el pH y debido a la elevada concentración de sulfuros en el agua residual, se libera sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), que es un gas tóxico. Para evitar la formación de sulfuro de hidrógeno se oxidaron previamente los sulfuros presentes en la muestra utilizando sulfato de manganeso (II) monohidrato (ref. 1.05941.0250, Merck) y dejando el agua residual en aireación durante varios días, tiempo durante el cual el agua residual experimentaba un cambio de color verde a marrón.

La Tabla II-2 muestra una caracterización del agua residual desulfurada.



**Tabla II-2. Caracterización del agua residual de operaciones de salazón de pieles de curtidos para su conservación.**

<b>Parámetro (unidades)</b>	<b>Valor</b>
pH (adimensional)	9.62±1.48
Conductividad (mS/cm)	186±2
DQO (mg/L)	28966±5551
Cl <sup>-</sup> (g/L)	155.4±12.4
ST (g/L)	313±91
SV (g/L)	73.10±49.80

Este agua residual fue también filtrada (5 micras) para eliminar sólidos, para ello se utilizó un cartucho de sedimentos de polipropileno (Bbagua).

#### **II.1.4. Residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico**

Se trata de un residuo industrial procedente de un proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico. Está compuesto por una disolución de sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

Este agua residual se caracteriza por poseer un pH muy ácido (pH ~1) y una elevada conductividad (entre 120 y 150 mS). Si bien la conductividad convierte a este residuo en un candidato idóneo para ser utilizado como disolución de arrastre en un proceso de ósmosis directa, es necesario ajustar el pH hasta valores que entren dentro del rango indicado por los fabricantes de las membranas de ósmosis directa (pH 3-8).

Para el ajuste de pH se utilizó sosa (hidróxido sódico) al 40% (peso/peso) (Sodium hydroxide solution 40% w/w, Panreac Applychem, 171220.1214).

En la Tabla II-3 se muestra una caracterización del residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico (sin ajustar pH).

**Tabla II-3. Caracterización del residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico (sin ajustar pH).**

Parámetro (unidades)	Valor
pH (adimensional)	1.82
Conductividad (mS/cm)	124.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	99000
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	23260
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	700

En la Tabla II-4 se muestra una caracterización del residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico (con pH ajustado).

**Tabla II-4. Caracterización del residuo de proceso de absorción de amoníaco con ácido sulfúrico (con el pH ajustado).**

Parámetro (unidades)	Valor
pH (adimensional)	7
Conductividad (mS/cm)	128.3±17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	135000±30126
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	29597±3131
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	140

### **II.1.5. Salmuera de rechazo de proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa**

En determinados ensayos de ósmosis directa se utilizó la salmuera o rechazo de un proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa. Las muestras se tomaron de una planta que está situada en la Provincia de Alicante (Valencia, España).

La conductividad de esta salmuera es de 85 mS/cm. En la Tabla II-1 se muestran los parámetros más característicos de esta agua.

**Tabla II-5. Caracterización salmuera de rechazo de proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa**

<b>Cationes</b>	
<b>Ión</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
Ca <sup>+2</sup>	2475
Mg <sup>+2</sup>	3075
K <sup>+</sup>	740
Na <sup>+</sup>	29150
<b>Aniones</b>	
<b>Ión</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
Cl <sup>-</sup>	42500
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	5750
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< 0.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	335,5

Los parámetros expresados en la Tabla II-5 se midieron utilizando kits en cubetas para determinación de “Merck”, a excepción de los bicarbonatos que fueron medidos mediante valoración con ácido clorhídrico (HCl) utilizando como indicador anaranjado de metilo.

## **II.2. DISOLUCIONES ALIMENTO EMPLEADAS**

A continuación se describen las disoluciones que se han utilizado como alimento en los distintos ensayos de ósmosis directa realizados.

### **II.2.1. Agua residual de deshidratación por centrifugación (escurrido de centrifuga)**

En varios de los ensayos se utilizó como disolución de alimento “*escurrido de centrifuga*”. Se llama así a la corriente líquida resultante de la deshidratación de fango digerido mediante centrifugación.

Dicha agua residual se tomó de una estación depuradora de aguas residuales urbanas (EDARU) situada en la Comunidad Valenciana (España) y el proceso de digestión es anaerobio. Las características de esta agua se resumen en la Tabla II-6.

**Tabla II-6. Características del agua residual de la deshidratación de biomasa digerida mediante centrifugación.**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>pH</b> (adim)	8.1 ±0.1
<b>Conductividad</b> (mS/cm)	10.4± 0.8
<b>DQO</b> (mg/L)	2333± 666
<b>Nitrógeno</b> (mg/L)	1063 ±107
<b>Fósforo</b> (mg/L)	13.9±7.2
<b>Sólidos en Suspensión</b> (mg/L)	642.7± 300.6
<b>Sólidos Totales</b> (mg/L)	4503 ±1092
<b>Sólidos Totales no volátiles</b> (mg/L)	1284±316
<b>Potencial Z</b> (mV)	-9.15

### II.2.2. Fango secundario

En algunos ensayos se utilizó fango de depuración, en concreto fango de exceso de la recirculación del decantador secundario al reactor de fangos activos (“fango secundario”) de una EDARU.

Para evitar la entrada a la planta de sólidos gruesos (de tamaño considerable), se utilizó un tamiz metálico de 500 micras (Filter-Lab FM 500, malla de acero inoxidable) para eliminar de las muestras los sólidos más grandes.

En la Tabla II-7 se caracteriza el fango secundario:

Tabla II-7. Caracterización fango secundario.

Parámetro	Valor
Sólidos totales (g/L)	3-4
pH	8.17
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2449
Nitrógeno (mg/L)	<20
Fósforo (mg/L)	8.6
Tiempo succión capilar (seg)	8.25

### II.2.3. Agua residual sintética de alimentación al OsMBR

Para la alimentación del bioreactor osmótico de membrana (OsMBR) se utilizaron los siguientes reactivos. Extracto de carne para microbiología (AppliChem Panreac, Ref. 403692.1210). Peptona para microbiología (AppliChem Panreac, Ref. 403695.1210) y tri-sodio fosfato 12-hidrato ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , PA-ACS Panreac, Ref. 131680.1210).

Las proporciones utilizadas han mantenido la relación DQO:N:P de 500:25:5.

## II.3. PLANTAS DE LABORATORIO UTILIZADAS

En el presente apartado se describen las distintas plantas de laboratorio utilizadas en la realización de los ensayos.

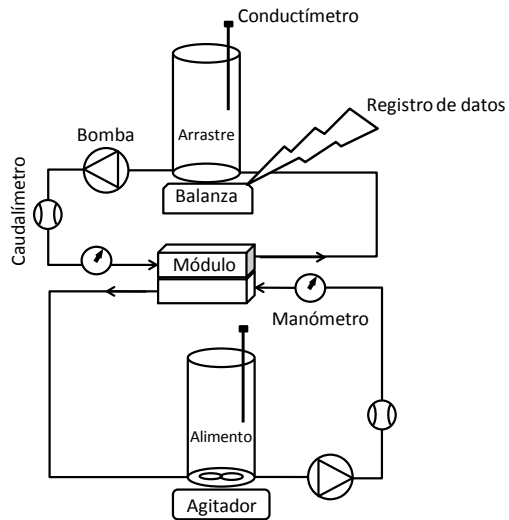
### II.3.1. Planta de laboratorio de ósmosis directa

A continuación se describe la planta a escala de laboratorio utilizada en los ensayos.

- El módulo de ósmosis directa de membrana plana es del modelo "CF042-FO" de Sterlitech.
- Las bombas peristálticas (2) son del modelo Pumpdrive 5106 de Heidolph. Se precisan dos bombas, una para la disolución de alimento y otra para la disolución de arrastre.

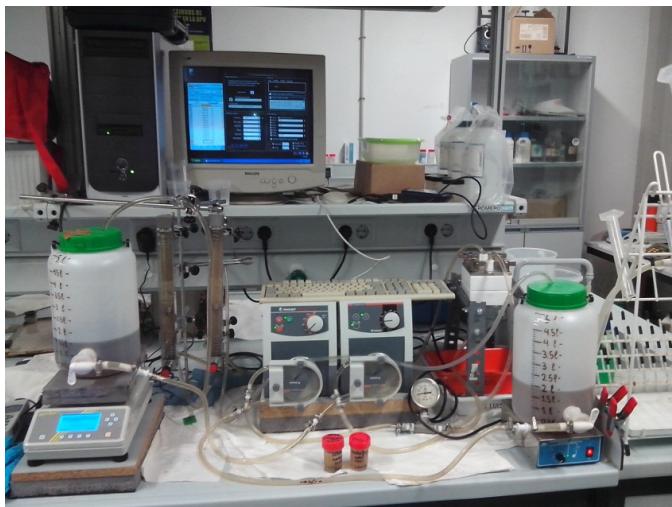
- Para medir, por pesada, la cantidad de agua que se transfiere desde la disolución de alimento a la disolución de arrastre a través de la membrana se utiliza una balanza de precisión, en concreto el modelo PKP de Kern, que puede medir hasta un máximo de 4200 gramos con una desviación de 0.01 gramos.
- Un ordenador personal (PC) registra automáticamente en continuo los datos de masa que le envía la balanza, para ello se precisa de un cable adaptador de puerto serie RS232 a USB y un software especial llamado “Kern BalanceConnection SCD-4.0” también de Kern.
- Los conductímetros (2) son del modelo “CDH-SD1” de “Omega Engineering”. Se trata de un tipo de conductímetro capaz de medir conductividades muy altas (hasta 200 mS/cm). Se utiliza un conductímetro para medir la conductividad de la disolución del depósito de alimento y otro para la conductividad de la disolución del depósito de disolución de arrastre.
- Los caudalímetros (2) son del modelo 2300 de Tecfluid S.A.
- Los manómetros (2) son de NUOVOFIMA.
- La planta piloto incluye un agitador magnético modelo S.B.S. de la marca “S.B.S. Instruments”. Se utiliza para mantener en agitación la disolución de alimento en su depósito.
- Las conducciones de la planta de ósmosis directa son de tubo flexible de un plástico técnico especial denominado comercialmente Tygon (Tygon E-3603, Saint-Gobain performance plastics, Francia).
- Por otra parte, los tubos que van dentro del cabezal de cada bomba peristáltica inicialmente fue también del mismo material (Tygon), aunque finalmente fue sustituido por otro material, Norprene (Norprene R6008-23 Cole-Parmer Gmb), por su mayor durabilidad.

En la Figura II-1 se muestra un diagrama de la planta de ósmosis directa.



**Figura II-1. Diagrama planta piloto de ósmosis directa**

La Figura II-2 se muestra una fotografía de la planta.



**Figura II-2. Planta de ósmosis directa a escala de laboratorio**

En la Figura II-3 puede observarse una captura de pantalla del software utilizado para el registro en continuo de datos de masa de la balanza.

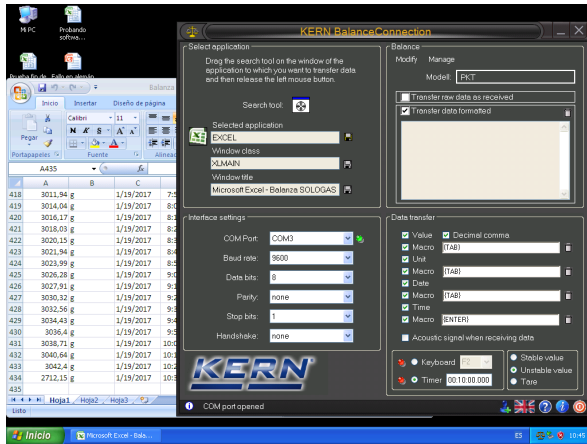
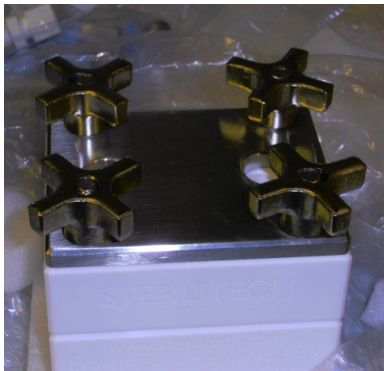


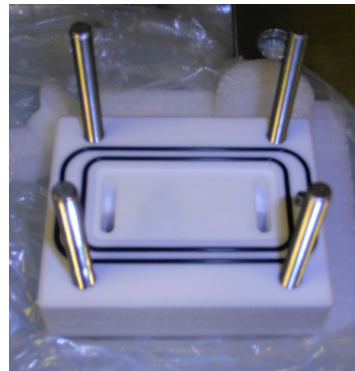
Figura II-3. Software “Kern BalanceConnection SCD-4.0”.

### II.3.1.1. Módulo de membranas de tipo plano de ósmosis directa

El módulo utilizado fue el modelo “CF042-FO” adaptado para ósmosis directa (de Sterlitech, Estados Unidos), hecho de PTFE (teflón). Su área de membrana activa es de 42 cm<sup>2</sup>. La Figura II-4 muestra dos fotografías del módulo (la primera es una vista general del mismo y la segunda es la mitad inferior del módulo).



a)



b)

Figura II-4. Módulo plano de ósmosis directa modelo CF042-FO de Sterlitech. a) vista general. b) mitad inferior.



### II.3.1.2. Membranas de ósmosis directa

Se utilizaron tres tipos de membranas planas comerciales de ósmosis directa.

Dos de ellas fueron la HTI CTA-NW (“non-woven”) y la HTI CTA-ES (“embedded support”), ambas de triacetato de celulosa, y fabricadas por HTI (Hydration Technology Innovations, Estados Unidos). Únicamente se distinguen en su cara soporte. La membrana de tipo ‘NW’ es de tipo *soporte no tejido* mientras que la ‘ES’ es de tipo *soporte embebido*.

La cara soporte de la membrana “HTI-CTA-NW” consiste en fibras de poliéster recubiertas de polietileno [1], mientras que el de la “HTI-CTA-ES” es una malla de poliéster [2].

El tercer tipo de membrana fue la “Aquaporin INSIDE™” del fabricante Aquaporin (Dinamarca). Esta membrana imita a la naturaleza y está basada en los aquaporines naturales existentes en la pared de las células. Están constituidas por una capa soporte de polietersulfona (PES) y una cara activa de poliamida del tipo TFC (“thin film composite”) que encapsulan vesículas de aquaporines.

Este tipo de membrana está todavía en fase de desarrollo, por lo que puede haber diferencias entre distintos recortes.

### II.3.2. Biorreactor osmótico de membrana (OsMBR)

El biorreactor osmótico de membrana (OsMBR) parte del mismo diseño que la planta de ósmosis directa a escala de laboratorio, con varias salvedades:

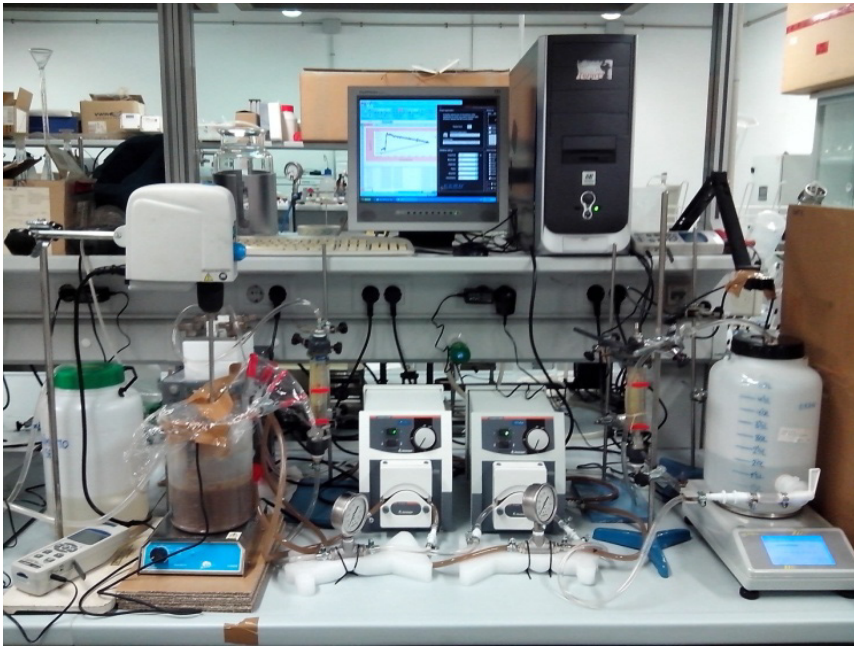
- A diferencia de la planta de laboratorio de ósmosis directa, el tanque de la disolución de alimento al módulo de membranas es ahora un biorreactor.

El biorreactor consta de un depósito de 1 Litro de volumen, un agitador mecánico de palas (Heidolph, Type RZR 1), un aireador (EHEIM air pump 3701010, 50-400 l/h) así como un tanque de alimentación auxiliar y una bomba peristáltica (Dinko instruments, D-21V) conectada a unos programadores (temporizadores, fabricante Garza).

Cabe notar que el OsMBR es del tipo membrana externa, es decir, la membrana (de ósmosis directa) no está sumergida en el biorreactor (MBR).

- El biorreactor de membranas (OsMBR), a diferencia que la planta de laboratorio de ósmosis directa, incluye dos bombas peristálticas gemelas, también de la marca “Heidolph” pero del modelo “Pumpdrive 5006”.
- Además, los caudalímetros utilizados son del modelo “PSM 21”, también del fabricante “Techfluid S.A.”.
- Asimismo, la balanza de precisión utilizada es el modelo “PKT” de Kern.

Véanse la fotografía de la Figura II-5 y el diagrama de la Figura II-6 para mayor información del OsMBR.



**Figura II-5. Fotografía biorreactor osmótico de membrana (OsMBR).**

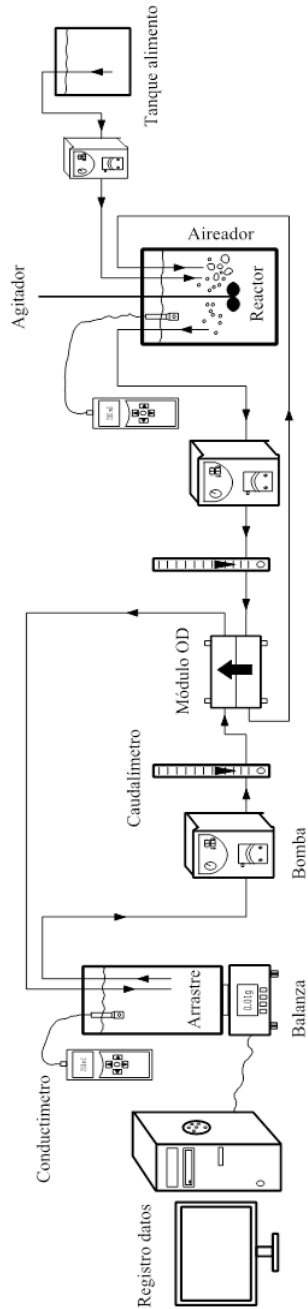


Figura II-6. Diagrama biorreactor osmótico de membrana (OsMBR)

### **II.3.3. Planta de laboratorio con reactor biológico secuencial (SBR).**

Como parte del proceso para la puesta a punto del reactor biológico del biorreactor osmótico de membranas (OsMBR), se procedió a operar un reactor biológico secuencial (SBR). De esta forma se podía sembrar el fango a emplear en el OsMBR y se podía estudiar de forma comparativa la influencia de la salinidad en el licor de mezcla de los reactores.

Los reactores biológicos por lotes (SBR en inglés) son denominados así debido a que repiten cíclicamente estos cuatro ciclos: llenado, reacción, sedimentación y vaciado. Constituyen una alternativa a los procesos convencionales de fangos activos.



**Figura II-7. Reactor biológico secuencial por lotes utilizado en la siembra del biorreactor osmótico (OsMBR).**

La planta de laboratorio (Figura II-7) consta de un tanque de unos 6 litros con una válvula de entrada, una válvula de salida y otra de purga. Un agitador (“Velp Scientifica”) mantiene el licor de mezcla en agitación durante la fase de agitación y un aireador (EHEIM) proporciona el aire necesario (50-400 L/h). Se usan bombas peristálticas (una “Dinko Instruments modelo D-21V” y una

“Masterflex modelo 7554-50”) controlan el vaciado y llenado del tanque. El encendido de las bombas, el agitador y el aireador está programado mediante temporizadores (Garza).

Para la “siembra” inicial del reactor SBR se utilizó fango secundario procedente de una EDARU ubicada en la Comunidad Valenciana.

El reactor se operó a 3 ciclos completos por día y la carga másica se mantuvo inicialmente constante en 3 g/L.

Se alimentó el SBR con una disolución sintética de peptona, extracto de carne y fósforo (Tri-sodio fosfato 12-hidrato) de tal modo que la relación DQO:N:P se mantuvo en 500:25:5.

Por otra parte, el oxígeno disuelto se mantuvo siempre por encima de 2 mg/L.

## **II.4. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS Y EQUIPOS ANALÍTICOS**

El presente apartado describe la metodología de los análisis efectuados así como los equipos necesarios para la realización de los mismos.

### **II.4.1. pH**

Para la determinación del pH del agua o fango, se utiliza una sonda portátil de pH de la cual se sumergen el electrodo y la sonda de temperatura en la muestra. El equipo realiza una compensación automática de temperatura y proporciona un valor de pH.

Para la medición del pH de las muestras se utilizó un pH-metro de la marca “Delta-Ohm” modelo “HD2305.0”. Se utiliza para medir el pH de las disoluciones de alimento y de arrastre

### **II.4.2. Sólidos totales**

Para la determinación de sólidos totales se siguió la norma “2540 B” de la “Standard methods for the examination of water and wastewater” [3].

Para ello la muestra de agua se vertió en crisoles de porcelana, introduciendo éstos en una estufa (modelo “2000210” del fabricante “JP SELECTA”) para la evaporación del agua.

### II.4.3. Sólidos volátiles

Para la determinación de sólidos volátiles se siguió la norma “2540 E” de la “Standard methods for the examination of water and wastewater” [3], empleándose crisoles de porcelana.

Para incinerar la muestra se ha utilizado una mufla (estufa de alta temperatura) modelo “B 180” del fabricante “Nabertherm”.

### II.4.4. Sólidos en suspensión

Para la determinación de sólidos en suspensión se ha seguido la norma UNE-EN 872 [4].

Para la determinación de la concentración de sólidos en suspensión se necesita de una rampa de filtración a vacío, el cual es proporcionado por una bomba de vacío. La bomba empleada permite dar un vacío de hasta 70mbar y es el modelo “Vacuubrand Tipo ME-2” de la marca “Schott Iberica”.

Se han utilizado filtros de microfibr a de vidrio modelo MFV3 del fabricante Filter-Lab (1.2 micras y 47mm de diámetro).

Para evaporar las muestras se ha utilizado la misma estufa que se usó para la medida de los sólidos totales.

### II.4.5. Demanda química de oxígeno (DQO)

Para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se han utilizado los kits 1.14560.0001 y 1.14541.0001 del fabricante Merck, de rango 4-40 mg/L y 25-1500 mg/L respectivamente. El uso de uno u otro kit ha dependido del valor de DQO esperado a medir.

El suministrador indica que el método sigue las normas “US Standard Methods 5220 D” [5] o “ISO 15705” [6].

Para la etapa de digestión del procedimiento de determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se empleó una temperatura de 148°C que es proporcionada por un termorreactor modelo “Thermoreaktor TR300” de la marca “MERCK”.

Para la lectura de la medida de la DQO se utilizó un espectrofotómetro modelo “Spectroquant NOVA 30”, también de la marca “Merck”.

### II.4.6. Fósforo total

El contenido en fósforo de las muestras se determinó mediante kits usando el kit "LCK348" del fabricante "Hach Lange", cuyo rango de medida es de 0.5 a 5 mg/L. El valor es expresado en términos de  $\text{PO}_4\text{-P}$  (fósforo total). El método sigue las normas "EN ISO 6878-1-1986" [7] y "DIN 38405 D11-4" [8].

Para la determinación mediante kits de la marca "Hach-Lange" de fósforo presente en el agua o fango es preciso un termorreactor que funcione a 100°C. Esto se consiguió mediante un equipo "Thermoreactor ECO 16" de la marca "VELP Scientifica" el cual permite seleccionar la temperatura.

Para la lectura de la medida de fósforo se necesita un espectrofotómetro modelo "DR 6000" también de la marca "Hach Lange".

### II.4.7. Nitrógeno amoniacal

El contenido en nitrógeno amoniacal se determinó mediante un destilador Kjeldahl modelo "PRO-NITRO M" de la marca "JP Selecta".

El método consistió en una destilación de las muestras, cuyo destilado (unos 150 mL) es recogido en un matraz Erlenmeyer con 50 mL de ácido bórico al 4% e indicador mixto (rojo de metilo y azul de metileno), y posterior valoración de las muestras mediante ácido clorhídrico 0.1M.

En la valoración se produce un viraje de color del verde al violeta. Para poder realizar el cálculo es necesario realizar un blanco, en el que en lugar de muestra se introduce agua destilada.

De este modo, el nitrógeno amoniacal resulta:

$$N - \text{NH}_4 \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(V_{\text{HCl}}^{\text{muestra}} - V_{\text{HCl}}^{\text{blanco}}) \cdot M_{\text{HCl}} \cdot M_R(N)}{V_{\text{muestra}}} \quad \text{Ec. II-1}$$

donde ' $M_{\text{HCl}}$ ' es la molaridad (mol/L) del ácido clorhídrico utilizado en la valoración, ' $V_{\text{HCl}}^{\text{muestra}}$ ' es el volumen (L) de ácido clorhídrico utilizado en la valoración de la muestra, ' $V_{\text{HCl}}^{\text{blanco}}$ ' es el volumen (L) de ácido clorhídrico utilizado en la valoración del blanco y ' $M_R(N)$ ' es la masa molecular del nitrógeno (14 g/mol).

#### II.4.8. Nitrógeno total

El contenido en nitrógeno de las muestras fue medido mediante kits utilizando el kit "LCK338" del fabricante "Hach Lange", cuyo rango de medida es de 20-100 mg/L. Se expresa en términos de nitrógeno total. Se respeta la norma "EN ISO 11905-1" [9].

El termorreactor y el espectrofotómetro utilizados fue el mismo que para la determinación del fósforo total.

#### II.4.9. Determinación de iones

Los siguientes iones fueron medidos mediante kits de Merck: calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ , Ref. 1.00858.001), magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ , Ref. 1.00815.001), potasio ( $\text{K}^{+}$ , Ref. 1.00615.001), sodio ( $\text{Na}^{+}$ , Ref. 1.00885.001), cloruro ( $\text{Cl}^{-}$ , Ref. 1.14730.001), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ , Ref. 1.14548.001), nitrato ( $\text{NO}_3^{-}$ , Ref. 1.14764.001) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ , Refs. 1.14564.0001 y 1.14548.0001). Los bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^{-}$ ) fueron determinados mediante valoración con ácido clorhídrico y anaranjado de metilo como indicador.

#### II.4.10. Microscopio de barrido electrónico (SEM)

Para la realización de las micrografías por barrido electrónico (SEM) se utilizó un microscopio marca "JEOL" modelo "JSM 5410" (Figura II-8). Éste se ubica en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.



Figura II-8. Microscopio de Barrido Electrónico (SEM)



### II.4.11. Microscopía FESEM y EDX

Para la realización de las micrografías de barrido electrónico por emisión de campo (FESEM) así como de los espectros de dispersión de rayos X (EDX) se utilizó un microscopio “Ultra 55” Zeiss de Oxford Instruments. Éste se ubica en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València. Véase la Figura II-9 y la Figura II-10.



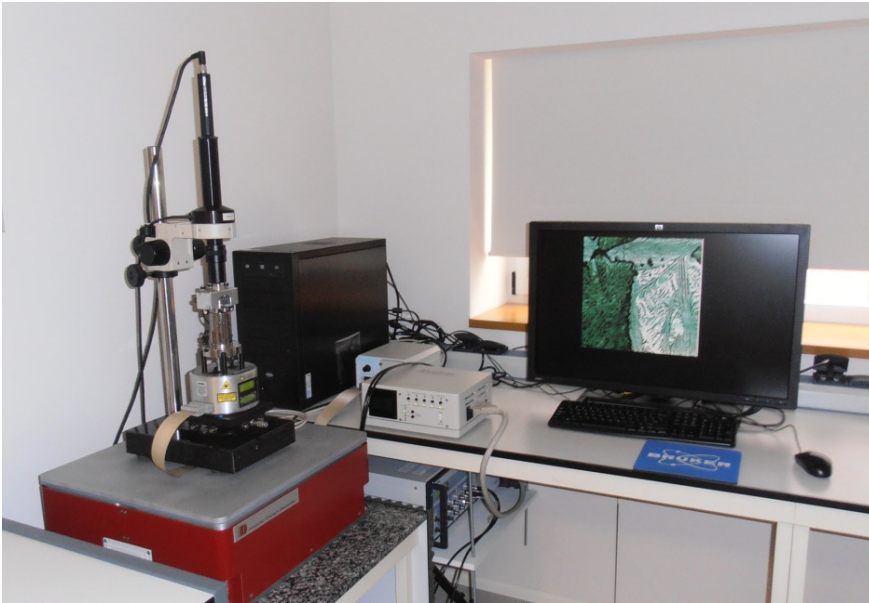
Figura II-9. FESEM y EDX



Figura II-10. Paneles de control del FESEM

#### **II.4.12. Microscopio de fuerza atómica (AFM)**

Para la realización de las micrografías por barrido de fuerza atómica (AFM) se utilizó un microscopio marca “Bruker” modelo “Multimode 8”. Éste se ubica en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València. Véase la Figura II-11.



**Figura II-11. Microscopio de fuerza atómica**

#### **II.4.13. Medidor de potencial Z**

El potencial Z representa el potencial eléctrico de una partícula cargada en disolución, pero medido en el punto donde se juntan la capa difusa y la de Stern. El potencial Z es un parámetro que puede ser medido de manera sencilla, a diferencia del potencial superficial.

Para la medida de potencial Z de las muestras se utilizó el equipo “Zetasizer Nano ZS90” del fabricante Malvern.

Se han utilizado celdas para potencial Z del tipo “Folded capillary cells DTS 1061” del fabricante Malvern.

#### II.4.14. Separación de la fracción soluble del agua o fango

Para poder realizar las medidas de DQO, fósforo y nitrógeno disueltas (solubles), es necesario separar la fracción soluble del resto de la muestra. Para ello primero se centrifuga la muestra, recogiendo a continuación el sobrenadante. Después se filtra el sobrenadante con un filtro de jeringa de 0.45 micras y el filtrado resultante se corresponde con la fracción soluble.

Para forzar la separación de los sólidos en suspensión presentes en una muestra acuosa se ha utilizado una centrífuga, la cual los separa por diferencia de densidades mediante la acción de una fuerza centrífuga. El modelo utilizado es la Sigma 3-18K de Sigma. Se utilizó una velocidad de 12000 rpm y un tiempo de 15 minutos.

Para filtrar las muestras y dejar sólo los sólidos en suspensión solubles se usaron filtros de jeringa de acetato de celulosa de 0.45 micras, modelo 16555-100 del fabricante Sartorius.

#### II.4.15. Reactivos para limpieza de la planta y de las membranas

Diferentes productos de limpieza/reactivos se han usado bien en la limpieza de las membranas utilizadas o bien en la limpieza de la propia planta (tuberías, módulo, caudalímetros). En concreto se utilizaron hidróxido sódico, hipoclorito sódico, EDTA y ALCONOX.

Es necesario notar que no es posible utilizar hipoclorito sódico para la limpieza de las membranas de ósmosis directa debido a su intolerancia al cloro. Además, es necesario ajustar el pH de los reactivos de limpieza para no exceder el rango de tolerancia de pH (tanto por exceso como por defecto) propio de cada membrana.

A continuación, se indican los productos de limpieza utilizados:

- Hidróxido sódico (NaOH) en “pellets” (ref. 131687.1211. AppliChem Panreac).
- Hipoclorito sódico (NaOCl). Producto comercial, 40 g/L de cloro activo.
- Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). (Ethylenediaminetetraacetic, 99%. Alfa Aesar).
- ALCONOX (Alconox Inc., Estados Unidos). “Detergent powder, nº1104”.

#### II.4.16. Tiempo de Succión Capilar (TSC)

El tiempo de succión capilar se define como una medida para evaluar la aptitud para la deshidratación de lodos mediante filtración [10].

Para la determinación del tiempo de succión capilar se ha seguido la norma UNE-EN 14701-1 (“Caracterización de lodos. Propiedades de filtración. Parte 1: Tiempo de succión capilar (TSC)”)

El equipo utilizado fue el modelo “Type 304M” del fabricante Triton Electronics Ltd.

El equipo utiliza filtros #294-01 CST estándar, grado cromatográfico.

#### II.4.17. Medidor de ángulo de contacto

El ángulo de contacto se define, según la norma UNE-EN 828 [11], como el “ángulo en la línea base formado por una tangente al contorno de una gota que pasa a través de uno de los puntos triples”. Un punto triple se define, a su vez, como “aquel en el que coinciden las fases sólida, líquida y gaseosa”. Véase Figura II-12.

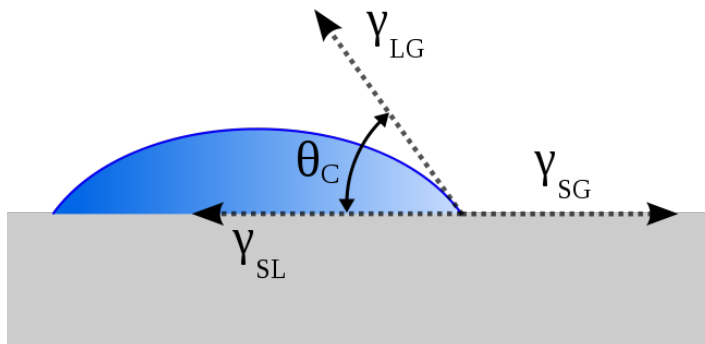
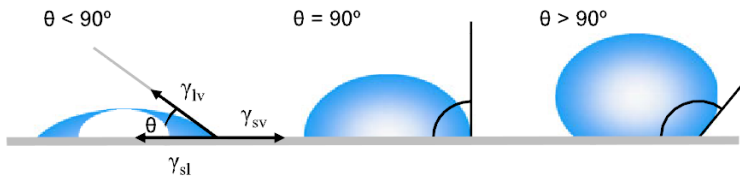


Figura II-12. Definición del ángulo de contacto ( $\theta_C$ ). Fuente: [12]

El ángulo de contacto es un indicador de la tendencia que tiene una superficie a ser mojada. Ángulos inferiores a  $90^\circ$  indican que el líquido moja la superficie mientras que ángulos superiores indican lo contrario.

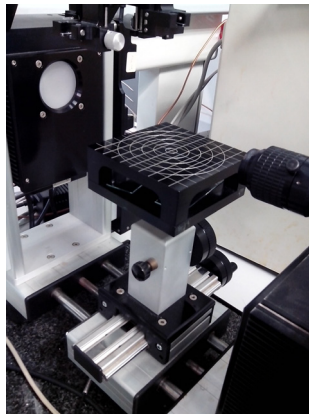


**Figura II-13. Ángulos de contacto y mojabilidad.** A la izquierda se representa una superficie hidrofílica mientras que a la derecha se representa una superficie hidrofóbica. Fuente: [13]

El método para la determinación del ángulo de contacto usado en la presente tesis se basa en depositar una gota de agua ultrapura (de unos 2 microlitros de volumen [14]) sobre la membrana (cuyo ángulo de contacto se desea medir) sobre una plataforma también plana. Mediante una cámara de video acoplada a un sistema óptico se puede observar la imagen de la gota sobre la superficie, vistas ambas de perfil, con lo que mediante un software específico, es posible medir geoméricamente el ángulo de contacto.

Se ha medido el ángulo de contacto como la media entre el ángulo de contacto izquierdo y derecho de la gota. El procedimiento se repitió varias veces para asegurar estadísticamente el resultado.

El equipo utilizado para la medición del ángulo de contacto de las membranas fue un “Dataphysics” modelo “OCA20” del fabricante “Dataphysics Instruments GmbH” (Alemania). El equipo está ubicado en un laboratorio del Centro de Biomateriales e Ingeniería Tisular de la Universitat Politècnica de València. Véase Figura II-14.



**Figura II-14. Medidor de ángulo de contacto “Dataphysics OCA20” de Dataphysics Instruments GmbH.**

## II.5. ENSAYOS DE ÓSMOSIS DIRECTA

En este apartado se indica la metodología utilizada en la realización de los ensayos de ósmosis directa y ensayos con el biorreactor osmótico de membrana (OsMBR) así como para la determinación de los diversos parámetros analíticos u obtención de datos.

### II.5.1. Determinación de la presión osmótica de las disoluciones salinas

Las ecuaciones de Van't Hoff y de Gibbs utilizadas para calcular la presión osmótica sólo proporcionan resultados válidos a concentraciones que no superen el 2% de sales [15].

Existen varias correlaciones o factores de corrección en la bibliografía que proporcionan valores más realistas de presión osmótica. Por ejemplo:

Chien Hsiang Tan [16] proporciona la correlación que se puede observar en la Figura II-15.

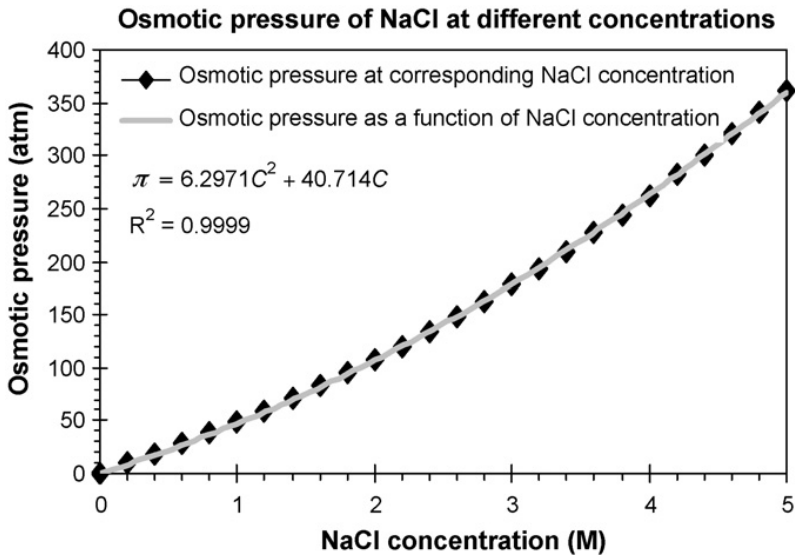


Figura II-15. Presión osmótica del cloruro sódico según C. Tan [16]

O equivalentemente:

$$\Pi = 6.2971 \cdot C^2 + 40.714 \cdot C \quad \text{Ec. II-2}$$

donde  $\Pi$  es la presión osmótica (atm) y  $C$  es la concentración molar (moles/L) de NaCl.

Por otra parte, también es posible corregir la ecuación de Van't Hoff mediante el llamado "coeficiente osmótico  $\phi$ " de manera que:

$$\Pi = \Phi \cdot i \cdot R \cdot T \cdot C \quad \text{Ec. II-3}$$

donde  $\phi$  se encuentra tabulado, para el caso de cloruro sódico, en la bibliografía [17]:

**Tabla II-8. Coeficientes osmóticos para corrección de la presión osmótica para el caso concreto del cloruro sódico (m es la molalidad).**

m	$\phi$	m	$\phi$	m	$\phi$
0.001	0.988	0.500	0.921	2.000	0.984
0.002	0.984	0.600	0.923	2.500	1.013
0.005	0.976	0.700	0.926	3.000	1.045
0.010	0.968	0.800	0.929	3.500	1.080
0.020	0.959	0.900	0.932	4.000	1.116
0.050	0.944	1.000	0.936	4.500	1.153
0.100	0.933	1.200	0.944	5.000	1.191
0.200	0.924	1.400	0.953	5.500	1.231
0.300	0.921	1.600	0.962	6.000	1.270
0.400	0.920	1.800	0.973	6.144	1.281

Este último método ha sido el utilizado en el cálculo de las presiones osmóticas teóricas en la presente tesis cuando la disolución de arrastre ha consistido en cloruro sódico disuelto en agua con el fin de determinar el flux teórico.

### II.5.2. Conductividad

La conductividad eléctrica del agua proporciona información sobre la concentración de sales disueltas que ésta posee. A mayor concentración de sales mayor conductividad.

Por tanto, la medida de conductividad que proporciona un conductímetro puede ser una medida indirecta de la concentración de sales. La medida de la conductividad presenta ventajas prácticas frente a la medida de concentración de sales. Por ejemplo puede ser medida de manera instantánea y a lo largo del tiempo.

Pero para ello es necesario conocer la relación experimental entre concentración (de una sal determinada) y la conductividad que proporciona. Es conocido, de la Ley de Kohlrausch [18], que la relación entre conductividad y concentración no es lineal sino cuadrática.

Para los cálculos de presión osmótica y paso inverso de sales es necesario conocer la concentración de sales de una disolución. Ésta se obtiene mediante la relación experimental antes mencionada.

### II.5.3. Calibración conductividad vs concentración de NaCl

Para la determinación de la relación experimental entre concentración de sales conductividad se prepararon disoluciones patrón de varias concentraciones de cloruro sódico (NaCl) en agua desionizada y se midió la conductividad mediante un conductímetro. Los patrones utilizados fueron de 0.1, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 150 y 200 g/L de NaCl.

### II.5.4. Medida experimental de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ )

En el proceso de ósmosis directa no existe una corriente de permeado como tal, sino que el disolvente (agua en general) atraviesa la membrana desde la disolución más diluida hacia la más concentrada.

Por tanto, para la determinación de la densidad de flujo de permeado se utiliza un método gravimétrico. Es decir, se mide la variación (aumento) de peso que tiene lugar en el tanque de la disolución de arrastre (la más concentrada). Véase Ec. II-4.

$$J_w = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \quad \text{Ec. II-4}$$



donde 'Jw' es la densidad de flujo de permeado ("flux"), 'Δm' es la variación de masa, 'A' es el área activa de la membrana y 'Δt' es el tiempo transcurrido. 'Jw' se suele expresar en unidades de L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>.

### II.5.5. Medida experimental del flujo inverso de sales (Js)

El paso inverso de sales, es decir, el paso de sales desde la disolución de arrastre hacia la disolución de alimento a través de la membrana, puede medirse experimentalmente a través de la variación de masa de sales en el tanque de alimento, según se expresa en la ecuación Ec. II-5.

$$J_s = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} = \frac{\{V_t \cdot C_t - V_0 \cdot C_0\}_{alimento}}{A \cdot \Delta t} \quad \text{Ec. II-5}$$

donde 'V' es el volumen del tanque de alimento y 'C' la concentración de sales del alimento. Se expresa en g·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>.

### II.5.6. Cálculo del paso inverso específico de sales

El paso inverso específico de sales ("PIES", mg/L) se define [19] como el cociente entre el flux de sales en sentido inverso (Js, mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>) dividido por el flujo de agua en sentido directo (Jw, L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>).

### II.5.7. Cálculo teórico de Jw (flux de agua)

La expresión utilizada para el cálculo teórico de la densidad de flujo de permeado (Jw) ha sido la expresada por la ecuación Ec. II-6. Ésta considera tanto concentración por polarización externa como interna [20].

$$J_w = A \cdot \left\{ \frac{\Pi_{D,b} \cdot \exp\left(\frac{-J_w \cdot S}{D}\right) - \Pi_{F,b} \cdot \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1 - \left(\frac{B}{J_w}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{-J_w \cdot S}{D}\right) - \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)\right]} \right\} \quad \text{Ec. II-6}$$

donde Π<sub>D,b</sub> y Π<sub>F,b</sub> son las presiones osmóticas de la disolución de arrastre y de la disolución de alimento respectivamente (bar), 'A' es la permeabilidad al agua de la membrana (L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>), 'k' es el coeficiente de transferencia de

masa del lado del alimento (m/s), 'S' es el parámetro estructural de la membrana ( $\mu\text{m}$ ) y 'D' la difusividad del soluto de la disolución de arrastre ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

### II.5.8. Cálculo teórico de $J_s$

La expresión utilizada para el cálculo teórico del paso inverso de sales ( $J_s$ ) ha sido la expresada por la ecuación Ec. II-7 [21].

$$J_s = \frac{B}{A} \cdot \frac{J_w}{n \cdot R \cdot T} \quad \text{Ec. II-7}$$

donde 'B' es la permeabilidad al soluto de la membrana ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), 'n' es la constante de disociación de Van't Hoff, 'R' es la constante de los gases ideales ( $0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ ) y 'T' es la temperatura absoluta (K).

### II.5.9. Caracterización de las membranas vírgenes

Es necesario caracterizar y comprobar la integridad de cada membrana antes de realizar ensayos con la misma. Para ello se realizan varios ensayos con la finalidad de obtener los flujos de agua ( $J_w$ ) y sales ( $J_s$ ) para diferentes concentraciones de sales. De este modo se obtiene la "caracterización" de la membrana.

Las concentraciones elegidas ha sido 25, 50, 100, 150 y 200 g/L de cloruro sódico (NaCl).

### II.5.10. Limpiezas (protocolos)

Se han probado tres tipos de limpieza.

- 1) Limpieza hidráulica. Consiste en hacer pasar agua osmotizada a alta velocidad y mínima presión. Por un simple efecto físico la suciedad menos incrustada se desprende de la superficie de la membrana. El caudal utilizado fue de 30 L/h y el volumen de agua osmotizada de 15 litros.
- 2) Limpieza de tipo retrolavado o "backwashing". Consiste en intercambiar el papel de las disoluciones de alimento y arrastre, es decir, poner una disolución muy concentrada (200 g/L de cloruro sódico en agua desionizada) en el tanque de la disolución de alimento y poner agua osmotizada en el tanque de la disolución de arrastre. De este modo se invierte el sentido del flujo de agua que atraviesa la membrana, arrasando consigo parte de los compuestos que han sido retenidos sobre

la superficie y en el interior de la membrana. La duración de esta limpieza fue de entre 1.5 y 2 horas.

- 3) Limpieza química. Dado que la tolerancia al cloro de las membranas de ósmosis directa ensayada es muy limitada (prácticamente nula) así como el rango de pH que son capaces de soportar, se ha optado por utilizar dos detergentes comerciales (Alconox y EDTA) específicos para membranas de ósmosis inversa pero ajustando su pH (de natural muy básico) entorno a un pH neutro de 7. Las concentraciones utilizadas han sido las recomendadas en la literatura específica, es decir, 1% de Alconox y 0.8% de EDTA. Para el ajuste de pH se ha utilizado una disolución 0.5M de hidróxido sódico (sosa o NaOH). La duración fue de 2 horas.

### II.5.11. Operación del biorreactor osmótico de membrana (OsMBR)

La disolución de arrastre utilizada en los ensayos con el biorreactor osmótico de membrana (OsMBR) consistió en una disolución simulada que imita la conductividad del agua residual de operaciones de salado de pieles de curtidos para su conservación (181.24 g/L de cloruro sódico en agua desionizada).

Los ensayos realizados con OsMBR se pusieron en marcha utilizando como alimento inicial el licor de mezcla de un reactor biológico secuencial (SBR), operado específicamente para este fin.

Posteriormente a esta puesta a punto, el alimento al OsMBR se realizó mediante una disolución sintética, de tal modo que la relación F/M (ratio alimento a microorganismos, véase Ec. II-8) se mantuviera constante.

$$\frac{F}{M} \left( \frac{g \text{ DQO}}{g \text{ SS} \cdot d} \right) = \frac{Q \cdot \text{DQO}_0}{\text{SSLM} \cdot V} \quad \text{Ec. II-8}$$

donde 'Q' es el volumen alimentado (L) al reactor diariamente, 'DQO<sub>0</sub>' es la demanda química de oxígeno en el agua residual de alimento (mg/L) y 'SSLM' es la concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla (g/L).

El tiempo de retención hidráulico (TRH) fue de 3.33 días (véase Ec. II-9) y la edad del fango  $\theta$  (ver Ec. II-10) osciló entre 8 y 14 días.

El tiempo de retención hidráulico se define como:

$$TRH = \frac{V}{Q} = \frac{1L}{0.3 L/d} = 3.33 d \quad \text{Ec. II-9}$$

donde 'V' es el volumen del biorreactor (litros) y 'Q' es el caudal de fango tratado (litros por día).

La edad del fango, por su parte, se define como:

$$\theta = \frac{V \cdot SSLM}{\Delta x} \quad \text{Ec. II-10}$$

donde  $\Delta x$  es la producción neta de fangos ( $\text{g SS}\cdot\text{día}^{-1}$ ) que viene dado por la Ec. II-11 (fórmula de Huisken modificada).

$$\Delta x = 1.2 \cdot DQO_{eliminada} \cdot C_M^{0.23} \quad \text{Ec. II-11}$$

donde ' $C_M$ ' es la carga másica ( $\text{g DQO}\cdot\text{g SSLM}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ).

Se realizaron en primer lugar dos ensayos, de menor duración, con el fin de determinar la cantidad de sólidos en el licor de mezcla (SSLM) óptima. Una vez determinada una SSLM óptima de 5 g/L se realizó un tercer ensayo, de mayor duración que los dos anteriores.

Estos tres ensayos se han denominado OsMBR1, OsMBR2 y OsMBR3 respectivamente. A continuación se especifican las condiciones de operación de cada uno de los ensayos.

#### a) Ensayo previo OsMBR1:

Este ensayo se puso en marcha partiendo de un licor de mezcla de un SBR cuya conductividad era de 6 mS/cm. La concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla (SSLM) fue de 14 g/L. La relación F/M (carga másica) fue de 0.06 g DQO·g SSLM<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>. Este ensayo duró 90 horas.

Aproximadamente a las 27 horas de operación se realizó una limpieza del tipo contralavado "backwashing", consistente en mantener la membrana en el módulo de ósmosis directa, extraer las disoluciones de alimento (licor de mezcla) y de arrastre de manera temporal (para su uso posterior) y usar como disolución de alimento una disolución de conductividad equivalente al de la disolución de arrastre previa a la limpieza, alimentando con agua desionizada el tanque de la disolución de arrastre. Al hacer funcionar la planta de este modo, el flujo de agua que atraviesa la membrana lo hace en sentido inverso al de la

operación normal lo cual provoca el desprendimiento (total o parcial) de la suciedad acumulada y/o incrustada en la cara activa (en contacto con el licor de mezcla) de la membrana. Finalizada la limpieza se restauran las disoluciones de alimento y de arrastre guardadas anteriormente a realizar la limpieza y se continúa con el ensayo.

**b) Ensayo previo OsMBR2:**

Este ensayo se puso en marcha partiendo de un licor de mezcla de un SBR cuya conductividad era de 6 mS/cm. La concentración SSLM fue de 5 g/L. La relación F/M (carga másica) fue de 0.12 g DQO· g SSLM<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>. Este ensayo duró 146 horas.

Aproximadamente a las 65 horas, se realizó un vaciado parcial del agua contenida en el tanque de la disolución de arrastre (pues el nivel del tanque no debe ser rebasado así como tampoco el límite de peso que puede soportar la balanza). La concentración del tanque de la disolución de arrastre fue reconstituida mediante adición de cloruro sódico (NaCl) de tal manera que la conductividad coincidiera con la del inicio del ensayo.

**c) Ensayo de larga duración OsMBR3:**

Este ensayo se puso en marcha partiendo de un licor de mezcla de un SBR cuya conductividad era de 10 mS/cm. La concentración SSLM fue de 5 g/L. La relación F/M (carga másica) fue de 0.12 g DQO· g SSLM<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>. Este ensayo duró 306 horas.

Aproximadamente a las 64 horas se realizó una limpieza del tipo contralavado "backwashing" durante 30 minutos a un caudal de 30 L/h, seguido de una limpieza química con ALCONOX 1% y EDTA 0.8% (ambos detergentes comerciales) durante 30 minutos a un caudal de 30 L/h.

**II.5.12. Listado de los ensayos realizados**

En este apartado se muestran los ensayos realizados así como sus características principales.

En primer lugar, se realizaron ensayos de corta duración (entre 5 y 5.45 horas), utilizando dos disoluciones de arrastre y dos disoluciones de alimento (ver Tabla II-9).

Las disoluciones de arrastre fueron: agua residual de operaciones de salado de residuos de pieles no curtidas para su conservación (SART) y salmuera de fermentación del procesado de la aceituna (SFPA). Ambas disoluciones fueron filtradas previamente a la realización de los ensayos, la SART fue filtrada a 5 micras y la SFPA fue ultrafiltrada.

Las disoluciones de alimento fueron: agua desionizada y escurrido de centrifuga.

**Tabla II-9. Listado de ensayos de corta duración. Disoluciones de arrastre: SART y SFPA. Disoluciones de alimento: agua desionizada y escurrido de centrifuga.**

<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo 1</b>
<b>Membrana:</b>	HTI-CTA-ES
<b>Disolución arrastre:</b>	SFPA ultrafiltrada
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo 2</b>
<b>Membrana:</b>	HTI-CTA-ES
<b>Disolución arrastre:</b>	SART
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo 3</b>
<b>Membrana:</b>	HTI-CTA-ES
<b>Disolución arrastre:</b>	SFPA ultrafiltrada
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurreido centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo 4</b>
<b>Membrana:</b>	HTI-CTA-ES
<b>Disolución arrastre:</b>	SART
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurreido centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo 5</b>
<b>Membrana:</b>	HTI-CTA-NW
<b>Disolución arrastre:</b>	SFPA ultrafiltrada
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo 6</b>
<b>Membrana:</b>	HTI-CTA-NW
<b>Disolución arrastre:</b>	SART
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo 7</b>
<b>Membrana:</b>	HTI-CTA-NW
<b>Disolución arrastre:</b>	SART
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurreido centrífuga

En segundo lugar, se realizaron ensayos de mayor duración (72 horas aproximadamente), con la finalidad de concentrar escurrido de centrífuga, comparando dos disoluciones de arrastre diferentes (residuo de sulfato amónico y salmuera de rechazo del proceso de desalación de agua de mar mediante ósmosis inversa) así como dos membranas de ósmosis directa diferentes. Véase la Tabla II-10 y la Tabla II-11.

La Tabla II-10 resume los ensayos realizados con el residuo de sulfato amónico.

**Tabla II-10. Ensayos de larga duración realizados con residuo de sulfato amónico (RSAx) como disolución de arrastre.**

<b>Id. Ensayo:</b>	<b>RSA1</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA NW
<b>Disolución arrastre:</b>	Sulfato amónico
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>RSA2</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA NW
<b>Disolución arrastre:</b>	Sulfato amónico
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurrecido centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>RSA3</b>
<b>Membrana:</b>	AIM
<b>Disolución arrastre:</b>	Sulfato amónico
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>RSA4</b>
<b>Membrana:</b>	AIM
<b>Disolución arrastre:</b>	Sulfato amónico
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurrecido centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>RSA5</b>
<b>Membrana:</b>	AIM
<b>Disolución arrastre:</b>	Sulfato amónico
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>RSA6</b>
<b>Membrana:</b>	AIM
<b>Disolución arrastre:</b>	Sulfato amónico
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurrecido centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>RSA7</b>
<b>Membrana:</b>	AIM
<b>Disolución arrastre:</b>	Sulfato amónico (pH ácido)
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurrecido centrífuga

La Tabla II-11 resume los ensayos realizados con la salmuera de desalación por ósmosis inversa.

**Tabla II-11. Ensayos de larga duración realizados con salmuera de desalación por ósmosis inversa (DESx).**

<b>Id. Ensayo:</b>	<b>DES1</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA NW
<b>Disolución arrastre:</b>	Salmuera
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>DES2</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA NW
<b>Disolución arrastre:</b>	Salmuera
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurrido centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>DES3</b>
<b>Membrana:</b>	AIM
<b>Disolución arrastre:</b>	Salmuera
<b>Disolución de alimento:</b>	Agua desionizada
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>DES4</b>
<b>Membrana:</b>	AIM
<b>Disolución arrastre:</b>	Salmuera
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurrido centrífuga

En tercer lugar, se realizaron ensayos, también de larga duración, con la finalidad de concentrar fango secundario y utilizando como disolución de arrastre agua simulada (181.24 g/L de cloruro sódico disuelto en agua desionizada) imitando la conductividad del agua residual del proceso de salado de pieles en la industria de curtidos (SART).

Se realizaron tres ensayos previos idénticos (ensayos de preconcentración), con la finalidad de recoger suficiente volumen final del tanque de la disolución de alimento como para poder realizar un último ensayo reuniendo los volúmenes parciales y usándolos como disolución de alimento.



**Tabla II-12. Ensayos de larga duración de concentración de fango secundario utilizando una disolución simulada que imita el agua residual del proceso de salado de pieles no curtidas (SART).**

<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo preconcentración 1</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA ES
<b>Disolución arrastre:</b>	Simulada (SART)
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurreo centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo preconcentración 2</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA ES
<b>Disolución arrastre:</b>	Simulada (SART)
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurreo centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo preconcentración 3</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA ES
<b>Disolución arrastre:</b>	Simulada (SART)
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurreo centrífuga
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo concentración final</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA ES
<b>Disolución arrastre:</b>	Simulada (SART)
<b>Disolución de alimento:</b>	Escurreo centrífuga

En último lugar, se realizaron ensayos con el biorreactor osmótico de membranas. Fueron tres ensayos en total, dos ensayos previos de menor duración y uno final de mayor duración.

En todos estos ensayos se utilizó como disolución de arrastre agua simulada imitando la conductividad del agua residual del proceso de salado de pieles no curtidas SART.

**Tabla II-13. Ensayos de media y larga duración realizados con el biorreactor osmótico de membranas, utilizando como disolución de arrastre agua simulada que imita el agua residual del proceso de salado de pieles no curtidas (SART).**

<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo OsMBR previo 1</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA NW
<b>Disolución arrastre:</b>	Simulada (SART)
<b>Disolución de alimento:</b>	Licor de mezcla (14 g/L SSLM)
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo OsMBR previo 2</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA NW
<b>Disolución arrastre:</b>	Simulada (SART)
<b>Disolución de alimento:</b>	Licor de mezcla (5 g/L SSLM)
<b>Id. Ensayo:</b>	<b>Ensayo OsMBR final</b>
<b>Membrana:</b>	HTI CTA NW
<b>Disolución arrastre:</b>	Simulada (SART)
<b>Disolución de alimento:</b>	Licor de mezcla (5 g/L SSLM)

**REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA:**

- [1] Z. Xie, N. Nagaraja, L. Skillman, D. Li, and G. Ho, "Comparison of polysaccharide fouling in forward osmosis and reverse osmosis separations," *Desalination*, vol. 402, pp. 174–184, 2017.
- [2] T. P. N. Nguyen, E. T. Yun, I. C. Kim, and Y. N. Kwon, "Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis," *J. Memb. Sci.*, vol. 433, pp. 49–59, 2013.
- [3] APHA/AWWA/WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," *Stand. Methods*, p. 541, 2012.
- [4] AENOR, "Norma española UNE-EN 872 ('Calidad del agua. Determinación de los sólidos en suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio')." .
- [5] E. W. (APHA) Rice, R. B. (WEF) Baird, and A. D. (AWWA) Eaton, Eds., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd ed. American Public Health Association (APHA), American Water Works association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), 2016.
- [6] "International Organization for Standardization 2002, Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method, ISO 15705:2002, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland." 2002.
- [7] "International Organization for Standardization 1986, Water Quality-Determination of phosphorus-Ammonium molybdate spectrometric method, ISO 6879-1:1986, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland." 1986.
- [8] "Deutsches Institut für Normung, 1983, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; Anions (group D); determination of phosphorus compounds (D 11)." .
- [9] "International Organization for Standardization 1997, Water quality - Determination of nitrogen - Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate, ISO 11905-1:1997, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland." 1997.
- [10] AENOR, "Norma española UNE-EN 14701. Caracterización de lodos. Propiedades de filtración. Parte 1: Tiempo de succión capilar (TSC),"

- 2007.
- [11] “Adhesivos. Mojabilidad. Determinación por medida del ángulo de contacto y de la tensión superficial crítica de la superficie sólida,” *Norma UNE-EN 828*. 2013.
- [12] “Wikipedia,” [https://es.wikipedia.org/wiki/Ángulo\\_de\\_contacto](https://es.wikipedia.org/wiki/Ángulo_de_contacto). .
- [13] Y. Yuehua and T. Randall Lee, “Contact Angle and Wetting Properties,” in *Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Sciences 51*, Springer, Ed. 2013.
- [14] J. Torrent Burgués, “Medida del ángulo de contacto.”
- [15] B. Cancino, L. Ulloa, and C. Astudillo, “Presión osmótica de soluciones salinas y azucaradas: Su influencia en procesos de osmosis inversa en la industria de alimentos,” *Inf. Tecnol.*, vol. 20, no. 3, pp. 55–64, 2009.
- [16] C. H. Tan and H. Y. Ng, “Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polarizations,” *J. Memb. Sci.*, vol. 324, no. 1–2, pp. 209–219, 2008.
- [17] W. J. Hamer and Y.-C. Gu, “Osmotic coefficient and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C.” .
- [18] R. Warren Reátegui, “Calculation of the equivalent conductivity of electrolytic dissolutions Kohlrausch’s law modification for strong electrolytes,” *TECNIA*, no. (1), 2006.
- [19] T. Y. Cath, “Solute Coupled Diffusion in Osmotically Driven Membrane Processes,” vol. 43, no. 17, pp. 6769–6775, 2009.
- [20] C. Boo, M. Elimelech, and S. Hong, “Fouling control in a forward osmosis process integrating seawater desalination and wastewater reclamation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 444, pp. 148–156, 2013.
- [21] W. Phillip, J. S. Yong, and M. Elimelech, “Reverse draw solute flux in forward osmosis modules: Modeling and experiments,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 13, pp. 5170–5176, 2010.

# Capítulo III

## RESULTADOS

---



El presente capítulo muestra los resultados experimentales obtenidos, así como la discusión sobre los mismos comparándolos con resultados publicados en la bibliografía.

### III.1. CARACTERIZACIÓN MEMBRANAS DE ÓSMOSIS DIRECTA

Dado que, por su mayor facilidad, el valor que se monitoriza durante los ensayos es la conductividad eléctrica (que proporciona un conductímetro) y no la concentración de sales, es preciso relacionar ambas variables. Por ello la Figura III-1 muestra los resultados experimentales que relacionan la concentración (g/L) de cloruro sódico (NaCl) y la conductividad (mS/cm).

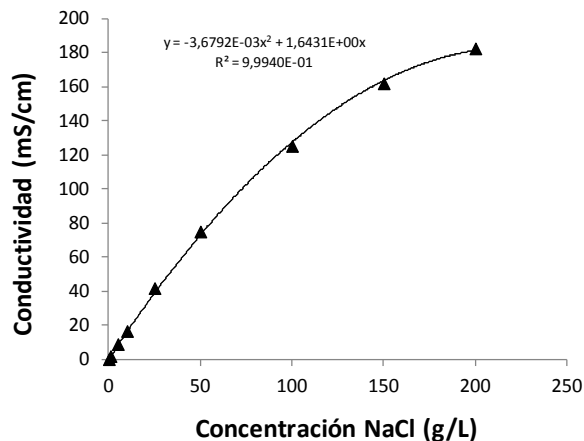


Figura III-1. Correlación conductividad en función de la concentración de cloruro sódico.

Como puede observarse, la relación se ajusta muy bien a una curva de segundo grado, lo cual era de esperar teniendo en cuenta la expresión de la Ley de Kohlrausch (Ec. III-1) [1].

$$(\lambda_m = \lambda_m^0 - A \cdot \sqrt{c}) \quad \text{Ec. III-1}$$

Donde ' $\lambda$ ' es la conductividad molar ( $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ ) y ' $c$ ' la concentración molar ( $mol \cdot L^{-1}$ ).

Dado que las propiedades de la membrana dependen muy significativamente del fabricante, así como también del lote o incluso del recorte realizado dentro

del mismo lote, es necesario caracterizar primero cada una de las membranas como paso previo a su uso.

Por caracterizar se entiende determinar las curvas de densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y el paso inverso de sales ( $J_s$ ) frente al tiempo.

Las membranas utilizadas en los ensayos han sido: HTI CTA NW, HTI CTA ES y Aquaporin Inside (AIM).

### III.1.1. Densidades de flujo de permeado y paso inverso de sales según la concentración de la disolución de arrastre para cada una de las 3 membranas ensayadas

En la Figura III-2 se muestra la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) en función de la concentración de la disolución de arrastre (NaCl) para cada una de las tres membranas ensayadas.

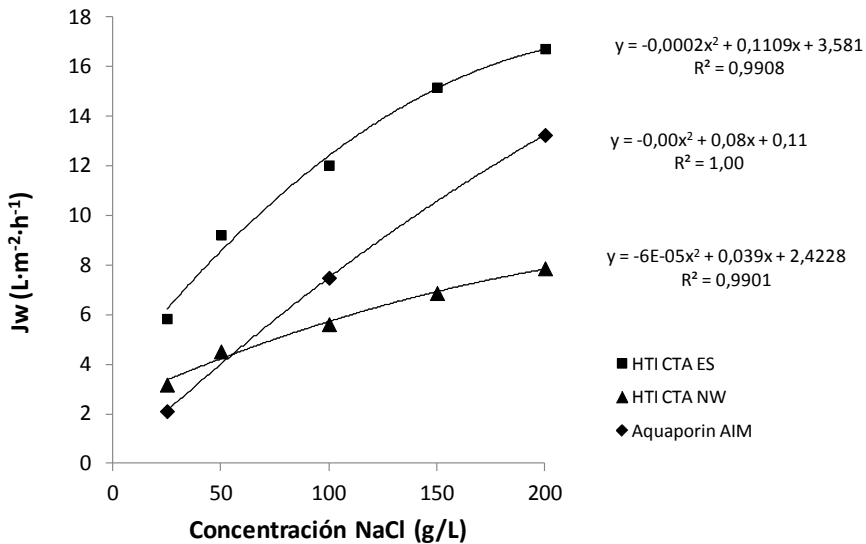


Figura III-2. Densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) en función de la concentración de la disolución de arrastre (NaCl) para cada una de las tres membranas estudiadas.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).



A la vista de la Figura III-2, puede observarse que la membrana de tipo “HTI CTA ES” proporciona mayor densidad de flujo de permeado que la de tipo “AIM”, la cual a su vez, proporciona mayor flux que la de tipo “HTI CTA NW” (para concentraciones de NaCl mayores de 50 g/L).

En la Figura III-3 se muestra el paso inverso de sales ( $J_s$ ) en función de la concentración de la disolución de arrastre (NaCl) para cada una de las tres membranas ensayadas.

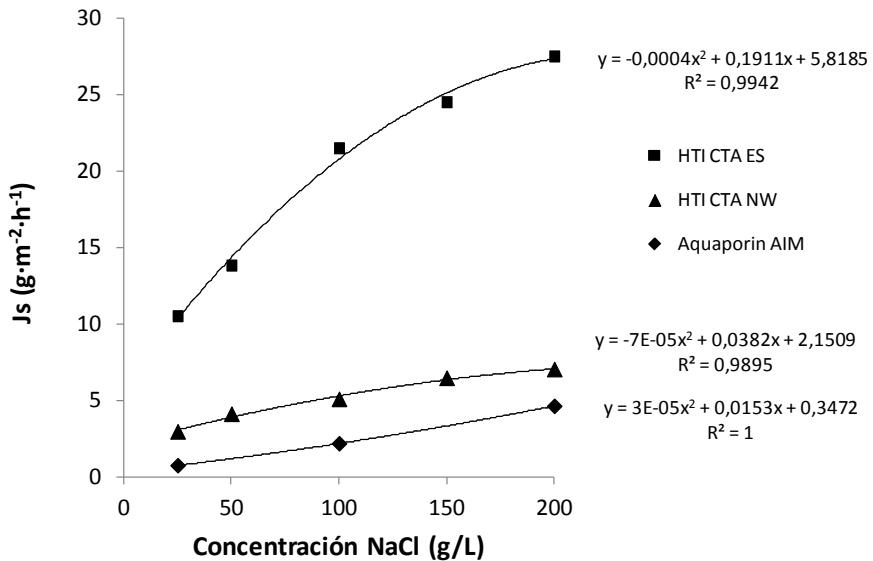


Figura III-3. Paso inverso de sales ( $J_s$ ) en función de la concentración de la disolución de arrastre (NaCl) para cada una de las tres membranas estudiadas.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).

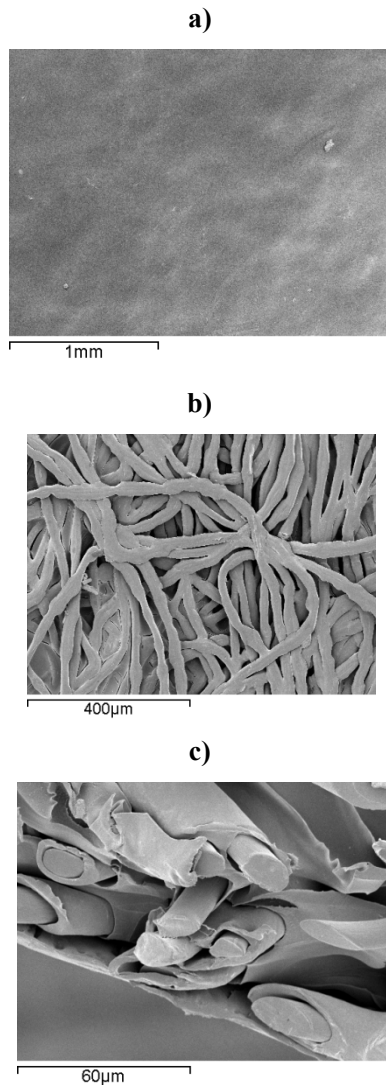
A la vista de la Figura III-3 se observa que la membrana de tipo “HTI CTA ES” posee un paso inverso de sales ( $J_s$ ) mucho mayor que las membranas de tipo “HTI CTA NW” y “AIM”. Estas dos últimas membranas muestran un paso inverso de sales similar aunque el de la membrana “HTI CTA NW” es ligeramente mayor.

Como conclusión general, se puede afirmar que la membrana “AIM” es la que mejor propiedades presenta en conjunto, porque es la que menor paso inverso de sales posee, pese a tener una densidad de flujo de permeado más alta que la “HTI CTA NW”. Por otra parte, si se pretendiera utilizar la membrana “HTI CTA ES” en alguna aplicación a nivel de industrial, sería muy importante tener en cuenta que su paso inverso de sales es muy elevado.

### III.1.2. Análisis por microscopía SEM y AFM de las membranas vírgenes

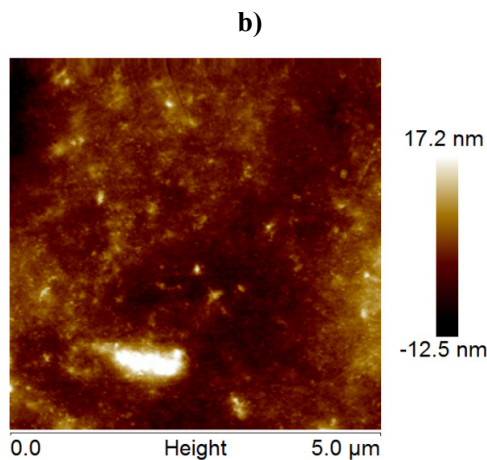
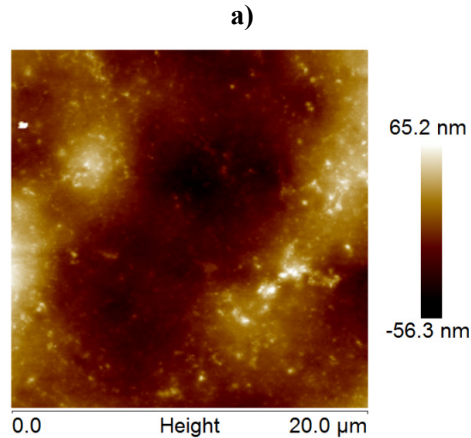
#### Membrana HTI CTA NW

La Figura III-4 muestra micrografías, realizadas con un microscopio SEM, de una membrana tipo “HTI CTA NW” en estado virgen.



**Figura III-4.** Micrografías SEM de la membrana “HTI CTA NW” virgen. a) cara activa (50 aumentos) b) cara soporte (150 aumentos) c) corte transversal (100 aumentos).

La Figura III-5 muestra sendas micrografías AFM de la cara activa de la membrana tipo “HTI CTA NW” en estado virgen, la primera en una resolución de 20 micras y la segunda con una resolución de 5 micras.



**Figura III-5. Micrografías AFM de la cara activa de la membrana HTI CTA NW virgen. a) Resolución 20x20 micras b) Resolución 5x5 micras**

En las dos micrografías AFM anteriores puede observarse una barra lateral situada a la derecha de la misma. Esta barra es la escala de la altura o profundidad respecto del plano medio de la membrana. Es decir, la escala de colores indica la altura o profundidad de manera que colores más oscuros indican altura negativa (profundidad) y los colores más brillantes indican altura positiva (elevación). Se observa que son valores del orden de nanómetros.

### Membrana HTI CTA ES

La Figura III-6 muestra micrografías, realizadas con un microscopio SEM, de una membrana tipo “HTI CTA ES” en estado virgen.

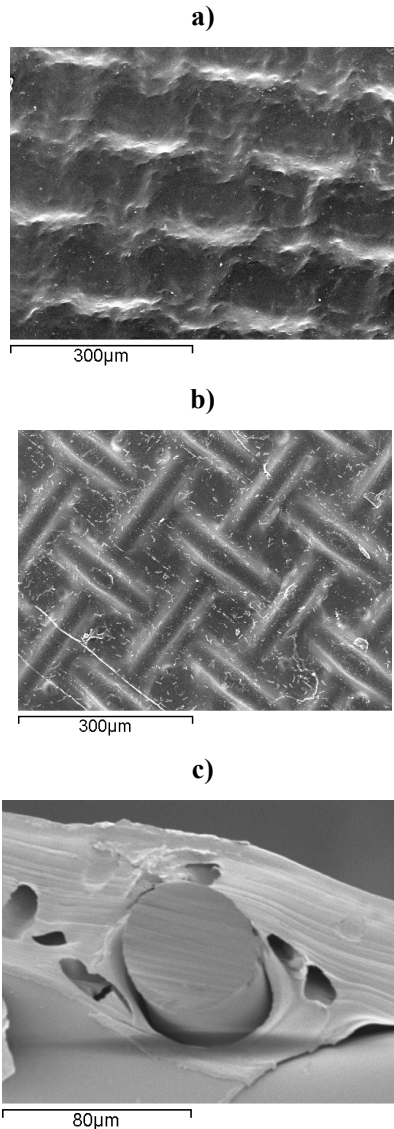
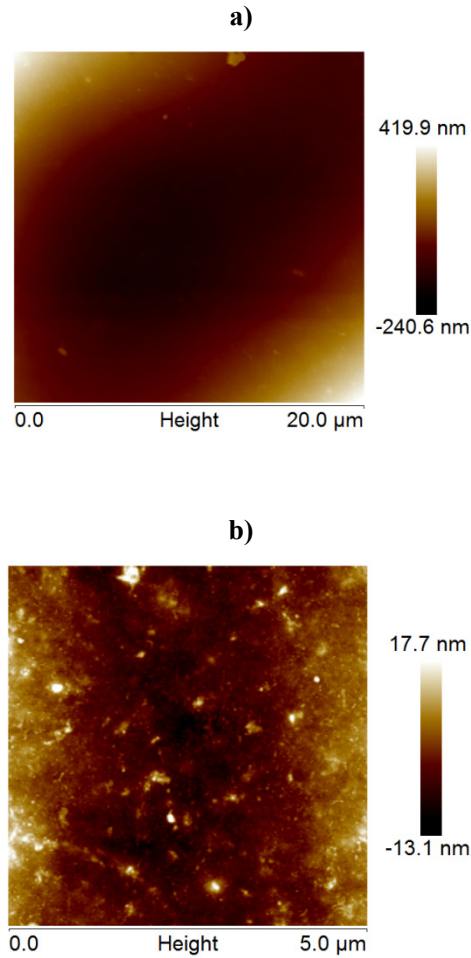


Figura III-6. Micrografías SEM de la membrana “HTI CTA ES” virgen. a) cara activa (200 aumentos) b) cara soporte (200 aumentos) c) sección transversal (750 aumentos)

La Figura III-7 muestra sendas micrografías AFM de la cara activa de la membrana tipo “HTI CTA ES” en estado virgen, la primera en una resolución de 20 micras y la segunda con una resolución de 5 micras.



**Figura III-7. Micrografías AFM de la cara activa de la membrana HTI CTA ES virgen.  
a) Resolución 20x20 micras b) Resolución 5x5 micras**

### Membrana Aquaporin Inside (AIM)

Las Figura III-8 muestra micrografías, realizadas con un microscopio FESEM, de la membrana tipo “Aquaporin inside” en estado virgen.

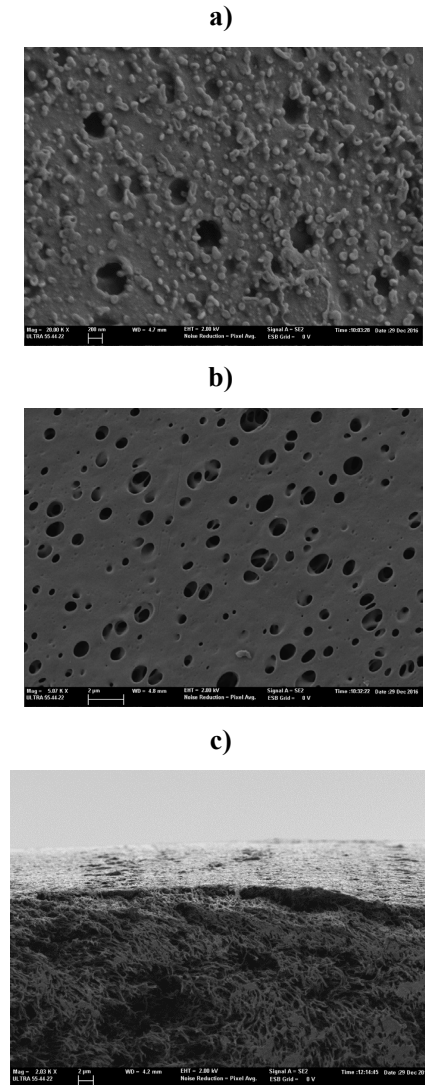
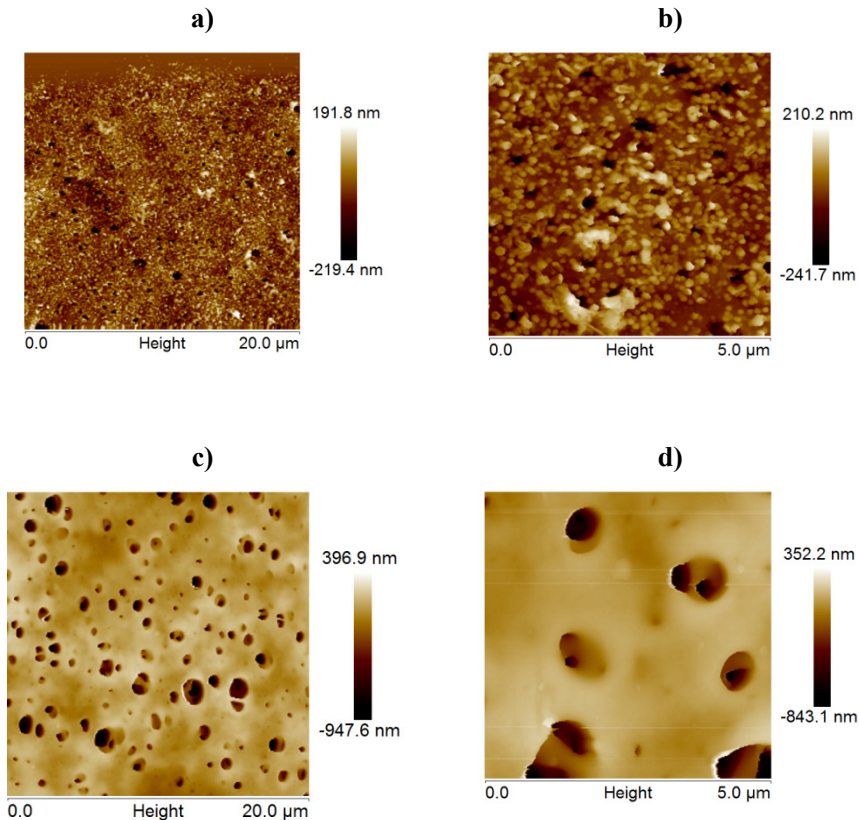


Figura III-8. Micrografía FESEM de una membrana “Aquaporin Inside” virgen. a) cara activa (20K aumentos) b) cara soporte (5.07K aumentos) c) sección transversal (2.03K aumentos)

La Figura III-9 muestra cuatro micrografías AFM de la membrana tipo “Aquaporin Inside” en estado virgen, tanto de la cara activa como de la cara soporte y a una resolución de 20x20 y 5x5 micras.



**Figura III-9. Micrografías AFM de la membrana Aquaporin Inside virgen. a) cara activa y resolución 20x20 b) cara activa y resolución 5x5 c) cara soporte y resolución 20x20 d) cara soporte y resolución 5x5 micras**

Tanto las micrografías FESEM como AFM de la superficie activa de la membrana tipo “AIM” revelan la presencia de una especie de “hoyos” (vesículas), que se corresponden con los aquaporines, que son como canales naturales por los que se conduce el agua e iones de manera selectiva y que están embebidos en la matriz polimérica de la capa activa. Este hecho era de esperar, puesto que su existencia es precisamente la que da nombre a la membrana (“Aquaporin”).

Por otra parte, dichas micrografías muestran claramente que la estructura de la capa soporte es de tipo poroso. Además, el corte transversal de la membrana muestra claramente que la capa soporte es muy porosa, sobretodo en comparación con la capa activa.

También se observa que la capa soporte es más rugosa que la capa activa (a la vista de la escala lateral de las micrografías AFM), tal y como se puede comprobar, además, en la Tabla III-1.

En este caso, existe mucha similitud entre las micrografías FESEM y AFM, cosa que no ocurre con las membranas de HTI. Esto es debido a que las superficies de la cara activa y soporte de la membrana “AIM” son básicamente planas, sin curvaturas, esencialmente una capa activa de tipo TFC de poliamida sobre una capa soporte de PES. Por el contrario, la capa activa de las membranas “HTI” se asienta sobre un soporte de tipo irregular (por ejemplo, una malla de fibras de poliéster entrecruzadas en el caso de la membrana “HTI CTA ES”), lo que provoca que las muestras para AFM presenten cierta curvatura y/o relieve, lo cual distorsiona en cierta medida el resultado de la AFM.

### III.1.3. Rugosidad de las membranas

Las rugosidades (cuadrática, aritmética y media) calculadas para las diferentes membranas se muestran en la Tabla III-1 (cara activa) y en la Tabla III-2 (cara soporte). La resolución es de 5 micras x 5 micras de superficie.

**Tabla III-1. Rugosidades de las caras activas de las membranas de ósmosis directa ensayadas.**

Nanómetros (nm)	Rq (rugosidad cuadrática)	Ra (rugosidad aritmética)	Rz (amplitud media)
HTI CTA ES	4.75	3.90	5.24
HTI CTA NW	3.13	2.42	4.42
AIM	56.9	42,4	175

A la vista de la Tabla III-1 la cara activa de la membrana “HTI CTA NW” es la menos rugosa, seguida de la “HTI CTA ES” que difiere poco de la anterior y finalmente la “AIM” que es, con diferencia, la más rugosa.



Sin embargo, estos resultados deben tomarse con cautela, puesto que la cara activa de triacetato de celulosa de la membrana está fijada, en el caso de la membrana “HTI CTA ES”, sobre una malla de fibras de poliéster. Por tanto hay zonas que no están en contacto con la malla, por lo que hay ondulaciones que hacen que los resultados de las membranas no sean concluyentes, tal y como indican Holloway et al. [2]. Lo mismo ocurre con la membrana “HTI CTA NW” cuya cara activa está sobre un soporte de fibras no tejido y también presenta ondulaciones.

**Tabla III-2. Rugosidades de las caras soporte de las membranas de ósmosis directa ensayadas.**

Nanómetros (nm)	Rq (rugosidad cuadrática)	Ra (rugosidad aritmética)	Rz (amplitud media)
HTI CTA ES	9.25	7.36	8.47
HTI CTA NW	5.32	4.10	12.1
AIM	143	88	789

A la vista de la Tabla III-2, la superficie de la cara soporte de la membrana “AIM” es con diferencia la más rugosa de las tres. Le sigue la “HTI CTA ES” y la menos rugosa es la “HTI CTA NW”.

### III.1.4. Ángulo de contacto de las membranas

La Tabla III-3 muestra el ángulo de contacto de las diferentes membranas de ósmosis directa ensayadas.

**Tabla III-3. Ángulo de contacto de las diferentes membranas de ósmosis directa ensayada.**

Tipo de membrana	Ángulo de contacto
HTI CTA NW	46.5±3.9°
HTI CTA ES	63.3°
Aquaporin	53.9±3.6°

Tal y como se explica en el capítulo I (Introducción), valores de ángulo de contacto menores de 90° indican superficies hidrofílicas. Cuanto menor sea dicho ángulo, más hidrofílica será la membrana.

Por tanto, los tres tipos de membrana utilizadas en los ensayos tienen una superficie de carácter hidrofílico, siendo la más hidrofílica la de tipo “HTI CTA NW” y la que menos la “HTI CTA ES”.

El valor de ángulo de contacto obtenido para la membrana de tipo “HTI CTA ES” es muy similar al que aparece en la bibliografía (64°, [3]). Por otra parte, el valor para la “HTI CTA NW” también es similar al que aparece en la bibliografía (41.5°, [4]). Finalmente, el valor que aparece para la membrana Aquaporin difiere un poco (41.5°, [5]) siendo del mismo orden de magnitud. Cabe comentar que la membrana AIM aún no se ha aplicado industrialmente, encontrándose en una fase de desarrollo, por lo que las propiedades de la membrana pueden variar ligeramente según la muestra.

### III.2. ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE ALTA SALINIDAD COMO DISOLUCIÓN DE ARRASTRE EN LA CONCENTRACIÓN DEL ESCURRIDO DE CENTRÍFUGA

A continuación se muestra una tabla resumen de los ensayos realizados y luego una explicación de la misma.

**Tabla III-4. Listado ensayos realizados con SFPA y SART como disolución de arrastre.**

<b>Id. ensayo</b>	<b>Membrana</b>	<b>Disolución alimento</b>	<b>Disolución arrastre</b>
Ensayo 1	HTI-CTA-ES	Agua desionizada	SFPA
Ensayo 2	HTI-CTA-ES	Agua desionizada	SART
Ensayo 3	HTI-CTA-ES	Ecurrido centrífuga	SFPA
Ensayo 4	HTI-CTA-ES	Ecurrido centrífuga	SART
Ensayo 5	HTI-CTA-NW	Agua desionizada	SFPA
Ensayo 6	HTI-CTA-NW	Agua desionizada	SART
Ensayo 7	HTI-CTA-NW	Ecurrido centrífuga	SART

En el presente apartado se muestran los resultados de los ensayos realizados utilizando como disolución de arrastre uno de los dos efluentes industriales analizados, los cuales poseen una salinidad elevada. Se trata de la salmuera de fermentación de la oliva de mesa (SFPA) ultrafiltrada y del residuo de salado de conservación de pieles del proceso de curtidos (SART) filtrada a 5 micras. Los ensayos realizados se resumen en la Tabla III-4.

Para facilitar la discusión de resultados y la obtención de conclusiones, en los siguientes apartados se han comparado los ensayos entre sí siguiendo varios criterios de comparación diferentes.

### III.2.1. Comparación de ensayos utilizando la misma membrana, la misma disolución de arrastre y diferente disolución de alimento

En el presente apartado se comparan los ensayos realizados utilizando como criterio de comparación que éstos compartan la misma membrana y disolución de arrastre pero usen diferente disolución de alimento.

III.2.1.1. *Comparación entre los ensayos 1 y 3, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), SFPA como disolución de arrastre y agua desionizada y escurrido de centrifuga como disoluciones de alimento, respectivamente.*

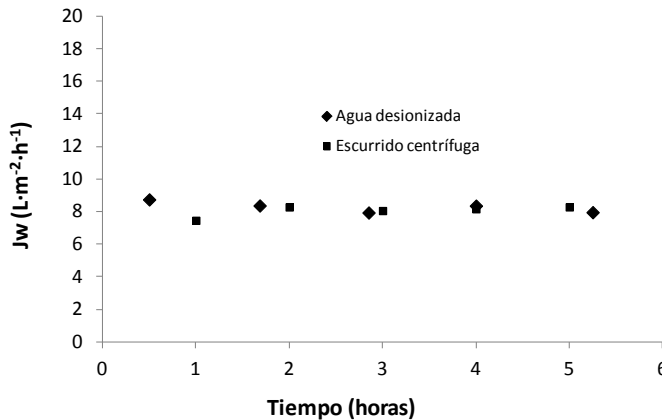
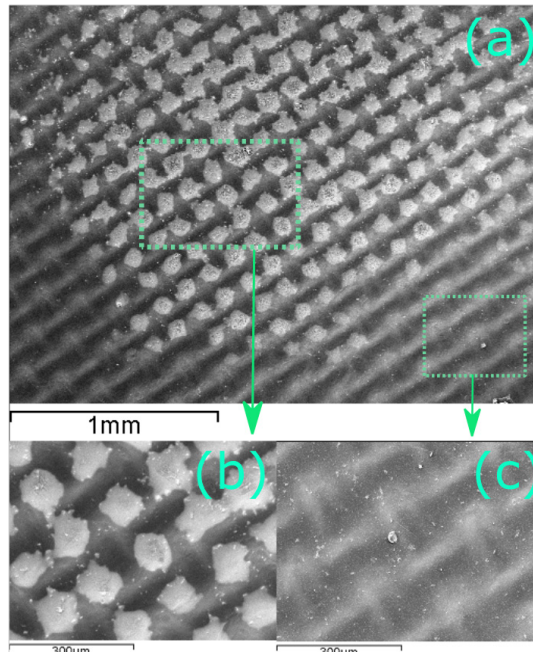


Figura III-10. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 1 y 3, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de arrastre (SFPA) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido centrifuga, respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s).

En la Figura III-10 se observa que la densidad de flujo de permeado es muy similar tanto utilizando como disolución de alimento agua desionizada como escurrido de centrífuga. Por tanto, es presumible que el ensuciamiento producido al utilizar escurrido de centrífuga como alimento es muy bajo. De hecho, el ensuciamiento producido es debido a la disolución de arrastre. Además, la diferencia de densidad de flujo de permeado utilizando cloruro sódico en la misma concentración (ver Figura III-2) es aproximadamente de  $1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Se realizaron micrografías SEM de la cara activa (Figura III-11) y de la cara soporte de la membrana utilizada, con la finalidad de verificar si el ensuciamiento fue bajo tal y como indicaba la evolución de las densidades de flujo de permeado.

Las micrografías indicaron que, si bien hay zonas que muestran suciedad sobre la cara activa de la membrana, en las que aproximadamente el 50% de la superficie muestra depósitos de suciedad ( Figura III-11 b ), hay otras zonas que están prácticamente exentas de suciedad ( Figura III-11 c ).



**Figura III-11. Micrografías SEM de la cara activa de la membrana tipo “HTI CTA ES” utilizada en los ensayos 1 y 3. Disolución de alimento: agua desionizada y escurrido centrífuga respectivamente. Disolución de arrastre: SFPA ultrafiltrada.**

Respecto a la cara soporte de la membrana, si bien la micrografía SEM (Figura III-12) muestra algunos depósitos de suciedad, su presencia es anecdótica, por lo que se puede decir que ésta no ha experimentado ensuciamiento.

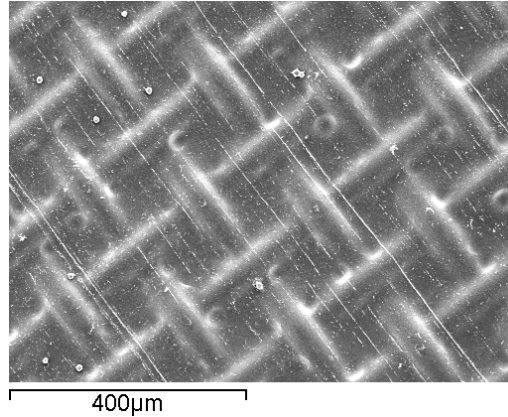


Figura III-12. Micrografía SEM de la cara soporte de la membrana tipo “HTI CTA ES” utilizada en el ensayo 1 y 3 (disolución alimento: escurrido de centrifuga, disolución arrastre: SFPA ultrafiltrada). Aumentos: 150x

La Figura III-13 muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento de los ensayos 1 y 3.

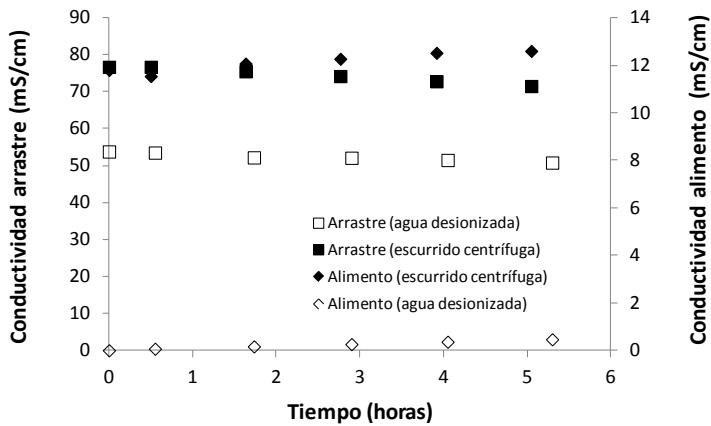


Figura III-13. Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 1 y 3, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de arrastre (SFPA) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido centrifuga, respectivamente).  $Q=65$  L/h ( $v=20$  cm/s).

Como puede observarse en la Figura III-13 las conductividades de la disolución de arrastre iniciales son diferentes en los ensayos 1 y 3, esto es debido a que son muestras de SFPA tomadas de un proceso industrial real que ya de por sí tiene carácter estacional, por lo que existe cierta variabilidad en la composición de ambas muestras.

Por otra parte, la densidad de flujo de permeado (Figura III-10) es muy similar en ambos casos, a pesar de la diferencia en la conductividad inicial de las disoluciones de arrastre. Esto es debido a que las disoluciones de alimento son también diferentes, teniendo el escurrido de centrifuga una conductividad inicial que debe ser tenida en cuenta (11.8 mS/cm). Por tanto la diferencia de presiones osmóticas (presión de la disolución de arrastre menos la presión de la disolución de alimento) en ambos ensayos no es tan diferente.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) fue de  $19.35 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 1 mientras que no se observó paso inverso de sales en el ensayo 3. Este hecho pudo deberse a que al ser la disolución de alimento escurrido de centrifuga, y no agua desionizada, el ensuciamiento de la membrana fue mayor por lo que dicho ensuciamiento hizo de barrera adicional al paso de sales.

III.2.1.2. *Comparación entre los ensayos 2 y 4, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), SART como disolución de arrastre y agua desionizada y escurrido de centrifuga como disoluciones de alimento, respectivamente.*

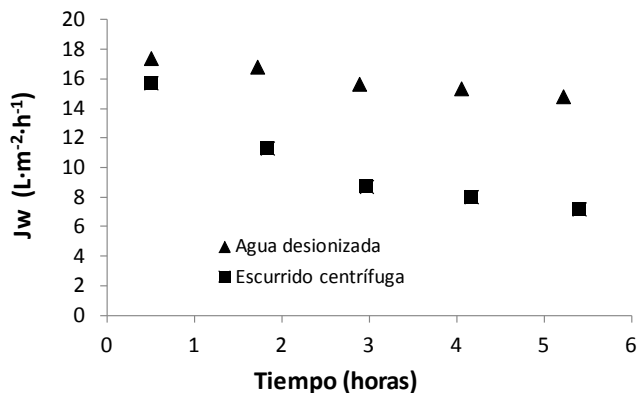


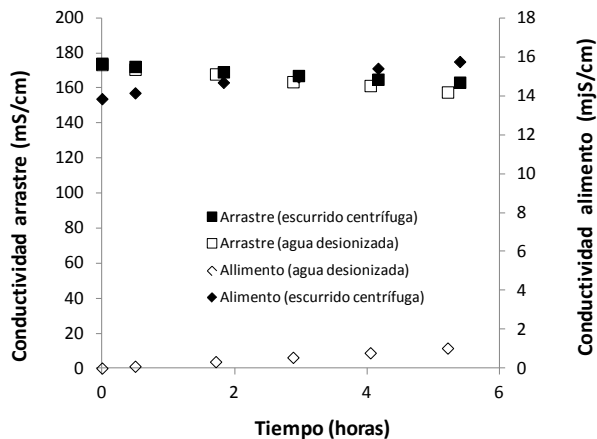
Figura III-14. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 2 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrifuga respectivamente).  $Q=65 \text{ L/h}$  ( $v=20 \text{ cm/s}$ ).

A la vista de la Figura III-14, está claro que el ensuciamiento de la membrana producido al utilizar como disolución de alimento escurrido de centrifuga es mucho mayor en comparación con el producido utilizando como disolución de alimento agua desionizada. En ambos casos se parte de una conductividad inicial similar pero al final del ensayo la densidad de flujo de permeado utilizando escurrido de centrifuga es la mitad aproximadamente que el obtenido utilizando agua desionizada como disolución de alimento, lo cual es un descenso notable.

Por tanto hay una influencia clara de la disolución de alimento utilizada (escurrido de centrifuga) en el ensuciamiento de la membrana para este caso.

Esto puede deberse al hecho de que el paso inverso de sales de la SART, principalmente calcio y sulfato, en combinación con los propios iones del escurrido de centrifuga (fósforo principalmente) de lugar a la precipitación sobre la cara activa de la membrana de sales inorgánicas (fosfato cálcico y, en menor medida, sulfato cálcico) que produzcan ensuciamiento de la membrana.

Por otra parte, el valor de densidad de flujo de permeado al final del ensayo es similar ( $8 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  aproximadamente) al obtenido al utilizar como disolución de arrastre SFA y escurrido de centrifuga como disolución de alimento (Figura III-10).



**Figura III-15.** Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 2 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrifuga respectivamente).  $Q=65 \text{ L/h}$  ( $v=20 \text{ cm/s}$ ).

A la vista de la Figura III-15 la evolución de la conductividad de la disolución de arrastre es muy similar tanto en el caso de utilizar como disolución de alimento agua desionizada como en el caso de utilizar escurrido de centrífuga, pero la conductividad es ligeramente mayor en el caso de utilizar como disolución de alimento escurrido de centrífuga. Esto puede ser debido a que la conductividad del escurrido de centrífuga es mucho mayor que la del agua desionizada, por lo que la diferencia de presiones osmóticas entre las disoluciones de arrastre y alimento es menor y por tanto la densidad de flujo de permeado es también menor siendo el descenso de la conductividad de la disolución de arrastre menor.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) fue de  $46.68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 2 y de  $36.54 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 4. Era de esperar que  $J_s$  fuera menor en el ensayo 4 puesto que menor densidad de flujo de permeado implica también menor paso inverso de sales. De nuevo se observa que el paso inverso de sales disminuye al aumentar el ensuciamiento.

III.2.1.3. *Comparación entre los ensayos 6 y 7, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-NW), SART como disolución de arrastre y agua desionizada y escurrido de centrífuga como disoluciones de alimento, respectivamente*

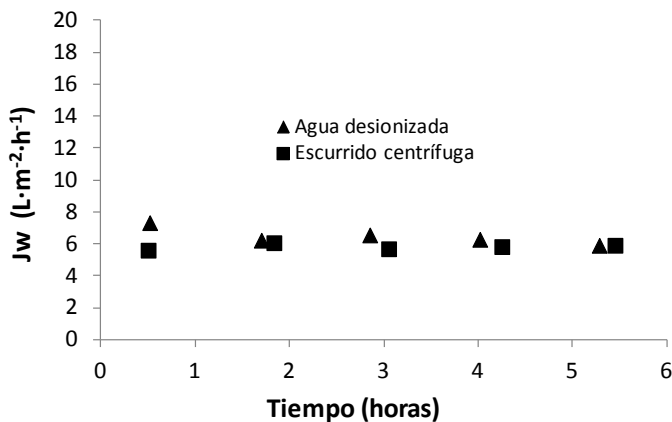
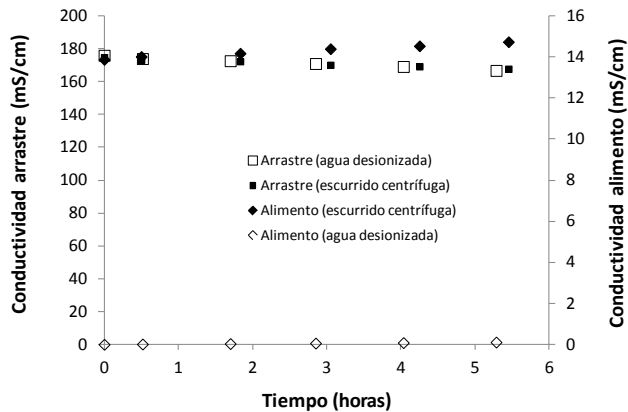


Figura III-16. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 6 y 7, realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), la misma disolución de arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrífuga respectivamente).  $Q=65 \text{ L/h}$  ( $v=20 \text{ cm/s}$ ).



A la vista de la Figura III-16, se observa que la membrana no experimenta un ensuciamiento significativo en el caso de utilizar escurrido de centrifuga como disolución de alimento con respecto del caso de utilizar agua desionizada como disolución de alimento puesto que las densidades de flujo de permeado a lo largo del tiempo son muy similares.

Se puede observar que la densidad de flujo de permeado no experimenta un descenso acusado como en el caso de los ensayos 2 y 4 (Figura III-14), sino que se mantiene relativamente estable en el tiempo. Esto se debe a que la membrana de tipo HTI CTA NW proporciona menor densidad de flujo de permeado que la tipo HTI CTA ES para la misma diferencia de concentraciones, luego se parte de una densidad de flujo de permeado más baja que en el caso de la membrana HTI CTA ES (Figura III-14). De hecho se parte de un valor de  $J_w$  que prácticamente coincide con el valor estacionario que se muestra en la Figura III-14, por lo que los efectos de ensuciamiento se manifiestan en mucho menor grado. Además, como el paso inverso de sales es menor en la membrana HTI CTA NW que en la HTI CTA ES, no se favorece la precipitación de sales sobre la superficie de la cara activa de la membrana y por tanto tampoco el ensuciamiento.



**Figura III-17.** Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 6 y 7, realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), la misma disolución de arrastre (SART) y diferente disolución de alimento (agua desionizada y escurrido de centrifuga respectivamente).  $Q=65$  L/h ( $v=20$  cm/s).

En la Figura III-17 se puede observar que la evolución de la conductividad de la disolución de alimento es muy similar tanto en el caso de utilizar agua desioni-

zada como en el caso de utilizar escurrido de centrifuga como disolución de alimento.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) fue de  $5.47 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 6 y de  $6.97 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 7. Por consiguiente, se trata de pasos inversos de sales inferiores a los obtenidos con la membrana "HTI CTA ES" empleando como alimentación agua osmotizada y prácticamente no se observa diferencia entre los ensayos con distintas disoluciones de alimentación. Además, se refuerza la hipótesis de una menor precipitación de sales debido a un menor paso inverso de sales.

### III.2.2. Comparación de ensayos utilizando la misma membrana, la misma disolución de alimento y diferente disolución de arrastre

III.2.2.1. Comparación entre los ensayos 1 y 2, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), agua desionizada como disolución de alimento y SFPA y SART como disoluciones de arrastre, respectivamente

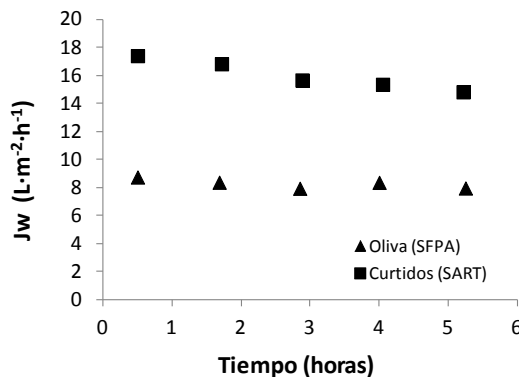
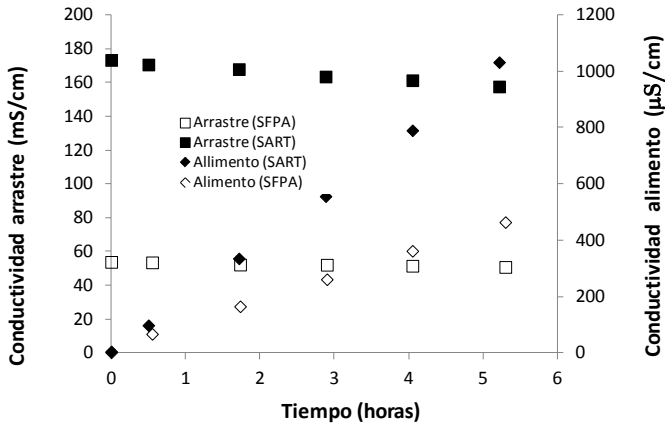


Figura III-18. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 1 y 2, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART respectivamente).  $Q=65 \text{ L/h}$  ( $v=20 \text{ cm/s}$ ).

En la Figura III-18 se observa cómo la densidad de flujo de permeado es mayor en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre que en el caso de utilizar SFPA. Esto es debido a que la conductividad inicial de la SART es mayor que la de la SFPA.

También se observa que la densidad de flujo de permeado decrece ligeramente un poco más con el tiempo en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre que en el caso de utilizar SFPA, lo que denota un ensuciamiento ligeramente mayor en el primer caso.



**Figura III-19.** Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 1 y 2, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART, respectivamente).  $Q=65$  L/h ( $v=20$  cm/s).

En la Figura III-19 se observa que, si bien la densidad de flujo de permeado es mayor como se observa en la Figura III-18, el paso inverso de sales es también mayor (aproximadamente el doble) en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre que en el caso de utilizar SFPA. Ello es debido a la ley de Fick, ya que a mayor diferencia de concentración de iones entre ambos lados de la membrana, el flujo de estos iones será mayor desde la disolución más concentrada a la más diluida respecto a estos iones.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) fue de  $19.35 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 1 y de  $46.68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 2.

III.2.2.2. Comparación entre los ensayos 3 y 4, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-ES), escurrido de centrifuga como disolución de alimento y SFPA y SART como disoluciones de arrastre, respectivamente

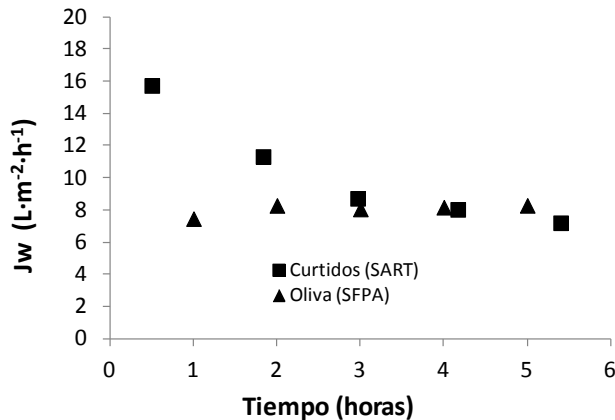
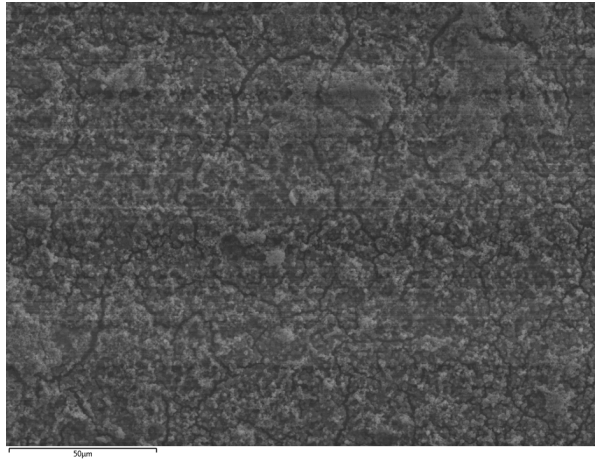


Figura III-20. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 3 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (escurrido centrifuga) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART respectivamente).  $Q=65$  L/h ( $v=20$  cm/s).

A la vista de la Figura III-20, se observa que si bien la densidad de flujo de permeado inicial es mayor en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre que en el caso de utilizar SFPA, como era de esperar dado que la conductividad de la SART es mayor que la de la SFPA, la densidad de flujo de permeado en el caso de SART como disolución de arrastre experimenta un acusado descenso con el tiempo.

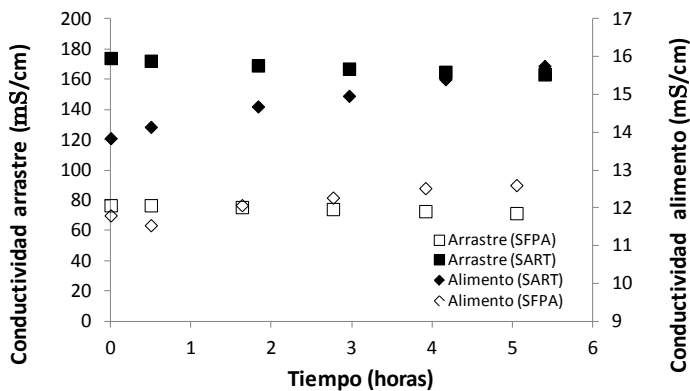
Este hecho puede deberse a un posible ensuciamiento de la cara activa de la membrana por precipitación de sales inorgánicas en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre. A diferencia de la SFPA que sólo posee cloruro sódico (y por tanto iones cloruro e iones sodio en disolución), la SART incorpora también iones calcio e iones sulfato a su composición que, combinados con los propios iones del escurrido de centrifuga (fósforo) pueden dar lugar a precipitados de fosfato cálcico y sulfato cálcico.

La Figura III-21 muestra precipitados sobre la cara activa de una membrana utilizada en la presente tesis.



**Figura III-21.** Micrografía FESEM de la cara activa de una membrana en la que se observan precipitados sobre la misma.

Por otra parte, la conductividad de la SART es muy elevada, lo que conlleva que el paso inverso de sales sea también muy elevado (tal y como indica la Ley de Fick). Por tanto también hay más iones disponibles que pueden precipitar.



**Figura III-22.** Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 3 y 4, realizados con la misma membrana (HTI CTA ES), la misma disolución de alimento (escurrido centrífuga) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART, respectivamente).  $Q=65$  L/h ( $v=20$  cm/s).

A la vista de la Figura III-22, la conductividad de la disolución de alimento en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre experimenta un aumento mayor que en el caso de utilizar SFPA.

No se observó paso inverso de sales ( $J_s$ ) en el ensayo 3 mientras que en el ensayo 4 fue de  $36.54 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### III.2.2.3. Comparación entre los ensayos 5 y 6, realizados con la misma membrana (HTI-CTA-NW), agua desionizada como disolución de alimento y SFPA y SART como disoluciones de arrastre, respectivamente

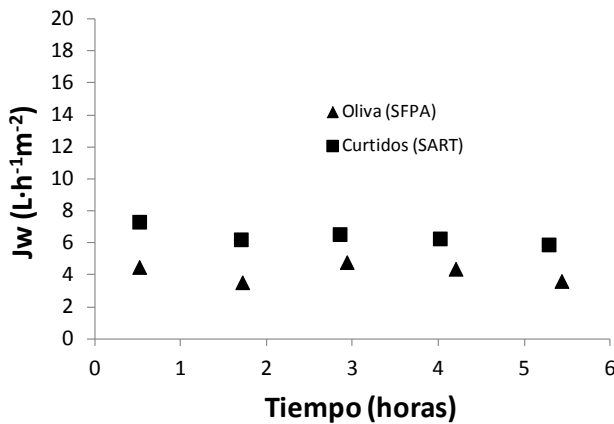
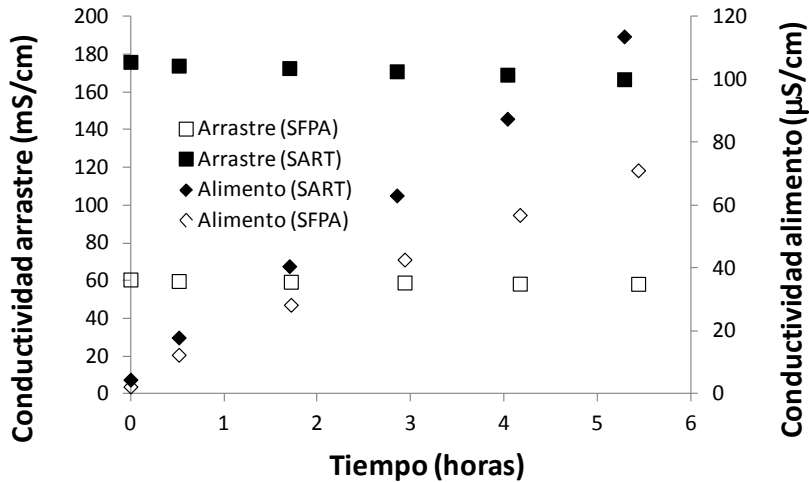


Figura III-23. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 5 y 6, realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART respectivamente).  $Q=65 \text{ L/h}$  ( $v=20 \text{ cm/s}$ ).

En la Figura III-23 se observa que la densidad de flujo de permeado es mayor en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre, tal y como era de esperar. Sin embargo la conductividad de la disolución de arrastre en el caso de utilizar SART no experimenta el brusco descenso de la Figura III-20. Eso es debido a que el agua de alimentación (agua desionizada) no contiene iones que puedan combinarse con los iones de la SART como era el caso de la Figura III-20, por lo tanto no hay precipitación de sales inorgánicas sobre la cara activa de la membrana. Además, la membrana del tipo HTI CTA NW proporciona menor densidad de flujo de permeado que la HTI CTA ES para la misma diferencia de presiones osmóticas.



**Figura III-24.** Evolución de las conductividades de la disolución de arrastre y de alimento con el tiempo para los ensayos 5 y 6, realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), la misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (SFPA y SART, respectivamente).  $Q=65$  L/h ( $v=20$  cm/s).

En la Figura III-24 se observa que el paso inverso de sales en el caso de utilizar SART como disolución de arrastre es mayor que en el caso de utilizar SFPA puesto que la conductividad de la disolución de alimento aumenta en mayor medida, esto es debido a que la conductividad de la SART es superior a la de la SFPA.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) fue de  $3.55 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 5 y de  $5.47 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 6.

### III.2.3. Comparación de ensayos utilizando las mismas disoluciones de alimento y de arrastre y diferente tipo de membrana

Si bien en los apartados anteriores ya se han descrito los resultados de los ensayos realizados comparando para una misma membrana el efecto de cambiar las disoluciones de arrastre, por una parte, y de alimento, por otra, es interesante una comparación de las dos membranas ensayadas bajo las mismas condiciones.

III.2.3.1. Comparación entre los ensayos 2 y 6, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente)

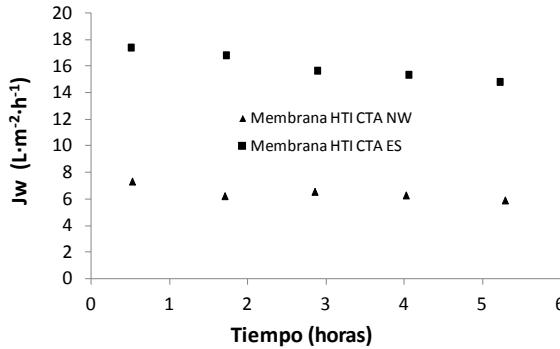


Figura III-25. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 2 y 6, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s).

En la Figura III-25 se observa cómo la densidad de flujo de permeado es mayor en el caso de utilizar la membrana de tipo HTI CTA ES que en el caso de utilizar la membrana de tipo HTI CTA NW. Este hecho era de esperar dado que la membrana de tipo HTI CTA ES proporciona mayor densidad de flujo de permeado que la HTI CTA NW para la misma diferencia de concentraciones.

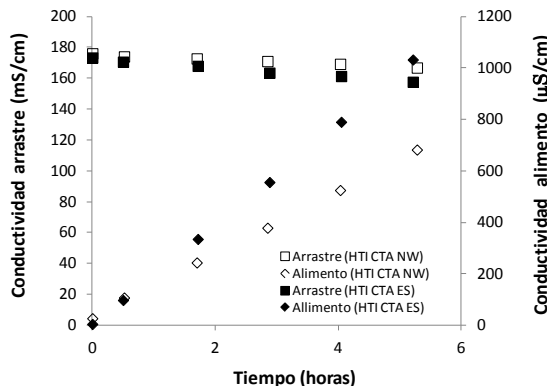


Figura III-26. Evolución de las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre con el tiempo para los ensayos 2 y 6, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente). Q=65 L/h (v=20 cm/s).



En la Figura III-26 se observa que, si bien las conductividades de la disolución de arrastre siguen la misma tendencia para ambas membranas, la membrana de tipo HTI CTA ES sufre un descenso algo mayor. Esto es debido a que la densidad de flujo de permeado es también mayor en el caso de la membrana HTI CTA ES lo que implica mayor dilución de la disolución de arrastre.

Por otra parte, se observa que el paso inverso de sales es también mayor en el caso de la membrana HTI CTA ES, puesto que la conductividad de la disolución de alimento experimenta un incremento mayor.

El paso inverso de sales fue de  $46.68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 2 y de  $5.47 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 6. El paso inverso es mayor en el caso de la membrana HTI CTA ES, como era de esperar por las diferentes propiedades perm-selectivas entre las membranas HTI CTA NW y ES.

III.2.3.2. *Comparación entre los ensayos 4 y 7, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (escurrido de centrifuga y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente)*

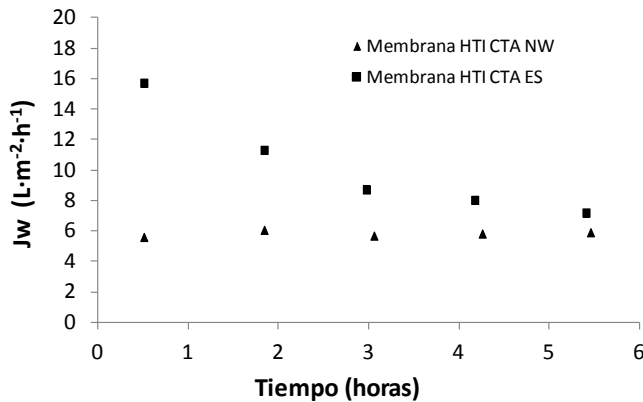
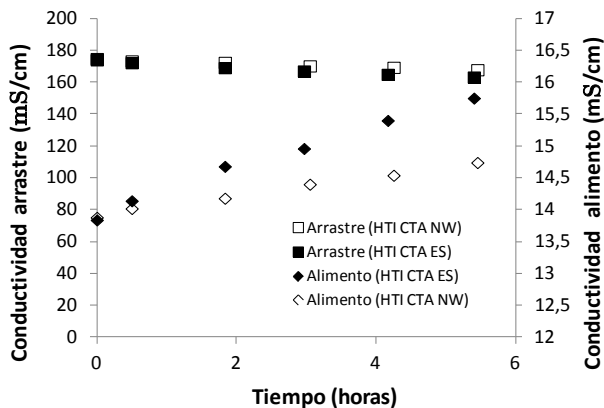


Figura III-27. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 4 y 7, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (escurrido centrífuga y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente).  $Q=65 \text{ L/h}$  ( $v=20 \text{ cm/s}$ ).

En la Figura III-27 se observa que, si bien la densidad de flujo de permeado es inicialmente mucho mayor en el caso de la membrana HTI CTA ES, esta densidad experimenta un descenso muy acusado hasta llegar a valores similares a los obtenidos con la membrana HTI CTA NW.

Este hecho puede deberse a que al existir mayor densidad de flujo de permeado también hay mayor paso inverso de sales, lo cual puede provocar que al ser la disolución de alimento escurrido de centrífuga (que contiene iones calcio y sulfato), se produzca precipitación de sales inorgánicas (fosfato cálcico y sulfato cálcico) sobre la superficie activa de la membrana, produciendo así ensuciamiento de la membrana. Además, al ser  $J_w$  mayor, también se concentra la cantidad de sales en la disolución de alimento, lo que favorece la precipitación de las mismas.



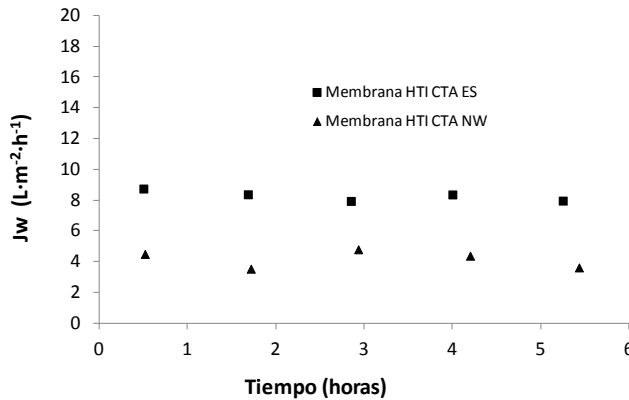
**Figura III-28. Evolución de las conductividades de las disoluciones de alimento y arrastre con el tiempo para los ensayos 4 y 7, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (escurrido centrífuga y SART respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente).  $Q=65$  L/h ( $v=20$  cm/s).**

En la Figura III-28 se observa que si bien la conductividad de la disolución de arrastre sigue una evolución similar para ambas membranas, la conductividad de la membrana HTI CTA ES es ligeramente inferior a la de la membrana HTI CTA NW. Esto se debe a que al ser la densidad de flujo de permeado de la membrana HTI CTA ES mayor, también es mayor la dilución de la disolución de arrastre.

Por otra parte, la conductividad de la disolución de alimento es mayor en el caso de la membrana HTI CTA ES, debido a que una mayor densidad de flujo de permeado implica también un mayor paso inverso de sales.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) fue de  $36.54 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 4 y de  $6.97 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para el ensayo 7. El paso inverso es mayor en el caso de la membrana tipo HTI CTA ES que en el caso de la HTI CTA NW, como era de esperar.

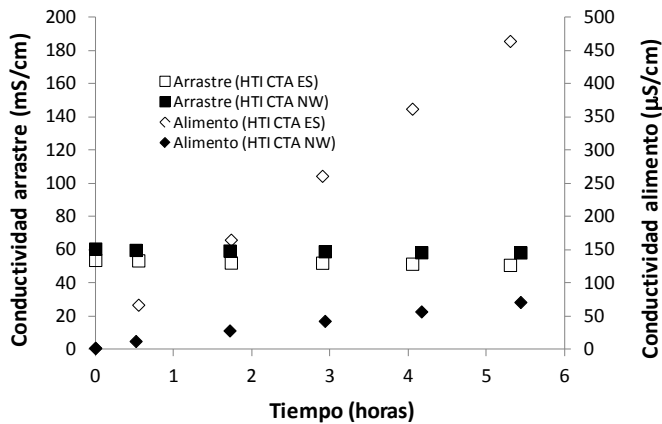
III.2.3.3. *Comparación entre los ensayos 1 y 5, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SFPA respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente)*



**Figura III-29. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo para los ensayos 1 y 5, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SFPA respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente).  $Q=65 \text{ L/h}$  ( $v=20 \text{ cm/s}$ ).**

En la Figura III-29 se observa que la densidad de flujo de permeado es mayor en el caso de la membrana HTI CTA ES que en el caso de la membrana HTI CTA NW.

La Figura III-30 muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento de los ensayos 1 y 5.



**Figura III-30.** Evolución de la conductividad de las disoluciones de alimento y de arrastre con el tiempo para los ensayos 1 y 5, realizados con la misma disolución de alimento y arrastre (agua desionizada y SPPA respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA ES y HTI CTA NW respectivamente).  $Q=65$  L/h (20 cm/s).

En la Figura III-30 se observa que las conductividades de las disoluciones de arrastre evolucionan de forma muy similar para ambas membranas.

Por otra parte, la conductividad de la disolución de alimento aumenta en mayor grado en el caso de utilizar la membrana HTI CTA ES, debido a un mayor paso inverso de sales.

El paso inverso de sales ( $J_s$ ) fue de  $19.35 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  en el ensayo 1 y de  $3.55 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  en el ensayo 5. El paso inverso de sales fue mayor en el caso de la membrana HTI CTA ES que en el de la HTI CTA NW, como era de esperar.

### III.2.4. Comparativa densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y paso inverso de sales ( $J_s$ ) teórico y experimental

En la Tabla III-5 se muestran los valores teóricos de densidad de flujo de permeado y de paso inverso de sales calculados teóricamente de acuerdo con las ecuaciones Ec. I-13 y Ec I-15 del capítulo I (Introducción) para cada uno de los ensayos anteriores, teniendo en cuenta la hipótesis de que las disoluciones de alimento y de arrastre estuvieran constituidas por disoluciones únicamente de cloruro sódico en agua desionizada. Asimismo se muestran los valores experimentales a fin de facilitar la comparación. Se ha incluido el flux experimental al inicio del ensayo puesto que el flux de los ensayos realizados disminuye con el tiempo a causa del ensuciamiento.

**Tabla III-5. Comparación densidad de flujo de permeado y paso inverso de sales teóricos frente a los experimentales.**

Id. ensayo	Teórico		Experimental	
	Jw ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	Js ( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )	Jw ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ) inicial	Js ( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )
1	8.34	9.93	8.74	7.95
2	19.35	23.02	17.40	14.82
3	9.01	10.72	7.46	8.28
4	17.59	20.93	15.73	7.20
5	5.31	10.53	4.49	3.60
6	11.35	22.51	7.32	5.90
7	10.33	20.49	5.60	5.90

A la vista de la Tabla III-5 se observa que para los ensayos realizados con la membrana “HTI CTA ES” (ensayo 1 al 5) la densidad de flujo de permeado teórica y experimental se asemejan bastante. No ocurre así con los ensayos realizados con la membrana “HTI CTA NW” (ensayos 6 y 7).

Por otra parte, el paso inverso de sales teórico sólo se asemeja al experimental para los ensayos 1 y 3, siendo muy diferentes en el resto de ensayos.

En definitiva, se puede concluir que el modelo se ajusta mejor cuando se trabaja con SPFA (ensayos 1, 3 y 5). Ello es debido a que prácticamente todo el contenido salino de la misma es NaCl, a diferencia de la SART, que contiene una elevada concentración de iones calcio junto con la elevada concentración de NaCl.

Las discrepancias entre valores reales y teóricos pueden deberse tanto al hecho de que las disoluciones reales contengan en su composición no sólo cloruro sódico sino otras sales (ya que el modelo teórico utilizado considera que únicamente hay cloruro sódico presente en las disoluciones), como también al hecho de que el modelo teórico utilizado no contempla efectos de ensuciamiento. Además, los valores de A, B y S característicos de cada membrana y utilizados en el cálculo teórico se han basado en valores de la bibliografía y pueden diferir sensiblemente de los valores reales de los recortes de membrana utilizados en los ensayos.

El hecho de que el paso inverso teórico de sales en el caso de utilizar SART sea siempre mayor que el experimental podría deberse al hecho de que en el caso de utilizar SART hay mayor ensuciamiento, por lo que la capa de suciedad sobre la membrana puede actuar como barrera adicional dificultando el paso inverso de sales.

### **III.3. APLICACIÓN DE LA ÓSMOSIS DIRECTA AL ESCURRIDO DE CENTRÍFUGA UTILIZANDO DISTINTAS DISOLUCIONES DE ARRASTRE EN ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN.**

Se realizaron varios ensayos para comprobar la viabilidad o no de la aplicación de la ósmosis directa a una disolución de alimento que fuera escurrido de centrífuga (al margen de los ensayos detallados anteriormente, que fueron de mucha menor duración). Estos ensayos tuvieron una duración media de 70 horas.

Las disoluciones de arrastre seleccionadas fueron dos, una consistente en el rechazo de un proceso de desalación de aguas por ósmosis inversa (DES) y la otra por un residuo de sulfato amónico (RSA) disuelto en agua procedente de un proceso de “stripping” y posterior absorción de amoniaco.

Respecto a las membranas, se descartó la “HTI CTA ES” debido a los resultados comentados en los apartados anteriores y se incorporó al estudio una membrana en fase de desarrollo (Aquaporin Inside™, “AIM” en adelante) de la empresa AQUAPORIN, ubicada en Dinamarca. Esta membrana está basada en los aquaporines, que son unas proteínas naturales que poseen las paredes de las células y que actúan como canales para el paso de agua y de determinados iones. Se ha demostrado que los aquaporines son altamente eficientes ya que son fruto de millones de años de evolución natural.

Los ensayos realizados se resumen en las siguientes dos tablas (Tabla III-6 y Tabla III-7):

**Tabla III-6. Ensayos realizados con salmuera de desalación por ósmosis inversa (DESx).**

Id. Ensayo	Membrana	Disolución arrastre	Disolución alimento
DES1	HTI CTA NW	Salmuera	Agua desionizada
DES2	HTI CTA NW	Salmuera	Escurrido centrífuga
DES3	AIM	Salmuera	Agua desionizada
DES4	AIM	Salmuera	Escurrido centrífuga

**Tabla III-7. Ensayos realizados con residuo de sulfato amónico (RSAx).**

Id. Ensayo	Membrana	Disolución arrastre	Disolución alimento
RSA1	HTI CTA NW	Sulfato amónico	Agua desionizada
RSA2	HTI CTA NW	Sulfato amónico	Escurrido centrífuga
RSA3	AIM	Sulfato amónico	Agua desionizada
RSA4	AIM	Sulfato amónico	Escurrido centrífuga
RSA5	AIM	Sulfato amónico	Agua desionizada
RSA6	AIM	Sulfato amónico	Escurrido centrífuga
RSA7	AIM	Sulfato amónico (pH ácido)	Escurrido centrífuga

En los apartados siguientes se van a mostrar los resultados experimentales de cada uno de los ensayos contenidos en las tablas Tabla III-7 y Tabla III-6.

### III.3.1. Comparación de los ensayos DES1 y DES3 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (salmuera y agua desionizada) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM)

En este apartado se comparan los ensayos de larga duración DES1 y DES3 realizados con la misma disolución de arrastre y de alimento (salmuera y agua desionizada respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA NW y AIM respectivamente).

La Figura III-31 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) para ambas membranas.

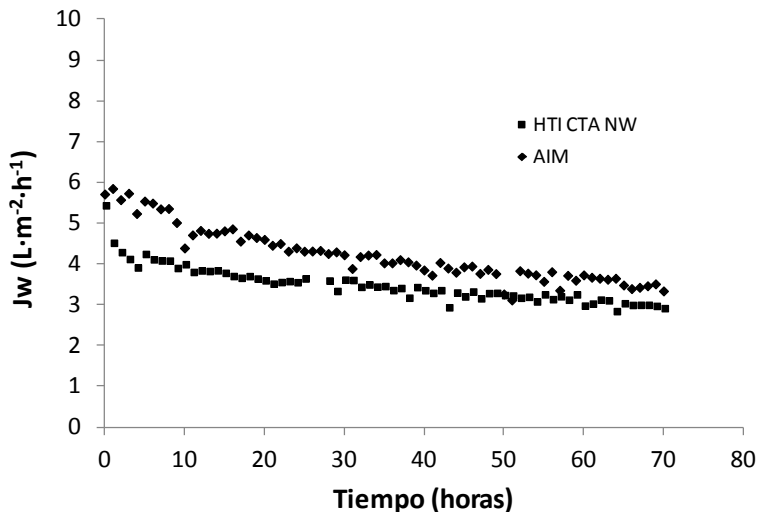


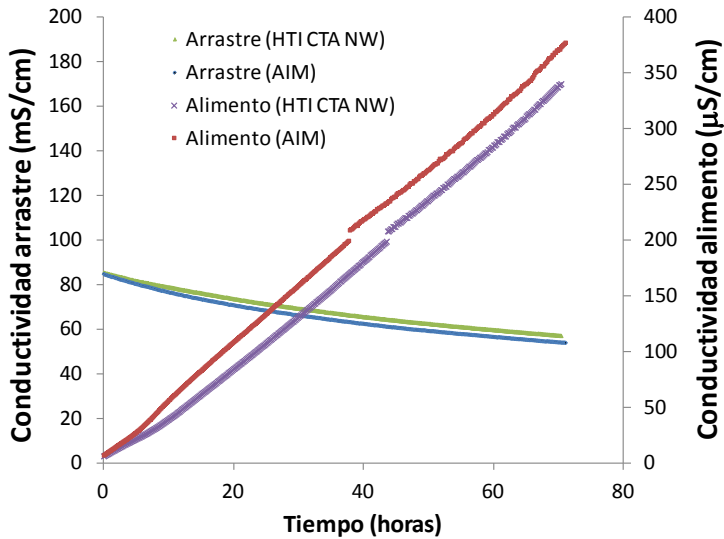
Figura III-31. Evolución densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: salmuera.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-31 se puede observar que la densidad de flujo de permeado experimenta un descenso a lo largo del tiempo, lo cual es debido principalmente al efecto de dilución de la disolución de arrastre que disminuye su conductividad y por tanto la fuerza impulsora. No es de esperar que dicho descenso sea debido a ensuciamiento de la membrana, puesto que la disolución de alimento es agua. Se observa también que la densidad de flujo de permeado es



algo mayor en el caso de utilizar la membrana tipo “AIM” que en el caso de utilizar la “HTI CTA NW”.

La Figura III-32 muestra la evolución temporal de las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre para ambas membranas.



**Figura III-32. Evolución conductividades disoluciones de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: salmuera.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$ cm/s).**

A la vista de la Figura III-32 la evolución de las conductividades tanto de arrastre como de alimento es muy similar, si bien la conductividad de la disolución de alimento es ligeramente mayor en el caso de la membrana tipo “AIM”, lo cual indica un mayor paso inverso de sales (puesto que el alimento inicial es agua desionizada).

En la Tabla III-8 se resumen los datos relativos a la composición de iones de las disoluciones de arrastre y de alimento de los ensayos DES1 y DES3, tanto al principio como al final del mismo.

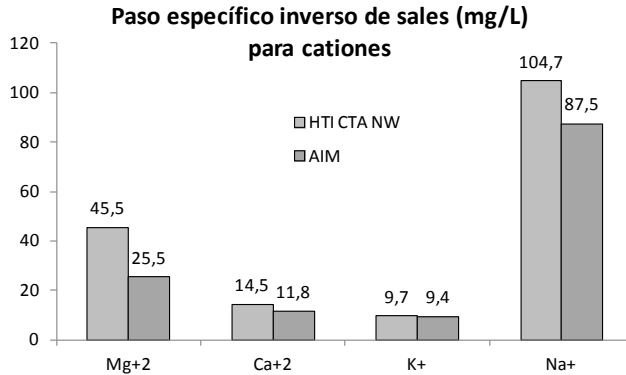
**Tabla III-8. Composición iónica disoluciones ensayos DES1 y DES3. Membranas “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: agua desionizada. Disolución de arrastre: salmuera.**

concentración (mg/L)	Común		DES1 (“HTI CTA NW”)		DES3 (“AIM”)	
	Disolución arrastre inicial	Disolución alimento inicial	Disolución arrastre final	Disolución alimento final	Disolución arrastre final	Disolución alimento final
Cationes:						
Mg <sup>+2</sup>	2650	0	2290	18.8	1890	10.8
Ca <sup>+2</sup>	2450	0	1550	6	1350	5
K <sup>+</sup>	740	0	400	4	320	4
Na <sup>+</sup>	23000	0	12100	43.3	10900	37.1
Aniones:						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5750	0	3300	2	2850	2
Cl <sup>-</sup>	45200	0	27900	120	24900	113

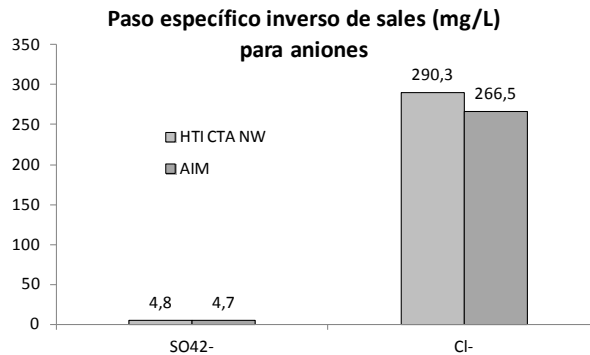
A la vista de la Tabla III-8 se observa que en ambos ensayos la concentración de iones del alimento final es muy similar, a excepción del magnesio, que es mayor en el ensayo DES1 (membrana “HTI CTA NW”). En el ensayo DES3 (membrana “AIM”) hay ligeramente menor concentración de cationes, lo cual probablemente es debido al hecho de que la membrana tipo “AIM” está formada por aquaporines que poseen carga eléctrica positiva en su interior, lo que resulta en una repulsión electrostática de los cationes y en un rechazo mayor.

Por otra parte, la composición de iones de la disolución de arrastre final de ambos ensayos es similar, si bien la concentración de iones es ligeramente mayor en el ensayo DES1, debido, en el caso de los cationes, probablemente al mismo motivo que se ha explicado en el párrafo anterior, es decir, a una repulsión electrostática que conlleva menor paso de cationes.

En la Figura III-33 y la Figura III-34 se muestra el paso inverso específico de sales (PIES) correspondientes a los ensayos DES1 y DES3, para cationes y aniones respectivamente. Dicho paso se ha podido calcular en virtud de que la disolución de alimento es agua desionizada en ambos casos



**Figura III-33. Comparación entre los pasos específicos de sales (PIES) de los ensayos DES1 (membrana “HTI CTA NW”) y DES3 (membrana “AIM”) para varios cationes. Disolución de alimento: agua osmotizada. Disolución de arrastre: salmuera.**



**Figura III-34. Comparación entre los pasos específicos de sales (PIES) de los ensayos DES1 (membrana “HTI CTA NW”) y DES3 (membrana “AIM”) para varios aniones. Disolución de alimento: agua osmotizada. Disolución de arrastre: salmuera.**

En la Figura III-33 y la Figura III-34 se observa que el paso inverso de los iones monovalentes es mucho mayor que el de los divalentes, para ambas membranas, a excepción del potasio. También se observa que el paso inverso especifi-

co de cloruros es mayor que el de iones sodio. Este hecho tal vez sea debido a que el radio atómico del cloro es menor que el del sodio ( $0.97\text{\AA}$  y  $2.23\text{\AA}$ , respectivamente), por lo que le sería más fácil atravesar la membrana debido a su menor tamaño.

### III.3.2. Comparación de los ensayos DES2 y DES4 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (salmuera y escurrido de centrífuga) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM)

En este apartado se comparan los ensayos de larga duración DES2 y DES4 realizados con la misma disolución de arrastre y de alimento (salmuera y escurrido de centrífuga respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA NW y AIM respectivamente).

La Figura III-35 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) para ambas membranas.

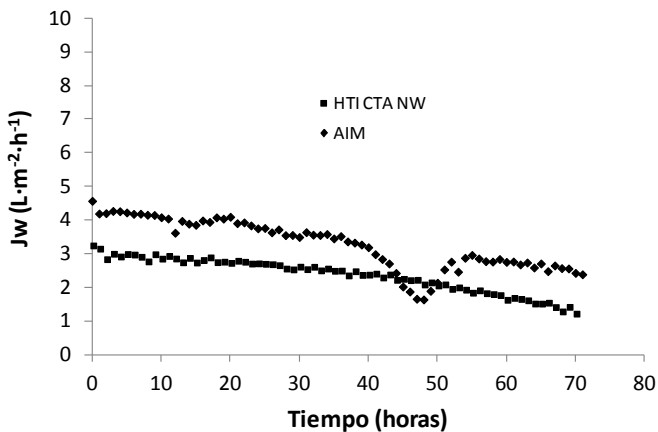


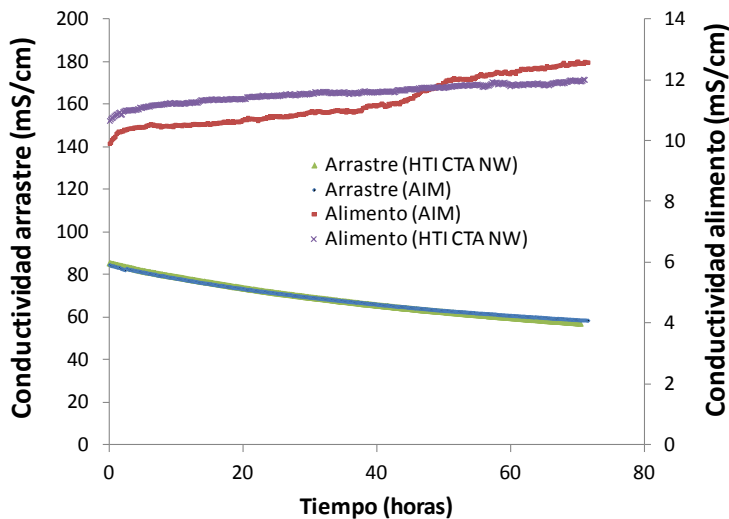
Figura III-35. Evolución densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: escurrido centrífuga. Disolución arrastre: salmuera.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$ cm/s).

En la Figura III-35 se observa que las densidades de flujo de permeado son menores que las que pueden observarse en la Figura III-31, esto es debido a que en los ensayos del presente apartado la disolución de alimento es escurrido de centrífuga y por tanto existe ensuciamiento de la cara activa de la membrana, lo cual reduce la densidad de flujo de permeado.

También se observa que la curva de densidad de flujo de permeado de la membrana tipo “AIM” experimenta un descenso alrededor de las 40 horas de funcionamiento y que posteriormente se recupera la misma tendencia de decrecimiento que se tenía antes de dicho descenso, como si dicho descenso nunca hubiera tenido lugar. Este fenómeno puede deberse a un taponamiento temporal de la superficie de la cara activa de la membrana debida a acumulación de suciedad sobre la misma y que posteriormente se desprende de la membrana de forma espontánea, tal vez arrastrada por la corriente por efectos puramente hidrodinámicos.

Por otra parte, en el gráfico anterior puede observarse que en el caso de la membrana HTI CTA NW, pese a que la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) experimenta un descenso, como era de esperar, la curvatura de la curva es la inversa a la observada en otros ensayos similares.

La Figura III-36 muestra la evolución temporal de las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre para ambas membranas.



**Figura III-36. Evolución conductividades disoluciones de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo. Membranas: “HTI CTA NW” y “AIM”. Disolución alimento: escurrido centrífuga. Disolución arrastre: salmuera.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$ cm/s).**

En la Figura III-36 se observa que la evolución de las conductividades de alimento y de arrastre es similar para ambas membranas.

Por otra parte, el aumento brusco que se observa en la conductividad de la disolución de alimento en el ensayo DES4 (membrana “AIM”) alrededor de las 50 horas de ensayo debe estar relacionado con el descenso (alrededor de las 40 horas) y posterior recuperación de la densidad de flujo de permeado en dicho ensayo. La explicación puede ser que el descenso de la densidad de flujo de permeado se deba a la formación de algún precipitado inorgánico sobre la membrana, que más tarde se desprende de la membrana, redisolviéndose, por lo que aumenta más bruscamente la conductividad del alimento.

**Tabla III-9. Composición iónica disoluciones de arrastre ensayos DES2 y DES4. Membranas “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido de centrifuga. Disolución de arrastre: salmuera.**

	Común	DES2 (“HTI CTA NW”)	DES4 (“AIM”)
concentración (mg/L)	<b>Disolución arrastre inicial</b>	<b>Disolución arrastre final</b>	<b>Disolución arrastre final</b>
Cationes:			
Mg <sup>+2</sup>	2650	1860	2750
Ca <sup>+2</sup>	2450	1650	1700
K <sup>+</sup>	740	380	400
Na <sup>+</sup>	23000	13000	13100
Aniones:			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5750	3350	3150
Cl <sup>-</sup>	45200	27000	26400

A la vista de la Tabla III-9 se observa que las concentraciones de las disoluciones de arrastre finales de iones en ambos ensayos son muy similares, a excep-

ción del magnesio que experimenta un descenso mayor en el caso del ensayo DES2 (membrana “HTI CTA NW”).

**Tabla III-10. Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos DES2 y DES4. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido centrífuga. Disolución de arrastre: salmuera.**

concentración (mg/L)	DES2 (“HTI CTA NW”)		DES4 (“AIM”)	
	Disolución alimento inicial	Disolución alimento final	Disolución alimento inicial	Disolución alimento final
Cationes:				
Mg <sup>+2</sup>	117	133	238	251
Ca <sup>+2</sup>	180	205	200	220
K <sup>+</sup>	370	480	360	530
Na <sup>+</sup>	563	795	390	834
Aniones:				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120	170	45	110
Cl <sup>-</sup>	1640	2260	1560	2380

En ambos casos se observa un aumento moderado en la concentración final de las disoluciones de alimento, excepto en el caso del ión sodio y el cloruro, que experimentan una concentración mayor (se concentra aproximadamente el doble). Por otra parte, el aumento de la concentración de sulfato es mayor en el ensayo DES4 que en el ensayo DES2.

### III.3.3. Comparación de los ensayos RSA1 y RSA5 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (RSA y agua desionizada) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM respectivamente)

En el presente apartado se presentan los resultados comparativos entre los ensayos RSA1 y RSA5, realizados con la misma disolución de arrastre y de alimento (RSA y agua desionizada, respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA NW y AIM, respectivamente).

En la Figura III-37 se muestra la densidad de flujo de permeado a lo largo del tiempo para los ensayos mencionados.

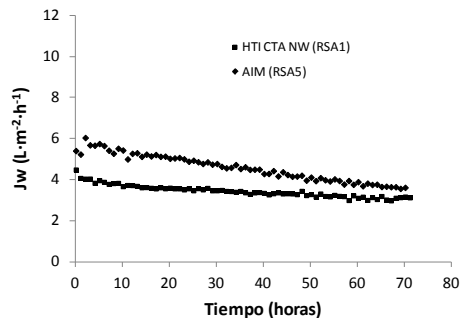


Figura III-37. Evolución densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA1) y AIM (RSA5). Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: RSA.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$ cm/s).

La Figura III-38 muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y alimento frente al tiempo para los ensayos RSA1 y RSA5.

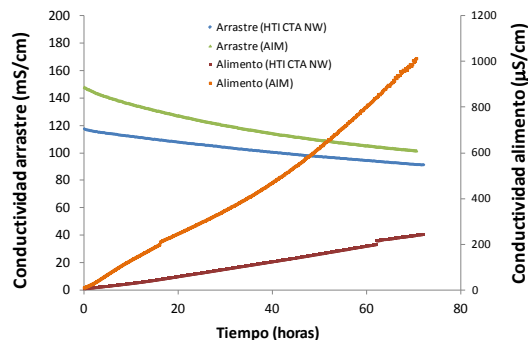


Figura III-38. Evolución de la conductividad de las disoluciones de arrastre y alimento a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA1) y AIM (RSA5). Disolución alimento: agua desionizada. Disolución arrastre: RSA.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$ cm/s).



A la vista de la Figura III-38 se observa que la conductividad de arrastre inicial de ambos ensayos es diferente. Esto se debe a que son muestras diferentes tomadas de un proceso industrial real.

En la Figura III-38 también se observa cómo en el caso del ensayo RSA1 (membrana “HTI CTA NW”) la conductividad de la disolución de alimento aumenta en menor medida que en el ensayo RSA5 (membrana AIM).

La Tabla III-11 muestra una analítica de los iones más representativos de las disoluciones de arrastre de los ensayos RSA1 y RSA3.

**Tabla III-11. Composición iónica disoluciones de arrastre de los ensayos RSA1 y RSA5. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: agua desionizada. Disolución de arrastre: RSA.**

concentración (mg/L)	RSA1 (“HTI CTA NW”)		RSA5 (“AIM”)	
	Disolución arrastre inicial	Disolución arrastre final	Disolución arrastre inicial	Disolución arrastre final
Cationes:				
Mg <sup>+2</sup>	-	-	-	-
Ca <sup>+2</sup>	-	-	-	-
K <sup>+</sup>	-	-	-	-
Na <sup>+</sup>	5712	4194	1445	1122
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	17475	11819	32907	18241
Aniones:				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120000	86000	165000	87000
Cl <sup>-</sup>	0	0	140	120

Nota: (-) indica no realizado

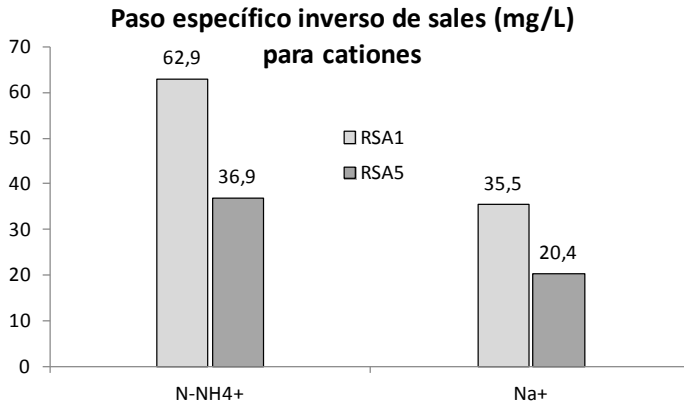
La Tabla III-12 muestra una analítica de los iones más representativos de las disoluciones de alimento de los ensayos RSA1 y RSA3.

**Tabla III-12. Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos RSA1 y RSA5. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: agua desionizada. Disolución de arrastre: RSA.**

	Común	RSA1 (“HTI CTA NW”)	RSA5 (“AIM”)
concentración (mg/L)	<b>Disolución alimento inicial</b>	<b>Disolución ali- mento final</b>	<b>Disolución alimento final</b>
Cationes:			
Mg <sup>+2</sup>	-	-	-
Ca <sup>+2</sup>	-	-	-
K <sup>+</sup>	-	-	-
Na <sup>+</sup>	0	12	11.1
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	621	20
Aniones:			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	84	300
Cl <sup>-</sup>	0	0	4

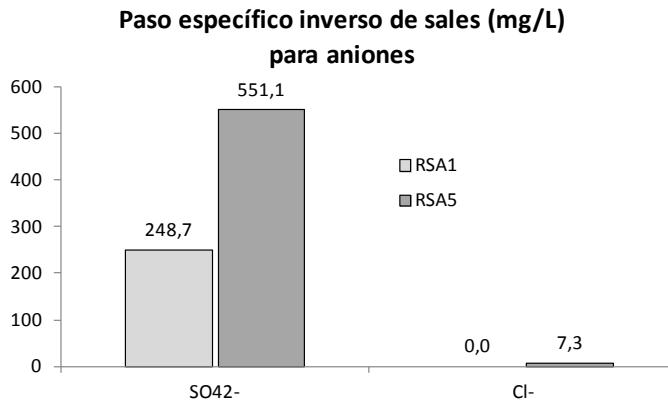
A la vista de la Tabla III-12 se observa una gran diferencia en el paso inverso de sales de las membranas “HTI CTA NW” (ensayo RS1) y “AIM” (ensayo RS5). El nitrógeno amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ha atravesado la membrana en mucha mayor medida en la membrana “HTI CTA NW” que en la “AIM”, lo que puede deberse a que la membrana “AIM” posee aquaporines con carga eléctrica positiva en su interior y por tanto repele los iones N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Esta causa explicaría igualmente el hecho de que los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> han atravesado la membrana “AIM” en mayor medida que la “HTI CTA NW” precisamente por la atracción electrostática.

A continuación se muestra en la Figura III-39 y Figura III-40 el paso inverso específico de sales (PIES) de los iones más representativos de la disolución de arrastre, para cationes y aniones respectivamente.



**Figura III-39.** Paso inverso específico de sales (PIES) para cationes para los ensayos RSA1 y RSA5. Membranas: HTI CTA NW y AIM respectivamente.

En la Figura III-39 se puede observar que el paso inverso específico de sales para el catión amonio ( $N-NH_4^+$ ) es menor para la membrana tipo “AIM” (ensayo RSA5) que para la membrana tipo “HTI CTA NW” (ensayo RSA1). Este hecho puede ser debido a que la cara activa de la membrana tipo “AIM” está constituida por canales de aquaporines los cuales poseen carga eléctrica positiva en su interior. Por tanto, existe un efecto de repulsión electrostática que hace que el paso inverso del amonio (cargado positivamente) sea menor. Lo mismo ocurre para el catión sodio.



**Figura III-40.** Paso inverso específico de sales (PIES) para aniones para los ensayos RSA1 y RSA5. Membranas: HTI CTA NW y AIM respectivamente.

En la Figura III-40 se observa que el paso inverso específico de sales para el sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) es menor en el caso de la membrana tipo “HTI CTA NW” (ensayo RSA1) que en el de la membrana tipo “AIM” (ensayo RSA5). Esto puede ser debido, de nuevo, a que la cara activa de la membrana tipo “AIM” está constituida por aquaporines que son como canales con carga positiva en su interior. Por tanto, el sulfato (con carga eléctrica negativa) es atraído por los aquaporines, permeando a continuación a través de la membrana hacia el lado del alimento.

Por otra parte, el paso inverso de sales para el  $\text{N-NH}_4^+$  es muy pequeño en comparación con el de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ello puede ser debido a que a diferencia del ion sulfato, el rechazo de la membrana al ion amonio es considerablemente menor, por lo que este ion atraviesa la membrana en ambos sentidos durante el ensayo.

### III.3.4. Comparación de los ensayos RSA2 y RSA4 de larga duración realizados con la misma disolución de arrastre y alimento (RSA y escurrido de centrífuga respectivamente) pero diferente membrana (HTI CTA NW y AIM respectivamente)

En el presente apartado se presentan los resultados comparativos entre los ensayos RSA2 y RSA4, realizados con la misma disolución de arrastre y de alimento (RSA y escurrido de centrífuga, respectivamente) y diferente membrana (HTI CTA NW y AIM, respectivamente).

En la Figura III-41 se muestra la densidad de flujo de permeado a lo largo del tiempo para los ensayos mencionados.

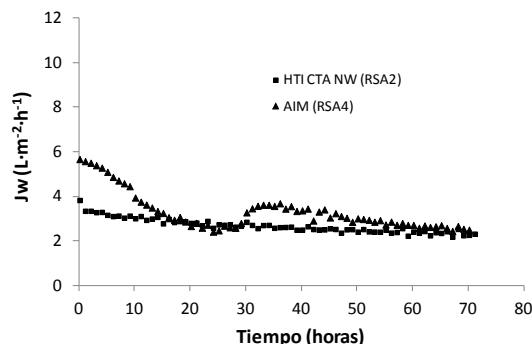
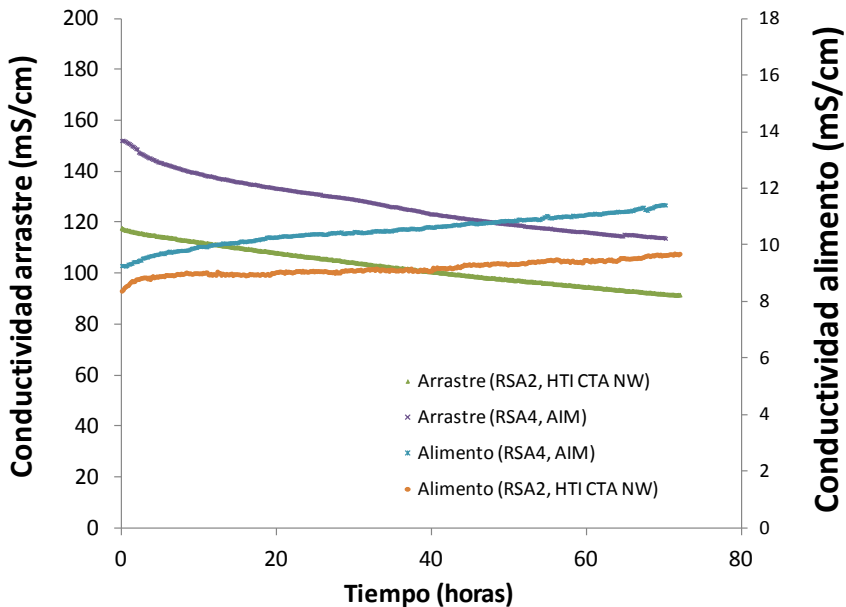


Figura III-41. Evolución densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA2) y AIM (RSA4). Disolución alimento: escurrido de centrífuga. Disolución arrastre: RSA.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-41 se observa una tendencia de la densidad de flujo de permeado atípica para el ensayo RSA4 (con la membrana “AIM” y escurrido de centrífuga como disolución de arrastre), pues no experimenta un decrecimiento continuo. Esto puede ser debido a una precipitación de fosfato cálcico durante el ensayo y posterior desprendimiento del mismo de la superficie de la membrana.

La Figura III-42 muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento frente al tiempo para los ensayos RSA2 y RSA4.



**Figura III-42. Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento a lo largo del tiempo. Membranas: HTI CTA NW (RSA2) y AIM (RSA4). Disolución alimento: escurrido centrífuga. Disolución arrastre: RSA.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).**

En la Figura III-42 se observa que las conductividades de las disoluciones de arrastre iniciales son diferentes en ambos ensayos. Este hecho se debe a que son muestras diferentes tomadas de un proceso industrial real.

Por otra parte, la conductividad del alimento es mayor en el caso del ensayo RSA4 porque es mayor la de la disolución de arrastre, siendo entonces mayor el paso inverso de sales.

La Tabla III-13 muestra una analítica de la disolución de alimento (escurrido de centrífuga) de los ensayos RSA2 y RSA4, antes y al finalizar el ensayo.

**Tabla III-13. Ensayo RSA2. Analítica disolución de alimento (escurrido de centrífuga)**

Parámetro	Unidades	RSA2		RSA4	
		Inicio ensayo	Final ensayo	Inicio ensayo	Final ensayo
Sólidos totales	mg/L	3384	4402	3160	4082
Sólidos totales volátiles	mg/L	1012	1242	832	1264
DQO	mg/L	1060	2110	1420	1810
Nitrógeno total	mg/L	790	972	1086	1424
Fósforo P-PO4	mg/L	5.4	3.6	7	5
pH		8.21	8.41	8.08	8,6

En la Tabla III-13 se observa un moderado incremento del pH de la disolución de alimento (escurrido de centrífuga) en ambos ensayos. Este fenómeno ya fue observado por Ansari et al. [6] quienes observaron un incremento de 8.0 hasta 8.7 durante su ensayo, también con escurrido de centrífuga. Ansari et al. atribuyeron la causa a la difusión de protones desde la disolución de alimento hacia la disolución de arrastre, debida a que se ha de mantener la electroneutralidad a ambos lados de la membrana [7].

La Tabla III-14 muestra la composición de los principales iones de las disoluciones de arrastre de los ensayos RSA2 y RSA4.

**Tabla III-14. Composición iónica disoluciones de arrastre de los ensayos RSA2 y RSA4. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido centrífuga. Disolución de arrastre: RSA.**

concentración (mg/L)	RSA2 (“HTI CTA NW”)		RSA4 (“AIM”)	
	Disolución arrastre inicial	Disolución arrastre final	Disolución arrastre inicial	Disolución arrastre final
Cationes:				
Mg <sup>+2</sup>	-	-	-	-
Ca <sup>+2</sup>	500	400	-	-
K <sup>+</sup>	-	-	-	-
Na <sup>+</sup>	6186	4749	1492	1242
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	19056	12311	33284	21139
Aniones:				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	153000	93500	172000	165000
Cl <sup>-</sup>	0	65	550	220

Nota: (-) indica no realizado

La Tabla III-15 muestra la composición de los principales iones de las disoluciones de alimento de los ensayos RSA2 y RSA4.

**Tabla III-15. Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos RSA2 y RSA4. Membrana “HTI CTA NW” y “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido centrifuga. Disolución de arrastre: RSA.**

	RSA2 (“HTI CTA NW”)		RSA4 (“AIM”)	
concentración (mg/L)	Disolución alimento inicial	Disolución alimento final	Disolución alimento inicial	Disolución alimento final
Cationes:				
Mg <sup>+2</sup>	166	197	92.5	125.5
Ca <sup>+2</sup>	360	260	130	145
K <sup>+</sup>	435	545	260	390
Na <sup>+</sup>	454	538	393	491
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	824	1172	977	1356
Aniones:				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	110	215	110	320
Cl <sup>-</sup>	1260	1620	1390	1730

En la Tabla III-16 se muestra un balance de materia efectuado para el nitrógeno y el fósforo (inicial y final) que contiene la disolución de alimento de los ensayos RSA2 y RSA4.

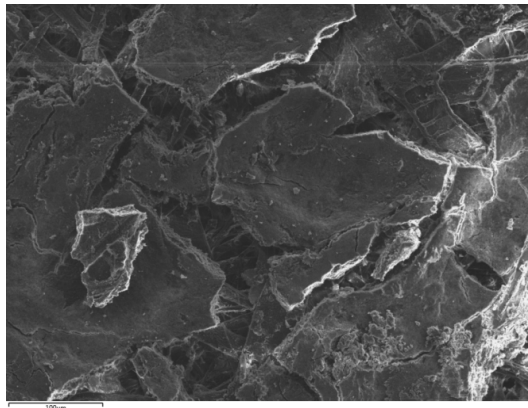


**Tabla III-16. Balance de materia para el fósforo y el nitrógeno en la disolución de alimento (escurrido de centrifuga) de los ensayos RSA2 y RSA4 al inicio y al final del ensayo.**

		Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Diferencia (%)
RSA2	Nitrógeno	2765	2637	-4,63%
	Fósforo	18,9	9,8	-48,32%
RSA4	Nitrógeno	4344	4158	-4,28%
	Fósforo	28	14,6	-47,86%

En la Tabla III-16 se observa que en el alimento final de los ensayos RSA2 y RSA4 el fósforo sale de la disolución de alimento. Este fósforo o bien ha precipitado sobre la membrana o bien ha pasado a través de la misma en sentido directo (desde la disolución de alimento hacia la de arrastre) lo cual presumiblemente no ocurrió pues la membrana posee un elevado rechazo y además el ión fosfato posee un radio hidratado relativamente alto lo que dificulta aún más su paso a través de la membrana. Por tanto, se puede afirmar que ha tenido lugar la precipitación del fósforo.

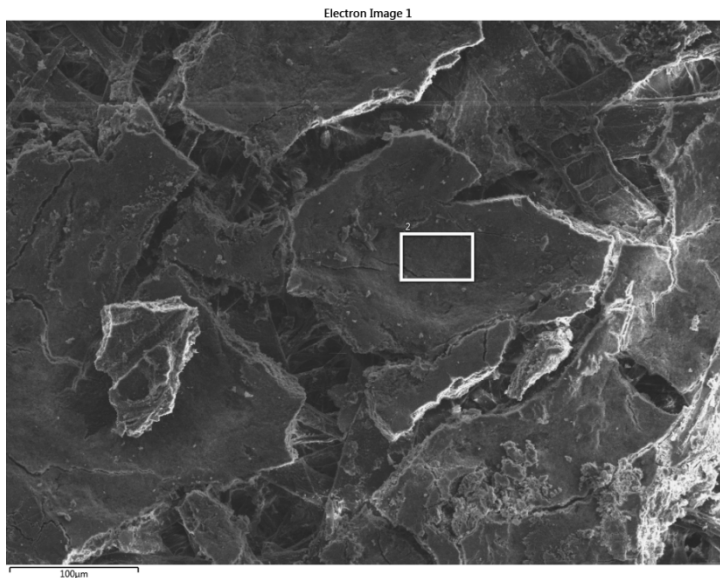
En este sentido, las micrografías de FESEM (ver Figura III-43) muestran claramente precipitados sobre la superficie de la cara activa de la membrana.



**Figura III-43. Imagen FESEM de la cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).**

A la vista de la Figura III-43, se observan claramente depósitos de tipo cristalino (inorgánico) sobre la superficie de la cara activa de la membrana. Por tanto, se procedió a realizar un análisis de dispersión de rayos X (EDX) de la misma para determinar la composición de dichos depósitos. En concreto, se analizaron tres áreas diferentes.

En la Figura III-44 se muestra una imagen FESEM en la que se concreta la primera de las 3 áreas en particular (ver recuadro blanco) analizada posteriormente mediante EDX.



**Figura III-44. Imagen FESEM en la que se muestra la primera área en particular analizada (rectángulo blanco) mediante EDX. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).**

En la Figura III-45 se muestra el espectro EDX de la primera área concreta seleccionada en la Figura III-44 .

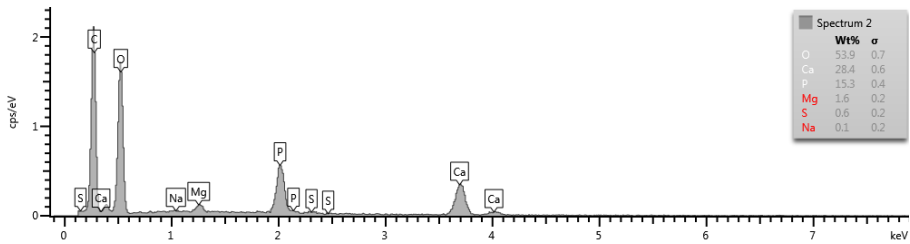


Figura III-45. Espectro EDX del área seleccionada en la Figura III-44. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).

En la Figura III-46 se muestra una imagen FESEM en la que se concreta la segunda área particular (ver recuadro blanco) analizada posteriormente mediante EDX.

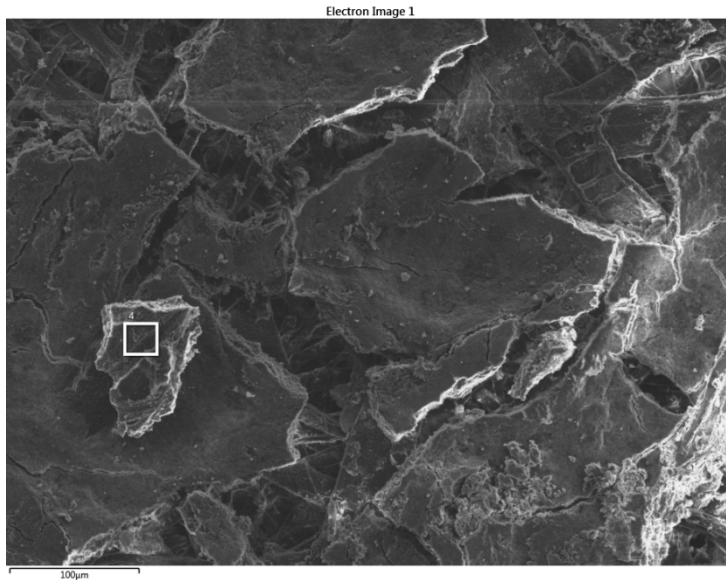
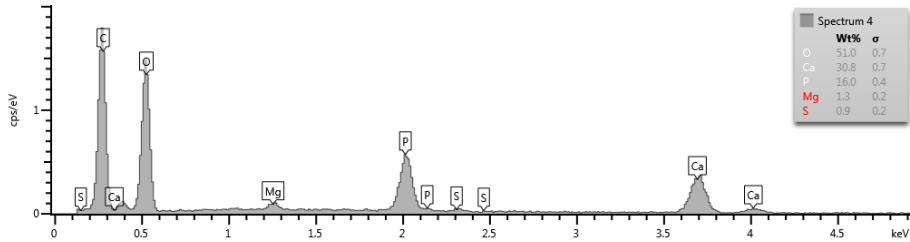


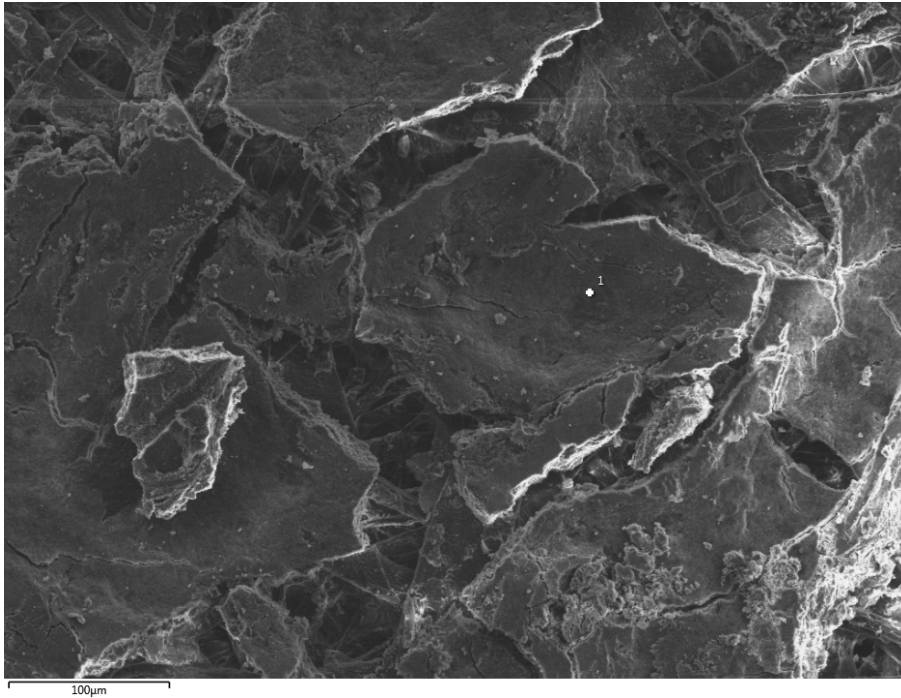
Figura III-46. Imagen FESEM en la que se muestra la segunda área en particular analizada (rectángulo blanco) mediante EDX. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).

En la Figura III-47 se muestra el espectro EDX del área concreta seleccionada en la Figura III-46.



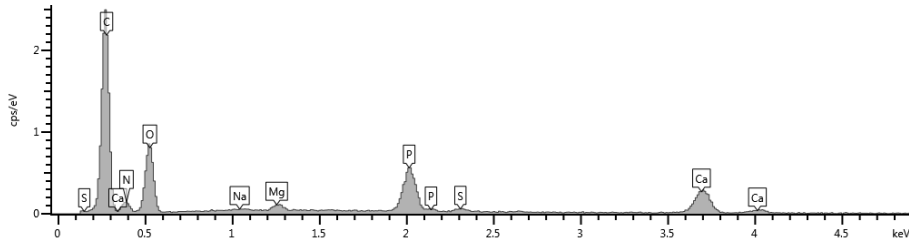
**Figura III-47.** Espectro EDX del área seleccionada en la **Figura III-46**. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).

En la **Figura III-48** se muestra una imagen FESEM en la que se concreta la tercera área particular (ver punto blanco) analizada posteriormente mediante EDX.



**Figura III-48.** Imagen FESEM en la que se muestra la tercera área en particular analizada (punto blanco) mediante EDX. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).

En la Figura III-49 se muestra el espectro EDX del área concreta seleccionada en la Figura III-48.



**Figura III-49.** Espectro EDX del área seleccionada en la **Figura III-48**. Cara activa de la membrana tipo “Aquaporin Inside” utilizada en el ensayo RSA6 (membrana: “AIM”, disolución de arrastre: RSA, disolución de alimento: escurrido de centrifuga).

A la vista de los espectros de dispersión de rayos X (EDX) anteriores (Figura III-45, Figura III-47 y Figura III-49), se observa la presencia de calcio, magnesio, fósforo, nitrógeno, oxígeno y azufre. Es posible inferir la presencia de precipitados de compuestos (sales) inorgánicos, posiblemente fosfatos de calcio “ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ” y de magnesio “ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ”, sulfato de calcio “ $\text{CaSO}_4$ ” e incluso estruvita “ $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ”.

Holloway et al. [2] también estudiaron la concentración de escurrido de centrifuga, aunque utilizando cloruro sódico como disolución de arrastre. Estos autores no informan de presencia de precipitados de ningún tipo.

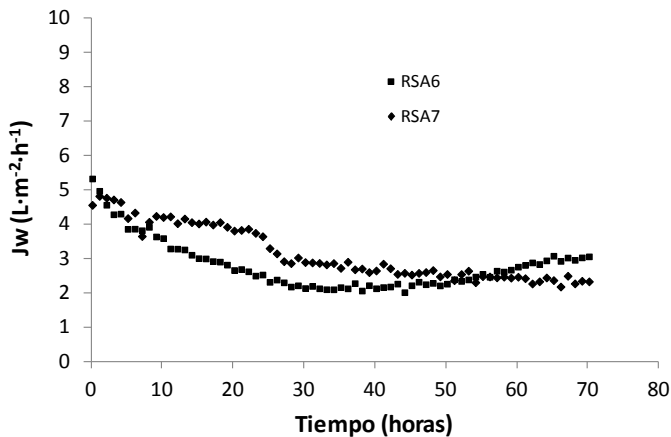
Sin embargo, Luján-Facundo et al. [8], trabando con un biorreactor osmótico de membranas sí informaron de precipitación de sulfatos, principalmente sulfato cálcico. Por otra parte, Kim et al. [9], quienes también trabajaron con un biorreactor osmótico de membranas (en este caso anaeróbico), informaron de la precipitación de fosfato de magnesio y estruvita.

### **III.3.5. Comparación de los ensayos RSA6 y RSA7 de larga duración realizados con la misma membrana (AIM), disolución de arrastre (RSA) pero diferente disolución de alimento (escurrido de centrifuga y escurrido de centrifuga acidificada respectivamente).**

El ensayo RSA7 fue realizado con una membrana del tipo Aquaporin Inside (AIM), escurrido centrifuga acidificado (pH ~7 vs pH ~8) como disolución de alimento y sulfato amónico como disolución de arrastre. Cabe notar que este ensayo se diferencia del ensayo RSA6 en el hecho de que la disolución de ali-

mento se acidificó intencionalmente con el fin de evaluar si el cambio de pH impedía la precipitación de sales.

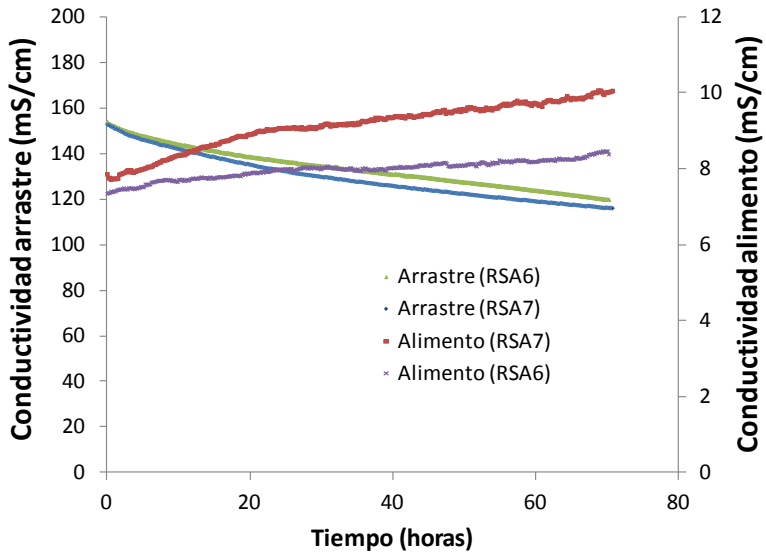
La Figura III-50 muestra la evolución temporal de las densidades de flujo de permeado ( $J_w$ ) de ambos ensayos.



**Figura III-50.** Evolución de las densidades de flujo de permeado ( $J_w$ ) a lo largo del tiempo para los ensayos RSA6 y RSA7. Membrana: AIM. Disoluciones de alimento: escurrido centrífuga y escurrido centrífuga acidificado (pH 7.3) respectivamente. Disolución arrastre: RSA.  $Q=30$  L/h.

Se observa que al acidificar el alimento (escurrido de centrífuga) desaparece el comportamiento típico de los otros ensayos realizados con la membrana "AIM" y escurrido de centrífuga, en donde la densidad de flujo de permeado descende para luego recuperar valores similares a los de los momentos anteriores al descenso. Sin embargo, se observa un cambio de pendiente en la bajada del flux tras 24 horas de ensayo que parece indicar una cierta precipitación de sales, si bien en menor medida que en el ensayo RSA6.

La Figura III-51 muestra la evolución temporal de las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre. Se observa que la conductividad inicial es algo mayor en RSA7 ya que al bajar el pH se añade ácido que hace que la conductividad de partida sea algo mayor. Durante el ensayo la precipitación de sales es menor, por lo que la diferencia de conductividad aumenta respecto al ensayo RSA6, ya que en éste al precipitar las sales aumenta menos la conductividad.



**Figura III-51.** Evolución conductividades disoluciones de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo para los ensayos RSA6 y RSA7. Membrana: Aquaporin Inside. Disolución alimento: escurrido centrífuga acidificado (pH 7.3). Disolución arrastre: RSA. Q=30 L/h.

La Tabla III-17 muestra la composición iónica de las disoluciones de arrastre de los ensayos RSA6 y RSA7.

**Tabla III-17. Composición iónica disoluciones de arrastre ensayos RSA6 y RSA7 (acidificado). Membrana “AIM” respectivamente. Disolución de alimento: escurrido de centrifuga. Disolución de arrastre: RSA.**

	<b>Común</b>	<b>RSA6</b>	<b>RSA7 (acidificado)</b>
concentración (mg/L)	<b>Disolución arrastre inicial</b>	<b>Disolución arrastre final</b>	<b>Disolución arrastre final</b>
<b>Cationes:</b>			
Mg <sup>+2</sup>	-	-	-
Ca <sup>+2</sup>	-	-	-
K <sup>+</sup>	-	-	-
Na <sup>+</sup>	1492	1111	1116
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	33284	20966	21617
<b>Aniones:</b>			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	172000	101000	103500
Cl <sup>-</sup>	550	80	80

La Tabla III-18 muestra la composición iónica de las disoluciones de alimento de los ensayos RSA6 y RSA7.



**Tabla III-18. Composición iónica disoluciones de alimento de los ensayos RSA6 y RSA7 (acidificado). Membrana “AIM”. Disolución de alimento: escurrido centrifuga. Disolución de arrastre: RSA.**

	RSA6		RSA7 (acidificado)	
concentración (mg/L)	Disolución alimento inicial	Disolución alimento final	Disolución alimento inicial	Disolución alimento final
Cationes:				
Mg <sup>+2</sup>	81	105	109	229
Ca <sup>+2</sup>	180	120	395	430
K <sup>+</sup>	222	290	190	270
Na <sup>+</sup>	253	288	265	346
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	655	1055	739	1010
Aniones:				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	60	320	50	245
Cl <sup>-</sup>	900	1340	1980	2480

La Tabla III-19 muestra una analítica de la disolución de alimento de los ensayos RSA6 y RSA7 tomada al inicio y al final del ensayo.

**Tabla III-19. Ensayos RSA6 y RSA7. Analítica disolución de alimento (escurrido de centrifuga)**

Parámetro	Unidades	RSA6		RSA7	
		Inicio ensayo	Final ensayo	Inicio ensayo	Final ensayo
Sólidos totales	mg/L	2522	2600	2854	4610
Sólidos totales volátiles	mg/L	514	896	952	2204
DQO (soluble)	mg/L	840	1070	740	690
Nitrógeno total (soluble)	mg/L	756	994	754	1000
Fósforo P-PO <sub>4</sub> (soluble)	mg/L	7	5	23.2	6.2
pH		8.3	8.4	7.4	8.2

En la Tabla III-19 se observa que el valor inicial de fósforo de la disolución de alimento del ensayo RSA7 (acidificado) es notablemente mayor que el del ensayo RSA6. Esta diferencia puede deberse a que al bajar el pH, durante la acidificación de la muestra de escurrido de centrifuga en el ensayo RSA7, ha podido redisolverse algún precipitado (fosfato) por lo que ha aumentado la concentración de fósforo en disolución. Además, se observa que el valor final de fósforo en el alimento final del ensayo RSA7 es comparable al del ensayo RSA6 (y mucho más bajo que el alimento inicial del ensayo RSA7), esto puede ser debido a que, al aumentar el pH durante el ensayo RSA7, parte de este fósforo ha vuelto a precipitar en el depósito.

En la Tabla III-20 se muestra un balance de materia de nitrógeno y fósforo para los ensayos RSA6 y RSA7.

**Tabla III-20. Balance de materia para nitrógeno y fósforo ensayos RSA6 y RSA7**

		Masa inicial	Masa final	Diferencia (%)
RSA6	Nitrógeno	3024	3131	3,54%
	Fósforo	28	15,75	-43,75%
RSA7	Nitrógeno	3016	3050	1,13%
	Fósforo	92,8	18,9	-79,62%

A la vista de la Tabla III-20 se observa que desaparece una cantidad considerable de fósforo en el balance de masa. Este hecho puede deberse a la precipitación de fosfatos tal y como se ha comentado en el apartado III.3.4., en este caso también en el depósito de la disolución de alimento.

### **III.3.6. Comparación de los ensayos DES1 y RSA1 de larga duración realizados con la misma membrana (HTI CTA NW), misma disolución de alimento (agua desionizada) y diferente disolución de arrastre (salmuera y RSA respectivamente)**

Ambos ensayos comparten la misma membrana (HTI CTA NW) y la misma disolución de alimento (agua desionizada). Se diferencian en la disolución de arrastre utilizada, salmuera de rechazo de proceso de ósmosis inversa y residuo con sulfato de amonio en los ensayos DES1 y RSA1 respectivamente.

En la Figura III-52 se compara la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado de los ensayos DES1 y RSA1.

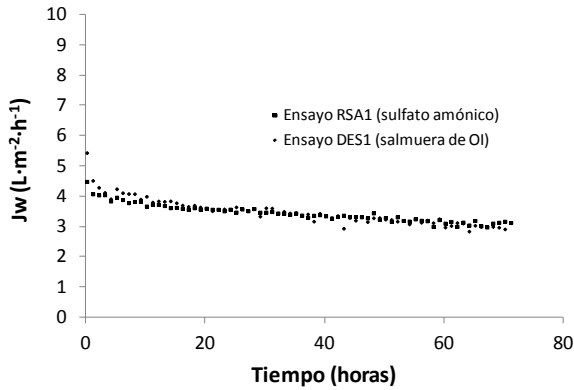


Figura III-52. Evolución densidad de flujo de permeado (Jw) a lo largo del tiempo de los ensayos DES1 y RSA1. Membrana HTI CTA NW. Disolución de alimento: agua desionizada. Disoluciones de alimento: salmuera vs sulfato amónico (DES1 y RSA1 respectivamente). Q=30 L/h.

A la vista de la Figura III-52 se observa que la densidad de flujo de permeado es muy similar en ambos casos, es decir, utilizando salmuera y utilizando RSA como disolución de arrastre.

En la Figura III-53 se muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre de los ensayos DES1 y RSA1.

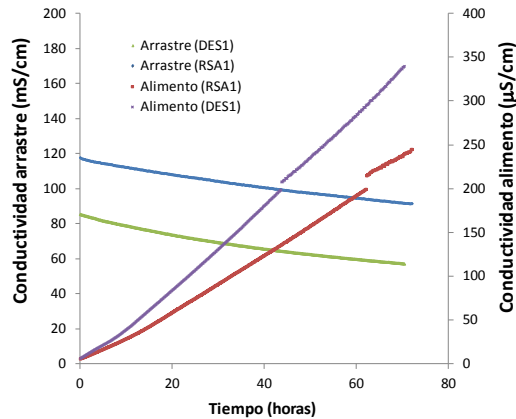


Figura III-53. Evolución conductividades de alimento y de arrastre a lo largo del tiempo de los ensayos DES1 y RSA1. Membrana HTI CTA NW. Disolución de alimento: agua desionizada. Disoluciones de alimento: salmuera vs sulfato amónico (DES1 y RSA1 respectivamente). Q=30 L/h.

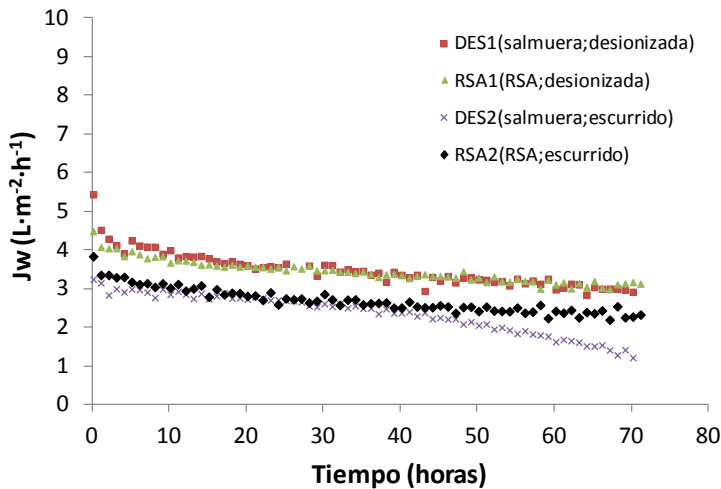
A la vista de la Figura III-53, se observa que las conductividades de ambas disoluciones de arrastre (salmuera y RAS) son bastante diferentes entre sí. A pesar de ello, las densidades de flujo de permeado que se muestran en la Figura III-52 son muy similares.

Este hecho tiene una explicación razonable. Las sales disueltas en la salmuera y en RAS son diferentes (cloruro sódico y sulfato amónico respectivamente). Cada una de ellas posee una conductividad específica también diferente ( $126.4$  y  $233 \text{ S}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{equivalente}^{-1}$ , respectivamente [10]). Por tanto, aunque las conductividades de las disoluciones de arrastre sean diferentes ( $85.5$  y  $117.8 \text{ mS/cm}$ ), las concentraciones de ambas sales son similares en orden de magnitud. Y dado que las presiones osmóticas de ambas sales para la misma concentración son también similares (ejemplo:  $97$  y  $92.1$  [11] atm respectivamente para una concentración de  $2$  molar), era de esperar que la densidad de flujo de permeado también sea similar.

### **III.3.7. Comparación ensayos de larga duración utilizando la misma membrana (HTI CTA NW) y diferentes disoluciones de alimento y de arrastre (DES1, RSA1, DES2 y RSA2)**

En este apartado se compara la densidad de flujo de permeado de cuatro ensayos realizados con la misma membrana (HTI CTA NW) y diferentes disoluciones de alimento y de arrastre. Se trata de los ensayos DES1 y RSA1 que comparten misma disolución de alimento (agua desionizada) y de los ensayos DES2 y RSA2 que comparten misma disolución de alimento (escurrido de centrifuga). Por otra parte, los ensayos DES1 y DES2 comparten la misma disolución de arrastre (salmuera) y los ensayos RSA1 y RSA2 comparten la misma disolución de arrastre (RSA).

En la Figura III-54 se muestra la densidad de flujo de permeado de los cuatro ensayos.



**Figura III-54. Evolución de la densidad de flujo de permeado para los cuatro ensayos comparados (DES1, DES2, RSA1 y RSA2). Membrana: “HTI CTA NW”. Q=30 L/h.**

En la Figura III-54 se observa que la densidad de flujo de permeado en el caso de utilizar escurrido de centrífuga como disolución de alimento es menor que en el caso de utilizar agua desionizada, tanto utilizando salmuera como RSA como disolución de arrastre. Esto es debido a que el agua desionizada no produce ensuciamiento sobre la cara activa de la membrana, lo cual sí ocurre en el caso de utilizar escurrido de centrífuga.

Por otra parte, si bien la densidad de flujo de permeado es muy similar utilizando agua desionizada como disolución de alimento para ambas disoluciones de arrastre (salmuera y RSA), al utilizar escurrido de centrífuga la densidad disminuye en mayor medida al utilizar salmuera como disolución de arrastre en lugar de RSA. Este hecho podría deberse a que la disolución de arrastre (salmuera) posee iones calcio y magnesio en su composición que, al atravesar la membrana y combinados con los iones (principalmente fosfatos) de la disolución de alimento (escurrido de centrífuga), puede dar lugar a precipitados de sales sobre la membrana.

### III.3.8. Comparación ensayos de larga duración utilizando la misma membrana (AIM) y diferentes disoluciones de alimento y de arrastre (DES3, RSA5, DES4 y RSA6)

En este apartado se compara la densidad de flujo de permeado de cuatro ensayos realizados con la misma membrana (AIM) y diferentes disoluciones de alimento y de arrastre. Se trata de los ensayos DES3 y RSA5 que comparten misma disolución de alimento (agua desionizada) y de los ensayos DES4 y RSA6 que comparten misma disolución de alimento (escurrido de centrifuga). Por otra parte, los ensayos DES3 y DES4 comparten la misma disolución de arrastre (salmuera) y los ensayos RSA5 y RSA6 comparten la misma disolución de arrastre (RSA).

En la Figura III-55 se muestra la densidad de flujo de permeado de los cuatro ensayos.

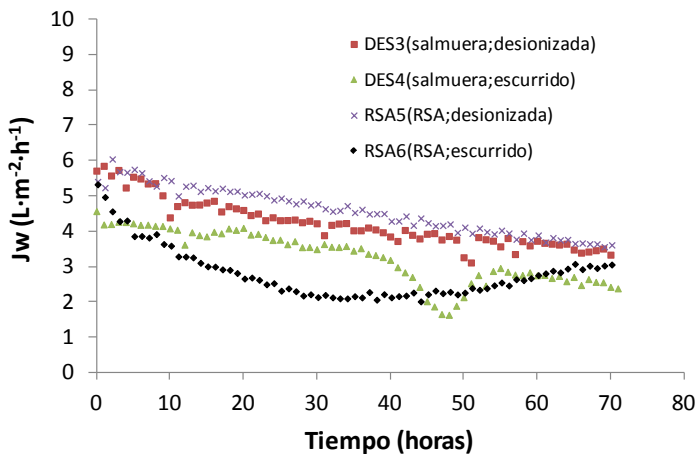


Figura III-55. Evolución de la densidad de flujo de permeado para los cuatro ensayos comparados (DES3, DES4, RSA5 y RSA6). Membrana: "AIM".  $Q=30$  L/h.

En la Figura III-55 se observa que la densidad de flujo de permeado en el caso de utilizar escurrido de centrifuga como disolución de alimento es menor que en el caso de utilizar agua desionizada, tanto utilizando salmuera como RSA como disolución de arrastre, al igual que ocurría en el caso anterior.

La densidad de flujo de permeado es muy similar utilizando agua desionizada como disolución de alimento para ambas disoluciones de arrastre (salmuera y RSA).

Sin embargo, cuando la disolución de alimento es escurrido de centrífuga, la evolución de la densidad de flujo de permeado sigue una evolución atípica para ambas disoluciones de arrastre (salmuera y RSA). Ambas experimentan un descenso seguido de una recuperación, si bien en el caso de utilizar la salmuera como disolución de arrastre es algo más bien puntual y en el caso de utilizar RSA como disolución de arrastre ocurre de forma global.

Esto se presume que es debido a un taponamiento de la superficie activa de la membrana debida al ensuciamiento de la misma y que posteriormente es arrastrado por la corriente, tal y como se ha comentado en el apartado III.3.4.

#### **III.4. BIORREACTOR OSMÓTICO DE MEMBRANA (OSMBR).**

En este apartado se recopilan los resultados obtenidos con la planta a escala laboratorio de biorreactor osmótico de membrana (OsMBR).

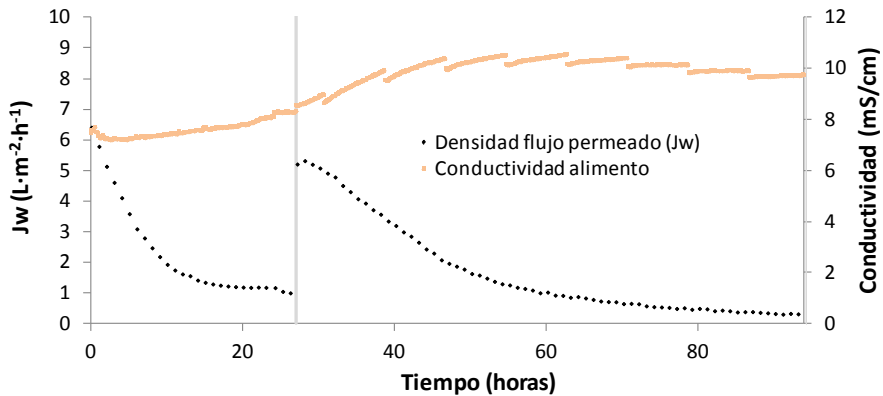
En total son tres ensayos, consistentes en dos ensayos previos de menor duración y otro de mayor duración, realizado con las condiciones óptimas seleccionadas de entre los dos ensayos previos.

##### **III.4.1. Ensayo previo (SSLM=14 g/L)**

Este ensayo fue realizado con una concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla (SSLM) de 14 g/L, una carga másica de 0.06 gDQO/gSS-d y una duración aproximada de 90 horas.

La Figura III-56 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado así como de la conductividad de la disolución de alimento.





**Figura III-56.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y de la conductividad de la disolución de alimento. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 14 g/L. Carga másica: 0.06 gDQO/gSS·d.

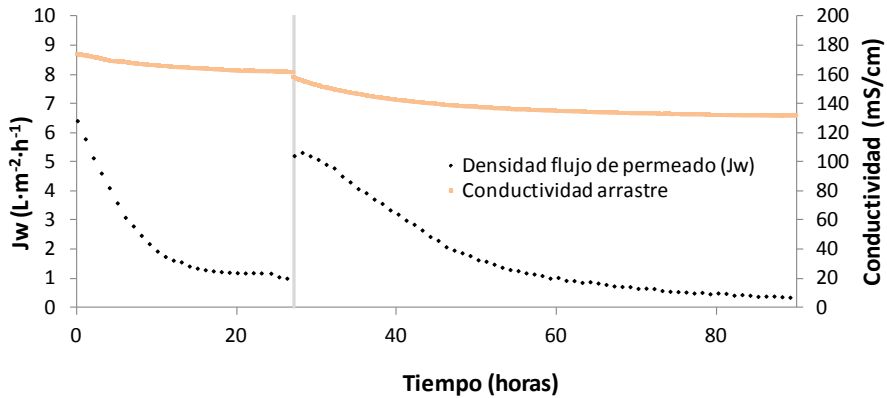
En la Figura III-56 se observa un descenso acusado las primeras horas de funcionamiento del ensayo. Esto puede deberse a que en la etapa inicial la materia coloidal y soluble se acumula sobre la membrana facilitando la absorción de macromoléculas y creando una barrera adicional sobre la membrana [12].

A la vista de la Figura III-56, puede observarse que tras efectuar la limpieza de tipo retrolavado (“backwashing”) (indicado mediante una línea vertical en la figura, sobre las 27 horas de ensayo) la densidad de flujo de permeado, que había disminuido debido al ensuciamiento, recupera valores similares a los del inicio del ensayo. Se ha tratado de una limpieza bastante efectiva (recuperación del flux de un 74.74%). De acuerdo con Gu et al. [13] las membranas de triacetato de celulosa (CTA) de ósmosis directa se cubren de una capa de suciedad durante el proceso de ósmosis pero dicha capa puede ser eliminada fácilmente mediante un retrolavado, lo cual concuerda con lo observado.

También se observa un descenso de la densidad de flujo de permeado después del retrolavado, si bien éste no es tan rápido como al principio del ensayo.

Por otra parte, se observa un aumento de la conductividad de la disolución de alimento, tanto antes como después del retrolavado. Sin embargo, tras el retrolavado la conductividad alcanza un máximo para después estabilizarse a medida que la densidad de flujo de permeado desciende. Lo cual es razonable puesto que si se limita el paso de permeado a través de la membrana también se limita el paso inverso de sales y por tanto también se limita el aumento en la conductividad de la disolución de alimento.

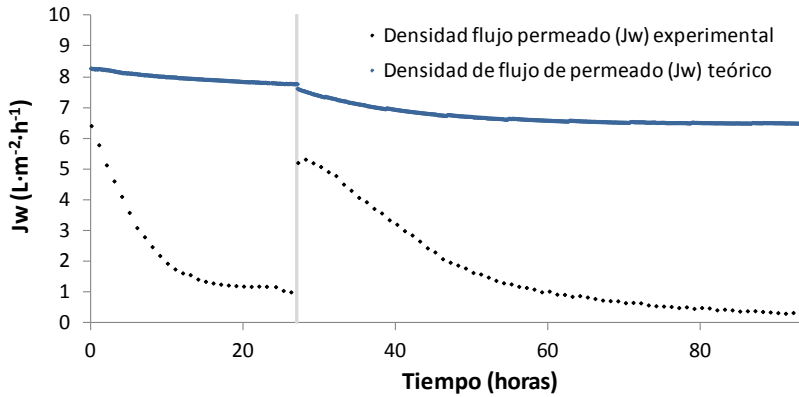
La Figura III-57 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado así como de la conductividad de la disolución de arrastre.



**Figura III-57.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y de la conductividad de la disolución de arrastre. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 14 g/L. Carga másica: 0.06 gDQO/gSS·d.

En la Figura III-57 se observa un descenso progresivo de la conductividad de la disolución de arrastre. Un descenso que, por otra parte, no se corresponde en magnitud con el descenso de la densidad de flujo de permeado. La densidad de flujo de permeado disminuye a medida que la disolución de arrastre se va diluyendo debido al agua que permea hacia la disolución de arrastre, pero en este caso, la disminución de la densidad de flujo de permeado se corresponde más bien con un ensuciamiento de la membrana.

La Figura III-58 muestra la comparación entre la densidad de flujo de permeado experimental y la densidad de flujo de permeado teórica que cabría esperar en base a las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre sin tener en cuenta procesos de ensuciamiento.



**Figura III-58.** Evolución temporal de las densidades de flujo de permeado experimentales y teóricas. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 14 g/L. Carga másica: 0.06 gDQO/gSS·d.

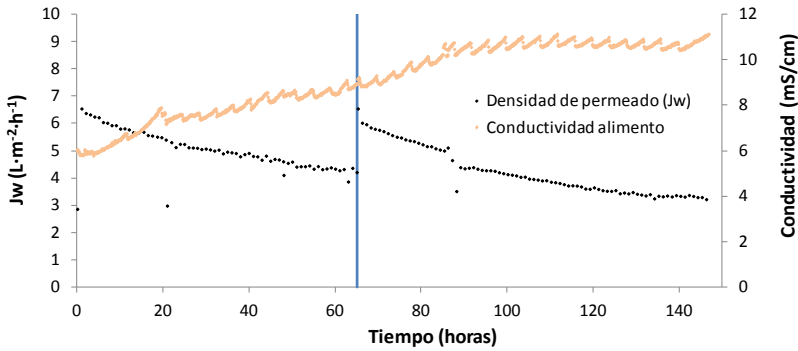
Observando la Figura III-58 puede deducirse, de la diferencia entre la evolución experimental y la teórica, que ha existido un notable ensuciamiento de la membrana, debido a la acumulación de biomasa en la capa activa de la membrana, como cabía esperar.

Por otra parte, el rendimiento de eliminación de DQO fue prácticamente del 100% durante el ensayo.

#### III.4.2. Ensayo previo (SSLM=5 g/L)

Este ensayo fue realizado con una concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla (SSLM) de 5 g/L, una carga másica de 0.12 gDQO/gSS·d y una duración aproximada de 146 horas.

La Figura III-59 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado así como de la conductividad de la disolución de alimento.

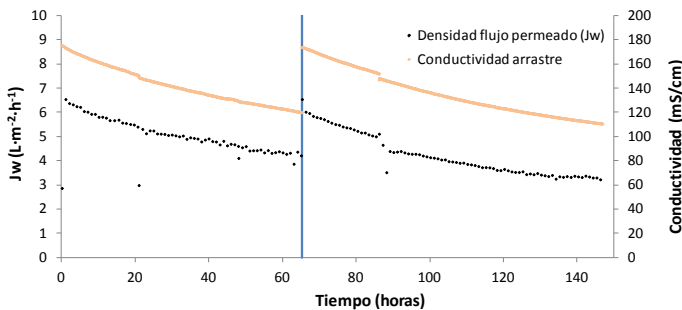


**Figura III-59.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y de la conductividad de la disolución de alimento. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS·d.

En la Figura III-59 se observa que el descenso de flujo de permeado no es tan acusado como en el primer ensayo previo. En este caso el flux desciende mucho menos y más lentamente. Por otra parte, el aumento de la conductividad de la disolución de alimento es equiparable a la del primer ensayo previo, notándose aún más la existencia de un valor estacionario, alcanzado sobre las 90 horas de ensayo al igual aproximadamente que en el ensayo previo.

La existencia de un estacionario en el cual la conductividad del licor de mezcla del biorreactor se estabiliza y se hace constante viene también predicha por los modelos teóricos [14] de acumulación de sales en biorreactores osmóticos.

La Figura III-60 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado así como de la conductividad de la disolución de arrastre.

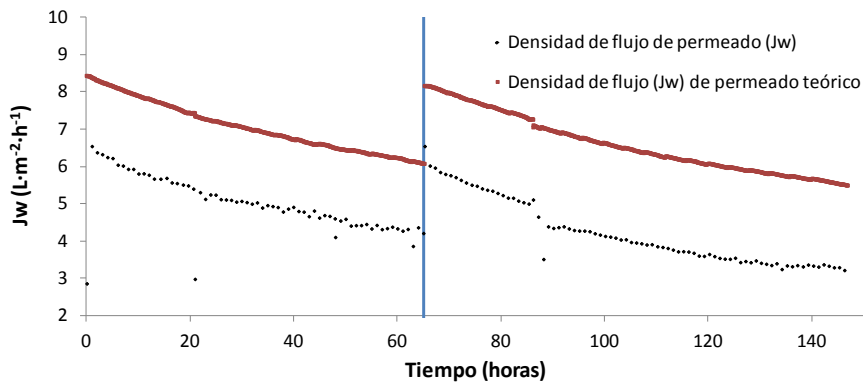


**Figura III-60.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y de la conductividad de la disolución de arrastre. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS·d.

En la Figura III-60 se observa cómo a las 65 horas aproximadamente la disolución de arrastre es reconstituida, de manera que la conductividad de dicha disolución se restituye añadiendo cloruro sódico hasta que su valor coincida con el de partida. A pesar de no efectuar limpieza de la membrana, los valores de flujo después de restituir la disolución de arrastre son similares a los del inicio del ensayo, lo que conduce a pensar que ha habido poco ensuciamiento de la membrana y que la disminución de la densidad de flujo de permeado se debe en mayor parte a la disminución de la concentración de la disolución de arrastre y por tanto de la fuerza impulsora.

También se observa que en el caso de utilizar 5 g/L de SSLM el descenso de la densidad de flujo de permeado es mucho más lenta y de menor magnitud que en el caso de utilizar 14 g/L de SSLM (Figura III-57). Este hecho presenta ventajas como una mayor producción de permeado y un menor ensuciamiento de la membrana. Por lo tanto, para el tercer ensayo –el de mayor duración– se seleccionó como SSLM el valor de 5 g/L.

La Figura III-61 muestra la comparación entre la densidad de flujo de permeado experimental y la densidad de flujo de permeado teórica que cabría esperar en base a las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre sin tener en cuenta procesos de ensuciamiento.



**Figura III-61. Evolución temporal de las densidades de flujo de permeado experimentales y teóricas. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS·d.**

En la Figura III-61 se observa que la densidad de flujo de permeado experimental es menor que la teórica predicha por los modelos teóricos, lo cual es debido al ensuciamiento de la membrana. Sin embargo la evolución temporal de ambas es muy similar y están estrechamente relacionadas.

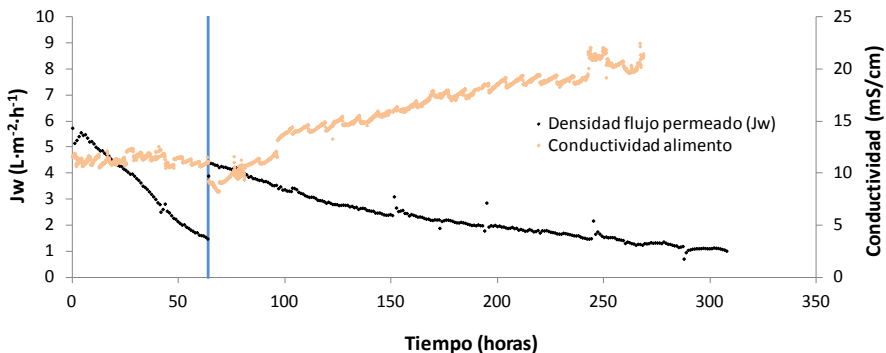
Por otra parte, el rendimiento de eliminación de DQO osciló entre un 80 y un 100% durante el ensayo.

### III.4.3. Ensayo de mayor duración (SSLM=5 g/L)

Comparando el comportamiento de los dos ensayos previos realizados, se ha seleccionado la concentración de SSLM de 5 g/L como la óptima pues la membrana experimenta menor ensuciamiento y además se ensucia más lentamente, siendo la densidad de flujo de permeado mayor.

Este ensayo fue realizado con una concentración SSLM de 5 g/L tal y como se ha mencionado, una carga másica de 0.12 gDQO/gSS·d y una duración aproximada de 306 horas.

La Figura III-62 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado así como de la conductividad de la disolución de alimento.



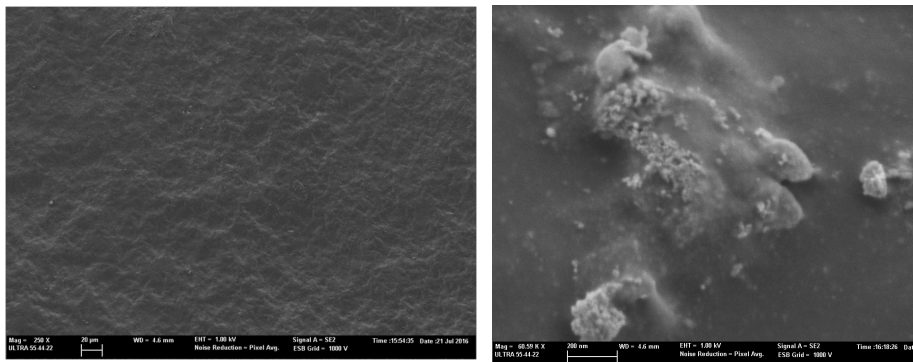
**Figura III-62.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y de la conductividad de la disolución de alimento. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS·d.

En la Figura III-62 se observa cómo a las 63 horas de ensayo se efectúa un retrolavado, por lo que la densidad de flujo de permeado recupera valores más similares a los del inicio del ensayo, si bien un poco menores.

También se observa un descenso de la densidad de flujo de permeado más lento (el doble de tiempo para alcanzar valores similares) que el primer ensayo previo pero que desciende mucho más que en el caso del segundo ensayo previo.

Por otra parte, el aumento de la conductividad de la disolución de alimento es similar al del segundo ensayo previo en las primeras 140 horas de funcionamiento de éste (12 mS/cm). Sin embargo, en el ensayo de mayor duración la conductividad sigue aumentando con el tiempo llegando a valores mucho más altos (20 mS/cm). Además, en el ensayo de larga duración no se observa existencia de valor estacionario de conductividad alguno.

Dado que éste fue el último ensayo realizado con la misma membrana (tipo “HTI CTA NW”) se procedió a realizar una autopsia de la misma. La micrografía FESEM de la membrana (Figura III-63) revela la presencia de suciedad sobre la cara activa de la membrana, lo que explicaría la disminución de la densidad de flujo de permeado observada.

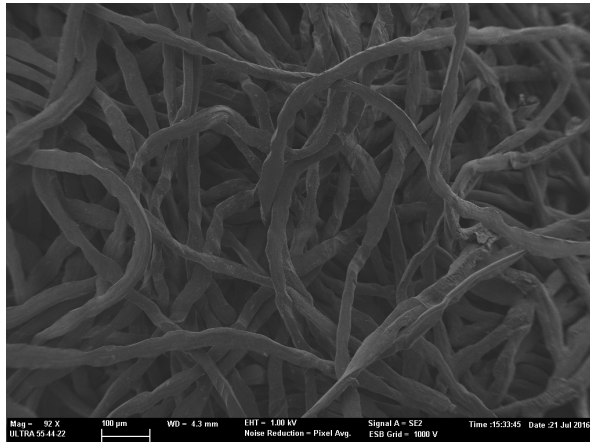


a)

b)

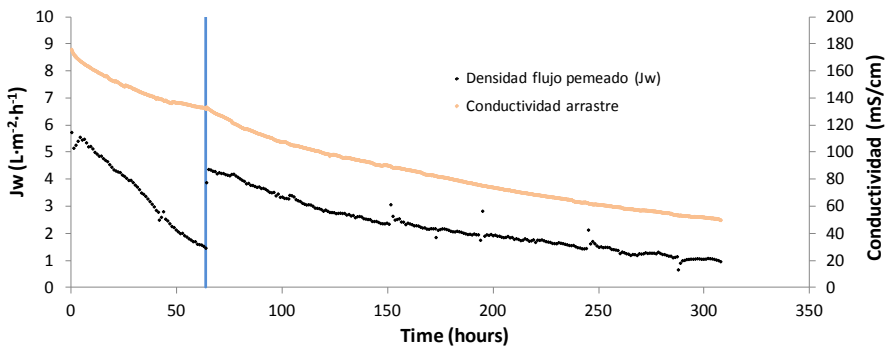
**Figura III-63. Micrografía FESEM de la cara activa de la membrana tipo “HTI CTA NW” utilizada en los ensayos del biorreactor osmótico de membranas. a) vista general a pocos aumentos. b) ampliación en donde se observa claramente la suciedad depositada.**

Sin embargo, en la micrografía FESEM de la cara soporte de la membrana (Figura III-64) no se observa suciedad, como era de esperar al ser la disolución de arrastre una disolución modelo de cloruro sódico.



**Figura III-64.** Micrografía FESEM de la cara soporte de la membrana tipo “HTI CTA NW” utilizada en el biorreactor osmótico de membranas. Aumentos: 92 x

La Figura III-65 muestra la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado así como de la conductividad de la disolución de arrastre.



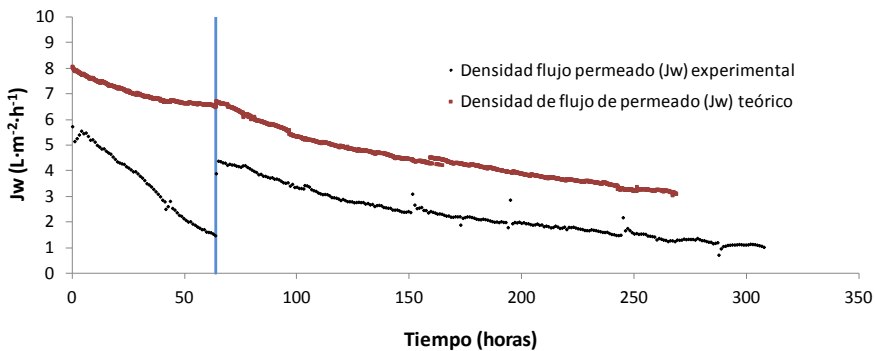
**Figura III-65.** Evolución temporal de la densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y de la conductividad de la disolución de arrastre. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS·d.

En la Figura III-65 se observa que la densidad de flujo de permeado y la conductividad de la disolución de arrastre siguen una evolución muy similar a partir del retrolavado. De hecho las pendientes de las curvas de evolución con el tiempo son prácticamente idénticas a partir del retrolavado. Esto no ocurre sin embargo en el tramo comprendido entre el inicio del ensayo y el retrolavado, donde la densidad de flujo de permeado desciende con mayor pendiente que la conductividad de la disolución de arrastre, lo cual denota un mayor ensuciamiento de la membrana en dicho tramo.



En el primer ensayo previo también se observa que el ensuciamiento es mayor en el tramo comprendido entre el inicio y el primer retrolavado. Este hecho podría deberse a los efectos de un transitorio en el cual la materia orgánica coloidal y soluble se acumularía sobre la membrana creando una resistencia adicional. También puede deberse a un choque osmótico, es decir, los microorganismos del OsMBR necesitan un determinado tiempo para aclimatarse a la salinidad.

La Figura III-66 muestra la comparación entre la densidad de flujo de permeado experimental y la densidad de flujo de permeado teórica que cabría esperar en base a las conductividades de las disoluciones de alimento y de arrastre sin tener en cuenta procesos de ensuciamiento.



**Figura III-66. Evolución temporal de las densidades de flujo de permeado experimentales y teóricas. Ensayo con biorreactor osmótico de membrana (OsMBR). Concentración SSLM: 5 g/L. Carga másica: 0.12 gDQO/gSS·d.**

En la Figura III-66 se observa que la densidad de flujo de permeado teórica es mayor que la experimental. Además, la tendencia de ambas es muy similar a partir del retrolavado, lo cual no ocurre en el tramo comprendido entre el inicio del ensayo y el retrolavado. Esto es indicativo de que en el primer tramo ha habido un mayor ensuciamiento.

Por otra parte, el rendimiento de eliminación de DQO osciló entre un 70 y 80% durante el ensayo. Este valor es menor que el de los dos ensayos previos. El motivo puede ser que la eliminación de DQO desciende gradualmente a medida que la materia no biodegradable se va acumulando [15] debido al alto rechazo de la membrana de ósmosis directa, y al ser este ensayo más largo en duración que los otros dos, también se acumula más materia no biodegradable.

A pesar de ello, varios autores ([16][17]) señalan rendimientos de eliminación de COT del 90%.

#### III.4.4. Comparación ensayos biorreactor osmótico de membranas

Si se comparan los dos ensayos previos, puede observarse que el primero (el de 14 g/L de SSLM) experimenta un descenso en la densidad de flujo de permeado mayor y mucho más rápido que el segundo (el de 5 g/L de SSLM) alcanzando valores también mucho más bajos.

Por tanto se deduce un ensuciamiento de la membrana mucho mayor, provocado por la mayor concentración de sólidos en suspensión en el licor de mezcla (SSLM) del primer ensayo (14 vs 5 g/L). Sin embargo, Qui et al. [18] no encontraron un efecto significativo de la concentración de SSLM sobre la densidad de flujo de permeado en el rango entre 5 y 12 g/L. Si bien, por otra parte Wang et al. [19] recomiendan una concentración de SSLM entre 4 y 6 g/L para minimizar la producción de fangos.

Las densidades de flujo de permeado alcanzadas varían entre  $6.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  al inicio del ensayo y  $4 \text{ o } 1 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  (dependiendo del ensayo) al alcanzar el régimen estacionario o al final del ensayo. Estos valores son bajos en comparación con los resultados presentados por Achilli et al. [20] quienes alcanzaron valores de  $12 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  con una disolución de arrastre de 1M, tratando agua residual doméstica (sintética). Si bien la concentración de cloruro sódico de 1M es menor que la aquí empleada (3.1M), la membrana utilizada por Achilli et al. [20] es diferente a la aquí utilizada, la cual tiene una permeabilidad al agua menor, lo cual explica el mayor flux obtenido por Achilli et al.

Sin embargo Aftab et al. [12] obtuvieron densidades de flujo de permeado que empezaban en  $5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  y bajaban a  $3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  en unas 24 horas aproximadamente, utilizando una disolución de cloruro sódico de tan solo 0.5M, valores más cercanos a los obtenidos en la presente tesis, si bien, los autores Aftab et al. no ofrecen información sobre la membrana utilizada excepto material (CTA) y fabricante (HTI).

A la vista de los altos rendimientos de eliminación de DQO se puede afirmar que el biorreactor osmótico cumplió con su cometido, que es el de depurar la materia orgánica del agua residual.

#### **III.4.5. Comparación ensayos reactor biológico secuencial (SBR) y biorreactor osmótico de membranas (OsMBR)**

El reactor biológico secuencial fue operado en paralelo con el biorreactor osmótico de membranas con el fin de establecer comparación entre sus rendimientos. En concreto, se compararon los ensayos realizados con una SSLM de 5 g/L.

Es importante recalcar que, si bien el rendimiento de eliminación de DQO se ha determinado en ambos casos (SBR y OsMBR), la manera en que se ha realizado es diferente. En el caso del SBR se mide la DQO del efluente final después de la fase de decantación, mientras que en el OsMBR se mide la DQO soluble del reactor. Por ello ambos valores de DQO no son directamente comparables.

En el biorreactor osmótico de membrana se acumulan más desechos celulares y materia orgánica que en el biorreactor biológico secuencial, ya que se acumulan productos microbianos solubles (SMP) y sustancias poliméricas extracelulares (EPS) debido al alto rechazo de la membrana de ósmosis directa. La generación de SMP y EPS son la respuesta natural de las bacterias a un aumento de salinidad [21]. De este modo la DQO soluble es (ligeramente) más baja en el caso del SBR que en el del OsMBR.

El OsMBR alcanzó rendimientos de eliminación de DQO de cerca de 80% (considerando la DQO soluble del alimento y del reactor), si bien la eliminación real es prácticamente del 100% (considerando sólo el agua que permea a través de la membrana). Sin embargo, los rendimientos de eliminación de DQO del SBR fueron ligeramente mayores.

#### **III.5. ENSAYOS DE CONCENTRACIÓN DE FANGO SECUNDARIO DE EDAR.**

En este apartado se recopilan los resultados obtenidos con la planta de ósmosis directa concentrando fango secundario de una EDAR urbana.

Los ensayos constan de tres ensayos de concentración previa (similares entre ellos) y de uno más de concentración que utiliza el alimento final de los ensayos previos como alimento inicial.

La membrana utilizada fue del tipo "HTI CTA ES". La disolución de arrastre fue sintética (NaCl en agua desionizada) con una conductividad que simula a la del

agua residual del proceso de salado de pieles en la industria de curtidos (SART).

### III.5.1. Ensayo preconcentración nº1

En la Figura III-67 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con respecto del tiempo.

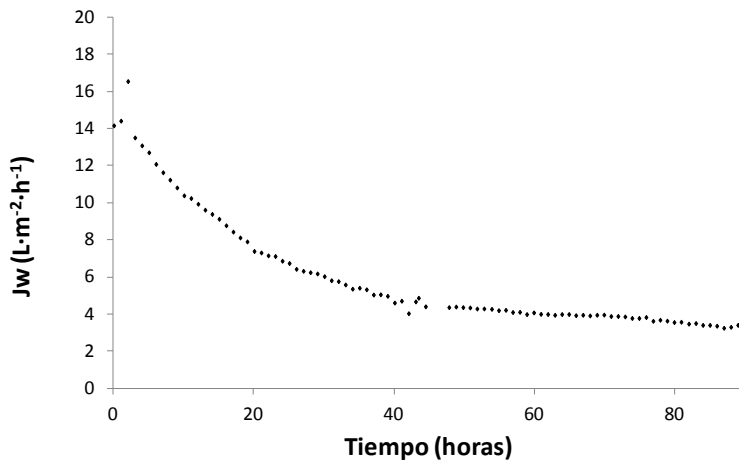
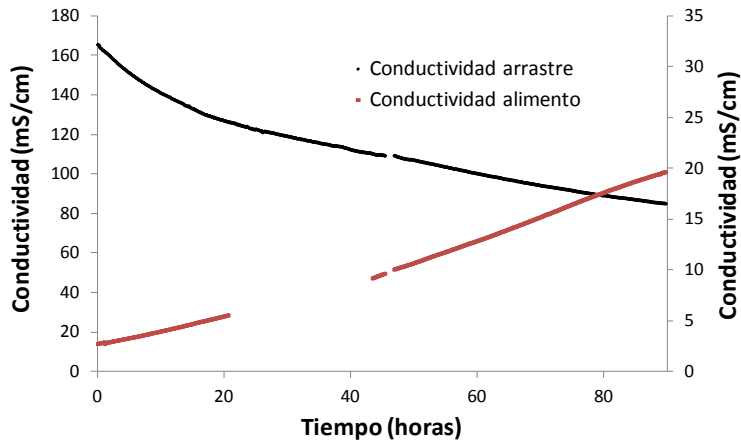


Figura III-67. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº1. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART. Q=30 L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-67 se observa que la densidad de flujo de permeado experimenta un decrecimiento continuo con el tiempo. Se trata de un descenso considerable teniendo en cuenta que el valor inicial de densidad de flujo de permeado fue de unos  $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  y el valor final es de unos  $4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Dicho descenso implica que se está produciendo un proceso de ensuciamiento de la membrana. Además, aparentemente, se alcanza un valor estacionario.

En la Figura III-68 se muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con respecto del tiempo.

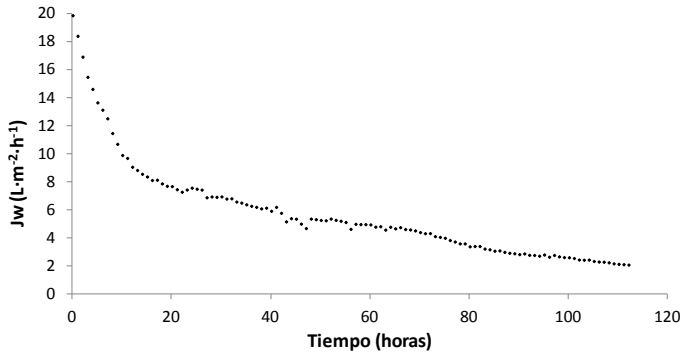


**Figura III-68.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº1. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-68 se observa un descenso progresivo de la conductividad de la disolución de arrastre así como un aumento progresivo de la conductividad de la disolución de alimento, como era de esperar. Sin embargo el aumento de la disolución de alimento es considerable, teniendo en cuenta que si sólo tuviéramos en cuenta el efecto de la concentración de sales por efecto de la disminución de volumen del tanque, la conductividad final sería de 8.45 mS/cm y no de aproximadamente 20 mS/cm como realmente ocurre. Este hecho es debido al alto paso inverso de sales de la membrana “HTI CTA ES”.

### III.5.2. Ensayo preconcentración nº2

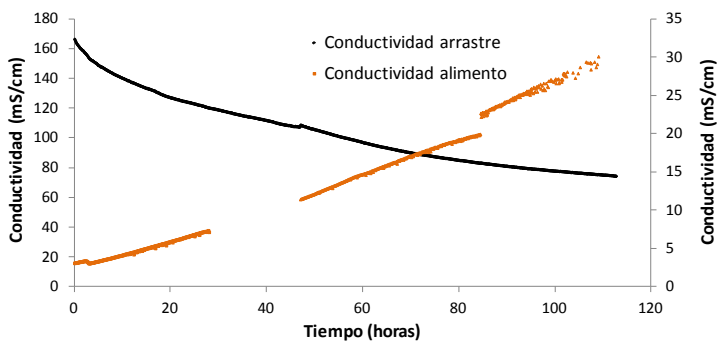
En la Figura III-69 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con respecto del tiempo.



**Figura III-69.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº2. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de arrastre: sintética imitando SART. Q=30 L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-69 se observa una disminución progresiva de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Si bien el ensayo comienza con un flux más elevado que el ensayo de preconcentración nº1 (20 vs  $14 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), en este ensayo no se observa que se alcance un valor estacionario.

En la Figura III-70 se muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con respecto del tiempo.

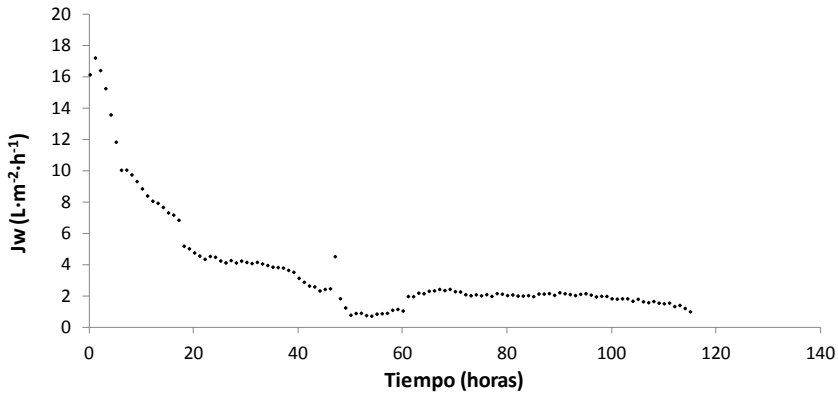


**Figura III-70.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº2. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART. Q=30 L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-70 se observa que la conductividad de la disolución de alimento, de nuevo, alcanza valores elevados al final del ensayo, en comparación con la conductividad de inicio. Esto es debido, como se ha explicado anteriormente, al elevado paso inverso de sales de la membrana “HTI CTA ES”.

### III.5.3. Ensayo preconcentración n°3

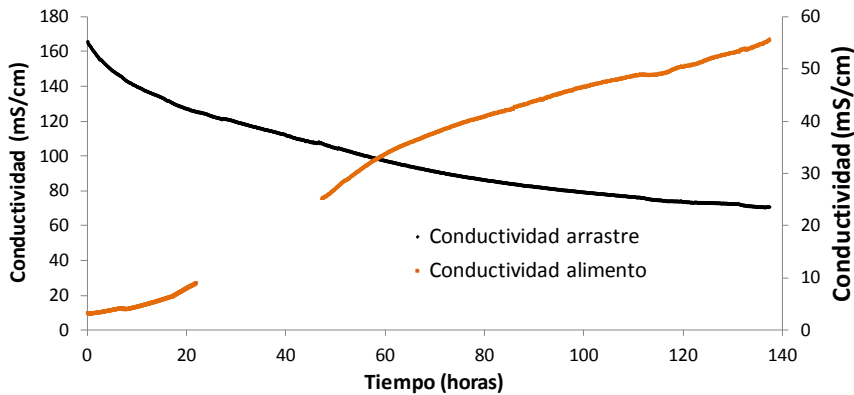
En la Figura III-71 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con respecto del tiempo.



**Figura III-71. Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de preconcentración n°3. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).**

En la Figura III-71 se observa un decrecimiento de la densidad de flujo de permeado con el tiempo, si bien, a diferencia de los dos ensayos de preconcentración anteriores, la curva experimenta algunas irregularidades, posiblemente debidas a la formación momentánea de suciedad sobre la membrana y su posterior desprendimiento de la misma.

En la Figura III-72 se muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con respecto del tiempo.

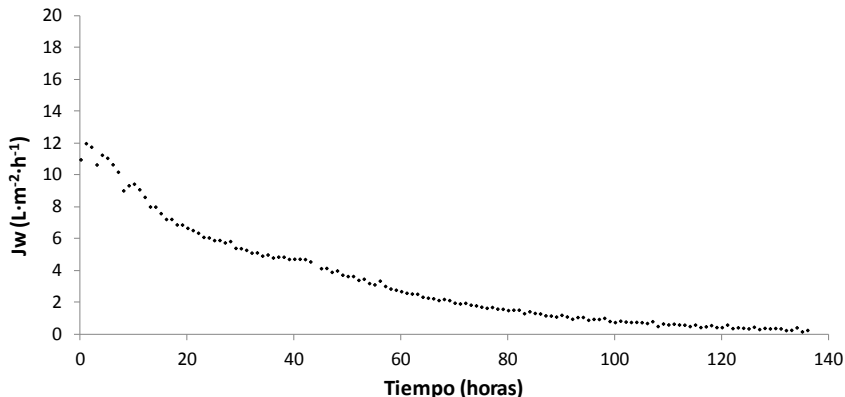


**Figura III-72.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con el tiempo. Ensayo de preconcentración nº3. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-72 se observa que la conductividad de alimento final es más elevada que en los otros dos ensayos previos, a pesar de partir de valores similares. Esto puede ser debido, en parte, a que este ensayo duró más tiempo.

#### III.5.4. Ensayo concentración final

En la Figura III-73 se muestra la evolución de la densidad de flujo de permeado con respecto del tiempo.

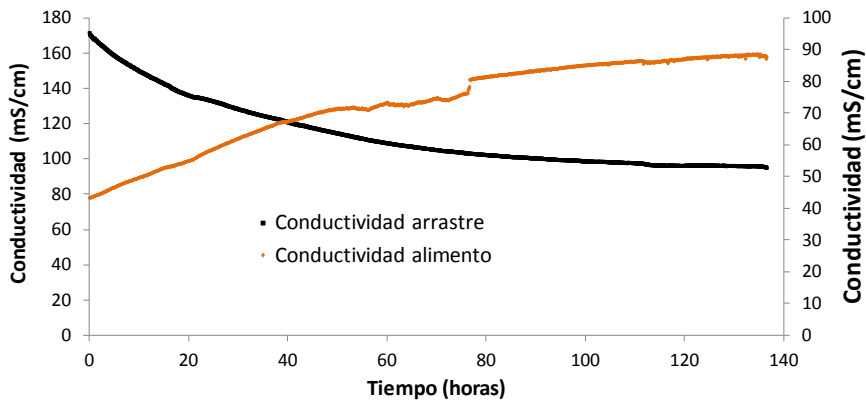


**Figura III-73.** Evolución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo. Ensayo de concentración final. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).



En la Figura III-73 se observa que la densidad de flujo de permeado es menor que en los tres ensayos previos de preconcentración. Este hecho era de esperar pues en este ensayo la concentración de sólidos de la disolución de alimento es mayor y por tanto el ensuciamiento que experimenta la membrana también lo es. Además, en este ensayo la densidad de flujo de permeado final es prácticamente cero, lo cual confirma que el ensuciamiento sufrido ha sido mayor.

En la Figura III-74 se muestra la evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento con respecto del tiempo.



**Figura III-74.** Evolución de las conductividades de las disoluciones de arrastre con el tiempo. Ensayo de concentración final. Membrana: HTI CTA ES. Disolución de alimento: fango secundario EDAR. Disolución de arrastre: sintética imitando SART.  $Q=30$  L/h ( $v=9.37$  cm/s).

En la Figura III-74 se observa que la conductividad de alimento experimenta un gran aumento. Es importante notar, además, que las conductividades de arrastre y de alimento alcanzadas al final del ensayo son muy parecidas, lo que explica también que la densidad de flujo de permeado final sea cero, puesto que prácticamente no existe fuerza impulsora. Es una explicación alternativa aunque también compatible a la del ensuciamiento de la membrana.

### III.5.5. Comparación ensayos de concentración de fango secundario

En la Tabla III-21 y la Tabla III-22 se muestran las densidades de flujo de permeado así como las conductividades de las disoluciones de arrastre y de alimento, respectivamente, para los ensayos de concentración realizados.

**Tabla III-21. Comparación ensayos de concentración. Densidades de flujo de permeado inicial y finales y duración del ensayo.**

<b>Ensayo</b>	<b>Flux inicial (L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Flux final (L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Duración (horas)</b>
Preconcentración 1	14.40	3.14	89
Preconcentración 2	19.88	2.11	112
Preconcentración 3	17.25	1.06	115
Concentración final	11.99	0.27	136

**Tabla III-22. Comparación ensayos de concentración. Conductividades de las disoluciones de arrastre y alimento inicial y finales.**

<b>Ensayo</b>	<b>Conductividad arrastre (mS/cm)</b>		<b>Conductividad alimento (mS/cm)</b>	
	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>
Preconcentración 1	165.5	85.1	2.74	19.6
Preconcentración 2	166.6	74.5	3.11	28.7
Preconcentración 3	166.1	71.4	3.41	56
Concentración final	171.7	95.2	43.4	87.8

A la vista de la Tabla III-21 y Tabla III-22 se observa que la conductividad de la disolución de alimento final del ensayo de concentración previa nº1 es la más baja así como la conductividad de la disolución de arrastre final es la mayor. Esto se debe a que la duración del ensayo es también menor así como a la densidad de flujo de permeado inicial también menor.

También se observa que en el ensayo de concentración final la densidad de flujo de permeado es la menor de todas. Este hecho se debe tanto al hecho de que la disolución inicial de alimento está mucho más concentrada en sólidos, por lo que el ensuciamiento de la membrana es menor, así como a que la diferencia de conductividades (y por tanto de concentraciones) entre las disolucio-

nes de arrastre y alimento es menor siendo menor también por tanto la fuerza impulsora. Además las conductividades de alimento y de arrastre finales son muy parecidas lo que explica que la densidad de flujo de permeado final sea prácticamente cero.

Además, se observa que el paso inverso de sales es muy elevado, puesto que las conductividades de las disoluciones de alimento han aumentado mucho con el transcurso del tiempo. Este hecho está estrechamente relacionado con que la membrana elegida para estos ensayos ha sido la “HTI CTA ES” cuyo paso inverso de sales es el mayor de las tres membranas ensayadas.

En la Tabla III-23 se muestran los sólidos totales (iniciales y finales) de cada uno de los cuatro ensayos de concentración de fango secundario realizados.

**Tabla III-23. Sólidos totales ensayos de concentración de fango secundario EDAR**

Ensayo	Sólidos totales iniciales (mg/L)	Sólidos totales finales (mg/L)
Preconcentración 1	4426	27006
Preconcentración 2	4426	28048
Preconcentración 3	4426	39934
Concentración final	33866	94468

EL grado de concentración de los ensayos de preconcentración nº1 y nº2 están en el mismo orden de magnitud que los referidos por Nguyen et al. [22], quienes citan un aumento de 3000 a 20400 mg/L durante el espesamiento de fangos activos. Sin embargo, Nguyen et al. alcanzaron este grado en sólo 26 horas de funcionamiento, un valor menor a las 112 horas del ensayo de preconcentración nº2, lo cual se explica dado que utilizaron un área de membrana de 106 cm<sup>2</sup>, mayor que los 42 cm<sup>2</sup> utilizados en la presente Tesis.

En la Tabla III-24 se muestran los ratios de concentración de sólidos y los ratios de reducción de volúmenes de cada uno de los cuatro ensayos de concentración de fango secundario realizados.

**Tabla III-24. Relaciones de concentración de sólidos totales y de volúmenes de los ensayos de concentración de fango secundario de EDAR.**

<b>Ensayo</b>	<b>Ratio concentración sólidos totales</b>	<b>Ratio de concentración de volúmenes</b>
Preconcentración 1	6.10	2.75
Preconcentración 2	6.33	3.03
Preconcentración 3	9.02	1.79
Concentración final	2.78	1.80
<b>Global</b>	<b>21.34</b>	<b>4.32</b>

Por tanto, mediante el procedimiento realizado, se ha conseguido reducir en un factor de 4.32 veces el volumen de fango secundario de la EDAR, concentrando además 21.34 veces los sólidos totales. En términos de porcentaje de sólidos, se aumenta la masa seca de fango del 0.42% a más del 9%, si bien se ha de considerar el gran aumento en sólidos inorgánicos (cloruro sódico) debido al elevado paso inverso de sales. Por ello, la concentración real de los sólidos en suspensión del fango se ha de relacionar con el ratio de concentración de volumen y no con el ratio de concentración global de sólidos totales.

## REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA:

- [1] P. Atkins and J. de Paula, *PHYSICAL CHEMISTRY*. Great Britain: Oxford University Press, 2006.
- [2] R. W. Holloway, A. E. Childress, K. E. Dennett, and T. Y. Cath, "Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate," *Water Res.*, vol. 41, no. 17, pp. 4005–4014, 2007.
- [3] R. Wang, L. Shi, C. Y. Tang, S. Chou, C. Qiu, and A. G. Fane, "Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 158–167, 2010.
- [4] J. Wei, C. Qiu, C. Y. Tang, R. Wang, and A. G. Fane, "Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 372, no. 1–2, pp. 292–302, 2011.
- [5] W. Ye, J. Lin, H. Tækker Madsen, E. Gydesen Søgaard, C. Hélix-Nielsen, P. Luis, and B. Van der Bruggen, "Enhanced performance of a biomimetic membrane for Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystallization in the scenario of CO<sub>2</sub> capture," *J. Memb. Sci.*, vol. 498, pp. 75–85, 2016.
- [6] A. J. Ansari, F. I. Hai, W. E. Price, and L. D. Nghiem, "Phosphorus recovery from digested sludge centrate using seawater-driven forward osmosis," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 163, pp. 1–7, 2016.
- [7] W. Luo, F. I. Hai, W. E. Price, M. Elimelech, and L. D. Nghiem, "Evaluating ionic organic draw solutes in osmotic membrane bioreactors for water reuse," *J. Memb. Sci.*, vol. 514, pp. 636–645, 2016.
- [8] M. J. Luján-Facundo, J. L. Soler-Cabezas, J. A. Mendoza-Roca, M. C. Vincent-Vela, A. Bes-Piá, and S. Doñate-Hernández, "A study of the osmotic membrane bioreactor process using a sodium chloride solution and an industrial effluent as draw solutions," *Chem. Eng. J.*, vol. 322, pp. 603–610, 2017.
- [9] Y. Kim, S. Li, L. Chekli, Y. C. Woo, C.-H. Wei, S. Phuntsho, N. Ghaffour, T. Leiknes, and H. K. Shon, "Assessing the removal of organic micro-pollutants from anaerobic membrane bioreactor effluent by fertilizer-drawn forward osmosis," *J. Memb. Sci.*, vol. 533, no. February, pp. 84–95, 2017.

- [10] C. N. Sawyer, P. L. McCarty, and G. F. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering*. Mc Graw Hill, 1994.
- [11] P. Nasr and H. Sewilam, "Investigating the performance of ammonium sulphate draw solution in fertilizer drawn forward osmosis process," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 18, no. 3, pp. 717–727, 2016.
- [12] B. Aftab, S. J. Khan, T. Maqbool, and N. P. Hankins, "High strength domestic wastewater treatment with submerged forward osmosis membrane bioreactor," *Water Sci. Technol.*, vol. 72, no. 1, p. 141, 2015.
- [13] Y. Gu, L. Chen, J. W. Ng, C. Lee, V. W. C. Chang, and C. Y. Tang, "Development of anaerobic osmotic membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment at mesophilic condition," *J. Memb. Sci.*, vol. 490, pp. 197–208, 2015.
- [14] D. Xiao, C. Y. Tang, J. Zhang, W. C. L. Lay, R. Wang, and A. G. Fane, "Modeling salt accumulation in osmotic membrane bioreactors: Implications for FO membrane selection and system operation," *J. Memb. Sci.*, vol. 366, no. 1–2, pp. 314–324, 2011.
- [15] G. Qiu, Y. M. Law, S. Das, and Y. P. Ting, "Direct and complete phosphorus recovery from municipal wastewater using a hybrid microfiltration-forward osmosis membrane bioreactor process with seawater brine as draw solution," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 10, pp. 6156–6163, 2015.
- [16] L. Huang, D.-J. Lee, and J.-Y. Lai, "Forward osmosis membrane bioreactor for wastewater treatment with phosphorus recovery," *Bioresour. Technol.*, vol. 198, pp. 418–423, 2015.
- [17] G. Qiu, S. Zhang, D. S. Srinivasa Raghavan, S. Das, and Y. P. Ting, "The potential of hybrid forward osmosis membrane bioreactor (FOMBR) processes in achieving high throughput treatment of municipal wastewater with enhanced phosphorus recovery," *Water Res.*, vol. 105, pp. 370–382, 2016.
- [18] G. Qiu and Y. P. Ting, "Short-term fouling propensity and flux behavior in an osmotic membrane bioreactor for wastewater treatment," *Desalination*, vol. 332, no. 1, pp. 91–99, 2014.
- [19] J. Wang, N. Pathak, L. Chekli, S. Phuntsho, Y. Kim, D. Li, and H. Shon, "Performance of a Novel Fertilizer-Drawn Forward Osmosis Aerobic Membrane Bioreactor (FDFO-MBR): Mitigating Salinity Build-Up by Integrating Microfiltration," *Water*, vol. 9, no. 1, p. 21, 2017.

- [20] A. Achilli, T. Y. Cath, E. A. Marchand, and A. E. Childress, "The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes," *Desalination*, vol. 239, no. 1–3, pp. 10–21, 2009.
- [21] E. Abdollahzadeh Sharghi, B. Bonakdarpour, and M. Pakzadeh, "Treatment of hypersaline produced water employing a moderately halophilic bacterial consortium in a membrane bioreactor: Effect of salt concentration on organic removal performance, mixed liquor characteristics and membrane fouling," *Bioresour. Technol.*, vol. 164, pp. 203–213, 2014.
- [22] N. C. Nguyen, H. T. Nguyen, S. S. Chen, N. T. Nguyen, and C. W. Li, "Application of forward osmosis (FO) under ultrasonication on sludge thickening of waste activated sludge," *Water Sci. Technol.*, vol. 72, no. 8, pp. 1301–1307, 2015.





# Capítulo IV

## CONCLUSIONES

---



## **IV.1. CONCLUSIONES**

En el presente capítulo se exponen las conclusiones obtenidas a partir de los resultados experimentales.

### **IV.1.1. Caracterización membranas de ósmosis directa**

De entre las membranas de ósmosis directa caracterizadas la que mayor densidad de flujo de permeado proporciona es la “HTI CTA ES”, seguida de la “AIM” y finalmente la “HTI CTA NW”.

Por otra parte, la que menor paso inverso de sales ofrece es la membrana tipo “AIM”, seguida de la “HTI CTA NW” y finalmente la “HTI CTA ES” que es, con diferencia, la que mayor paso inverso de sales posee.

Por lo tanto considerando ambas propiedades, la membrana que presenta mejores características es la AIM.

Las características de permeabilidad y paso inverso de sales de la membrana AIM se basan en su diferencia estructural respecto a las otras membranas, consistente en la presencia de canales proteicos denominados aquaporines de la cara activa de la membrana. Además, tanto las micrografías FESEM como el análisis mediante AFM han mostrado claramente el carácter poroso de la cara soporte y la presencia de los aquaporines en la cara activa.

Además, la medida del ángulo de contacto de la cara activa de las membranas ensayadas, ha revelado el carácter hidrofílico de todas las membranas caracterizadas, siendo la más hidrofílica la “HTI CTA NW” y la que menos la “HTI CTA ES”.

### **IV.1.2. Caracterización disoluciones de alimento y de arrastre**

Los análisis efectuados indican que el fango secundario se caracteriza por tener una concentración de sólidos totales alrededor de un 0.4%. Además posee una conductividad relativamente baja (1869  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) así como un pH bastante neutro (pH 7.95).

Con respecto al escurrido de centrífuga, éste se caracteriza por poseer una conductividad de alrededor de 10.4 mS/cm, una cantidad de nitrógeno elevada (1063.3 mg/L) y presencia de fósforo en baja concentración (13.9 mg/L). El escurrido de centrífuga es una corriente de la línea de fangos que se recircula a

cabecera de planta en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas. Dado que su análisis indica una concentración elevada de nitrógeno amoniacal, su concentración mediante ósmosis directa podría convertir esta corriente residual en un líquido aprovechable en fertirrigación.

Por otra parte, la salmuera de fermentación del procesado de la oliva de mesa (ultrafiltrada) se caracteriza por una elevada conductividad (93.2 mS/cm) y un pH ácido (pH 4). También posee una alta DQO de 15893 mg/L, lo que denota presencia de sustancias orgánicas que pueden afectar al ensuciamiento de las membranas negativamente.

El residuo de salado de pieles no curtidas para su conservación se caracteriza por una muy elevada conductividad (186 mS/cm) y un pH básico (9.62) así como también por una DQO de 28966 mg/L, lo cual indica que contiene sustancias orgánicas que pueden afectar al ensuciamiento de las membranas negativamente.

En lo referente al residuo con sulfato amónico procedente de la absorción de amoníaco con ácido sulfúrico, éste se caracteriza además por una muy elevada conductividad (124.3 mS/cm), un pH extremadamente ácido (pH 1).

Finalmente, la salmuera procedente del rechazo del proceso de desalación de agua de mar por ósmosis inversa se caracteriza no sólo por una elevada conductividad (85 mS/cm) y concentración de cloruro sódico sino por la presencia de otros iones, tanto monovalentes como divalentes ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HCO}^{3-}$ ).

En comparación, el SART y el rechazo de la ósmosis inversa utilizada en desalación de agua de mar se caracterizan por la presencia tanto de iones monovalentes como divalentes (fundamentalmente calcio). La SPFA se caracteriza fundamentalmente por la presencia de cloruro sódico, mientras que el efluente de absorción del amoníaco es fundamentalmente una disolución de sulfato amónico.

De las cuatro disoluciones de arrastre que se han estudiado, la que mayor presión osmótica ha generado (medida en términos de flujo de permeado empleando agua desionizada como disolución alimento) ha sido el residuo de conservación de pieles no curtidas, seguido del residuo de sulfato amónico. Sin embargo, la primera provoca un mayor ensuciamiento de la membrana a lo largo del tiempo debido a su alta carga orgánica, por lo que la disolución que mejor se adapta a su función de disolución de arrastre es el residuo de sulfato amónico.

### IV.1.3. Estudio de la aplicación de aguas residuales industriales de alta salinidad como disolución de arrastre en la concentración del escurrido de centrífuga

El residuo de salado de pieles no curtidas para su conservación (SART) proporciona mayor densidad de flujo de permeado que la salmuera de fermentación del procesado de la oliva de mesa (SFPA), debido a su mayor conductividad.

Sin embargo, el SART produce mayor ensuciamiento de la membrana, debido a que incorpora iones divalentes (principalmente calcio) en su composición y a que posee cierta carga orgánica. La primera causa induce la precipitación de sales inorgánicas sobre la cara activa de la membrana y la segunda produce ensuciamiento sobre la cara soporte de la membrana.

La membrana "HTI CTA ES" proporciona mayor flux que la "HTI CTA NW", aunque también sufre mayor descenso de flux con el tiempo cuando se utiliza escurrido de centrífuga como disolución de alimento en lugar de agua desionizada.

Por otra parte, cuando se comparan los resultados de densidad de flujo de permeado ( $J_w$ ) y paso inverso de sales ( $J_s$ ) experimentales con los predichos por la teoría, se observa que éstos se ajustan mejor en el caso de los ensayos realizados con SFPA que con SART.

Cuando se comparan los ensayos realizados con la salmuera de rechazo de desalación de agua de mar por ósmosis inversa con los realizados con el residuo de sulfato amónico (ambas como disoluciones de arrastre) con la finalidad de concentrar en nutrientes el escurrido de centrífuga (disolución de alimento), se puede concluir, en términos generales, lo siguiente:

La membrana "AIM" proporciona mayor densidad de flujo de permeado que la "HTI CTA NW". Asimismo, la membrana "AIM" proporciona también menor paso inverso específico de sales (a excepción del  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{Cl}^-$  cuando se utiliza residuo de sulfato amónico como disolución de arrastre) que la "HTI CTA NW". En concreto, posee menor paso inverso específico de cationes y además el paso inverso de iones monovalentes es mayor que el de divalentes.

La membrana "AIM" se ensucia más, cuando se usa escurrido de centrífuga como disolución de alimento, que la membrana "HTI CTA NW".

El residuo de sulfato amónico y la salmuera de rechazo de desalación de agua de mar producen una densidad de flujo de permeado similar, si bien la salmuera de desalación produce más ensuciamiento con el transcurso del tiempo.

Los ensayos realizados no lograron concentrar en fósforo el escurrido de centrífuga. De hecho los balances de masa indican que hubo precipitación de fósforo en la membrana; además, las micrografías FESEM y los espectros EDX revelan que el ensuciamiento se debe a la precipitación de sales inorgánicas sobre la cara activa de la membrana (fosfato cálcico y estruvita).

La acidificación del escurrido de centrífuga mitigó la formación de precipitados, al aumentar la solubilidad por la disminución de pH.

La membrana "AIM" logra concentrar el nitrógeno amoniacal en mayor medida que la membrana "HTI CTA NW", tanto si se usa el residuo de sulfato amónico (31.12 vs. 23% respectivamente) como si se usa la salmuera de desalación de agua de mar (7.5 vs. 17.02% respectivamente) como disoluciones de arrastre.

El residuo de sulfato amónico favorece la concentración del nitrógeno amoniacal en mayor medida que la salmuera de rechazo de desalación de agua de mar debido al paso inverso de este ión a través de la membrana.

Por tanto, si se pretende concentrar en nutrientes el escurrido de centrífuga, y a la vista de los resultados obtenidos, se recomienda eliminar primero el fósforo por precipitación y después concentrar el nitrógeno mediante ósmosis directa.

#### **IV.1.4. Biorreactor osmótico de membrana (OsMBR).**

El ensuciamiento de la membrana producido por una concentración SSLM de 14 g/L produce muy bajos fluxes que no hacen viable la operación del biorreactor a esa concentración. Sin embargo, para una concentración de SSLM de 5 g/L el ensuciamiento de la membrana fue considerablemente menor.

Las micrografías FESEM muestran una capa de suciedad formada sobre la cara activa de la membrana. Por ello, los valores de densidad de flujo de permeado teóricos fueron mayores que los experimentales.

Los retrolavados efectuados fueron efectivos, recuperando en gran medida la permeabilidad al agua de la membrana.

Se observa la existencia de un valor estacionario de concentración de sal en el biorreactor, lo cual también es predicho por la teoría.

Los elevados porcentajes de eliminación de DQO indican que el biorreactor osmótico de membrana cumplió con su objetivo de depurar el agua residual.

En general se observa un choque osmótico al principio de cada ensayo, es decir, los microorganismos todavía no se han aclimatado a la salinidad y no depuran la materia orgánica como en condiciones no salinas, lo cual conlleva que la membrana se ensucie más y que por tanto la densidad de flujo de permeado descienda de manera más pronunciada.

En comparación con el reactor biológico secuencial (SBR), en el biorreactor osmótico de membrana se acumulan más desechos celulares y materia orgánica no degradada. Por otra parte, los rendimientos de eliminación de DQO del SBR fueron ligeramente mayores que los del OsMBR (que fueron de un 70-80%), si bien la forma de medir dicho rendimiento es diferente en ambos reactores y el rendimiento de eliminación de DQO global del OsMBR (considerando la DQO del agua que permea a través de la membrana de ósmosis directa) es prácticamente del 100%.

#### **IV.1.5. Ensayos de concentración de fango secundario de EDAR**

Utilizando la membrana “HTI CTA ES”, se ha conseguido reducir 4.31 veces el volumen de fango secundario de la EDAR. En términos de porcentaje de sólidos, se ha aumentado la masa seca de fango de un 0.42% a más del 9%.

Sin embargo, de cara a una posible aplicación industrial, se ha de considerar el gran aumento en sólidos inorgánicos (cloruro sódico) debido al elevado paso inverso de sales de esta membrana, por lo que membranas de menor paso inverso de sales tendrían que ser ensayadas.

### **IV.2. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN FUTURA**

#### **IV.2.1. Operación del biorreactor osmótico de membranas en ensayos de mayor duración**

Los ensayos realizados en la presente tesis se limitan a unas 300 horas de funcionamiento como máximo. Se propone realizar nuevos ensayos en los que la duración sea del orden de varios meses, para de este modo asemejar las condiciones de operación y mantenimiento a las de una planta industrial real.

De esta manera se podrían, además, perfeccionar los ciclos de limpieza y lavado así como ampliar el estudio del ensuciamiento de las membranas y de degradación de las mismas.

#### **IV.2.2. Diseño y construcción planta biorreactor osmótico de membranas (OsMBR) y de ósmosis directa para concentración de nutrientes en escorrido de centrífuga a escala piloto**

Se propone, como siguiente paso en la presente investigación, el diseñar, construir, poner a punto y operar plantas a escala piloto para ambas aplicaciones estudiadas.

En el primer caso se propone ensayar membranas sumergidas (planas o de fibra hueca), mientras que en el segundo se propone incluir un módulo de arrollamiento en espiral para aumentar la superficie de membrana disponible

#### **IV.2.3. Investigación de nuevos residuos que puedan tratarse mediante ósmosis directa empleándose como disoluciones de arrastre**

En la presente tesis se han utilizado cuatro disoluciones de arrastre diferentes (SFPA, SART, salmuera y RSA) y dos disoluciones de alimento (fango secundario y escorrido de centrífuga).

Sin embargo, el estudio puede ampliarse a muchas más corrientes residuales, tanto urbanas como industriales. Se propone crear sinergias en el tratamiento de estas corrientes residuales de manera que sea posible la concentración de unas y la dilución de otras simultáneamente.

#### **IV.2.4. Fabricación de membranas de ósmosis directa**

Debido a la escasez de membranas de ósmosis directa disponibles comercialmente, así como a sus limitaciones actuales, se propone la fabricación propia de membranas de ósmosis directa. Esto permitiría investigar en profundidad los métodos de fabricación (membrana plana, arrollamiento en espiral y fibra hueca) y los parámetros de fabricación de las membranas (material, espesor, porosidad, etc.).

De este modo, se podría conseguir, idealmente, la fabricación a medida de membranas diseñadas específicamente para cada aplicación en concreto.

Además, también se reduciría la dependencia del suministro de membranas en el proyecto, ya que actualmente sólo unas pocas empresas abarcan el mercado mundial. Los costes de las membranas, además, son elevados.



Se propone, también, la investigación de la fabricación de membranas de ósmosis directa de materiales distintos a los ya existentes en la bibliografía (triacetato de celulosa, polisulfona, etc.).



# **Anexo I**

## **CONTRIBUCIONES**

---



## Contribuciones

Durante la realización de la presente Tesis Doctoral varios de los resultados obtenidos han sido difundidos, bien en forma de artículo o bien en forma de participación en congresos, tanto de carácter nacional como internacional.

Los artículos científicos publicados han sido los siguientes:

- **“A study of the osmotic membrane bioreactor process using a sodium chloride solution and an industrial effluent as draw solutions”**. M.J. Luján-Facundo, J.L. Soler-Cabezas, J.A. Mendoza-Roca, M.C. Vincent-Vela, A. Bes-Piá, S. Doñate-Hernández. *Chemical Engineering Journal* 322 (2017) 603–610.

Factor de impacto 5.31, primer cuartil (Q1, Journal Citation Reports)

- **“A comparative study of the influence of salt concentration on the performance of an osmotic membrane bioreactor and a sequencing batch reactor”**. J.L. Soler-Cabezas, M.J. Luján-Facundo, J.A. Mendoza-Roca, M.C. Vincent-Vela, L. Pastor-Alcañiz. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017. DOI: 10.1002/jctb.5321.

Factor de impacto 2.73, primer cuartil (Q1, Journal Citation Reports)

Los congresos en los que se ha participado son los siguientes:

- **“Integrated management of olive fermentation brine and digester centrate wastewaters by forward osmosis”**. José-Luis Soler-Cabezas, María-Cinta Vincent-Vela, José-Antonio Mendoza-Roca, L. Pastor. *International Forward Osmosis Summit 2016*. Sidney (Australia).
- **“Membrane performance in the concentration of secondary sludge by forward osmosis”**. L. Pastor, José-Luis Soler-Cabezas, María-Cinta Vincent-Vela, José-Antonio Mendoza-Roca, E. Morales, S. Doñate, Carlos Lardín. *XV Congreso Internacional AEDyR (Asociación Española de Desalación y Reutilización)*. 2016. Valencia.

- **“Membrane performance in the concentration of secondary sludge by forward osmosis”**. L. Pastor, José-Luis Soler-Cabezas, María-Cinta Vincent-Vela, José-Antonio Mendoza-Roca, E. Morales, S. Doñate, Carlos Lardín. The 13th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies. 2016. Jerez de la Frontera.
- **“Forward osmosis applied during concentration of biogas digestates using hide preservation effluents from tannery industry as draw solution”**. M.S. Camilleri-Rumbau, J.L. Soler-Cabezas, K.V. Christensen, B. Norddahl, J.A. Mendoza-Roca, M.C. Vincent-Vela. 3th International Conference on Desalination Using Membrane Technology (2017).

# **Anexo II**

## **FICHA TÉCNICA MEMBRANAS**

---





## I.1. FICHA TÉCNICA MEMBRANA “HTI CTA NW”



### HTI OsMem™ CTA-NW Membrane

#### Features:

- The OsMem™ CTA-NW Membrane is HTI's fouling resistant and most chlorine resistant FO membrane cast on a weldable nonwoven support.
- The OsMem™ CTA-NW Membrane is used in all hydration pouches (HydroPack, LifePack, X-Pack, etc.).
- The OsMem™ CTA-NW Membrane is cast on 40" (1-m) wide rolls and “dried,” where vegetable-based glycerin replaces the water.
- The OsMem™ CTA-NW Membrane coupons are shipped “dry,” where vegetable-based glycerin replaces the water.

#### Typical FO Performance (Rejection Layer Contacting Feed):

- Water Permeation: 2.4 GFD (gallons per square foot each day) (4.0 LMH – liters per square meter each hour)
- Salt Rejection: 99% as defined in Test Conditions

**Test Conditions:** Feed: 1 gpm (4 lpm) tap water feed at 77°F (25°C) fed at the bottom into a 4" (100 mm) by 0.2" (5 mm) open channel with an initial volume of 0.40 gal (1.5 L) and an exit pressure of 5 psi (35 kPa).  
 Draw: 7 gph (26 lph) 1 M NaCl (58.5 g/L) at the bottom at 2 psi (15 kPa) feed into a 4" (100 mm) by 0.055" (1.4 mm) channel of two 30-mil (0.76 mm) diamond-type polypropylene feed spacers (strands spaced at 11 strands per inch (25.4 mm)) with an initial volume of 0.13 gal (0.5 L).  
 Membrane Area: 0.22 ft<sup>2</sup> (0.020 m<sup>2</sup>)  
 Rejection:  $\{1 - [\text{mol NaCl transferred to feed}]/(\text{L water removed})/(1 \text{ M})\}$

#### Typical uPRO\* Performance (Rejection Layer Contacting Draw Solution):

- Water Permeation: 5.3 GFD (gallons per square foot each day) (9.0 LMH – liters per square meter each hour)
- Salt Rejection: 99% as defined in Test Conditions

**Test Conditions:** Feed: 7 gph (26 lph) tap water at the bottom at 2 psi (15 kPa) feed into a 4" (100 mm) by 0.055" (1.4 mm) channel of two 30-mil (0.76 mm) diamond-type polypropylene feed spacers (strands spaced at 11 strands per inch (25.4 mm)) with an initial volume of 0.26 gal (1.0 L).  
 Draw: 1 gpm (4 lpm) 1 M NaCl (58.5 g/L) at 77°F (25°C) fed at the bottom into a 4" (100 mm) by 0.2" (5 mm) open channel with an initial volume of 0.2 gal (0.8 L) and an exit pressure of 5 psi (35 kPa).  
 Membrane Area: 0.22 ft<sup>2</sup> (0.020 m<sup>2</sup>)  
 Rejection:  $\{1 - [\text{mol NaCl transferred to feed}]/(\text{L water removed})/(1 \text{ M})\}$   
 \*uPRO: unpressurized Pressure Retarded Osmosis membrane orientation

## HTI OsMem™ CTA-NW Membrane (page 2)



### Operating Limits and Guidelines:

- **Membrane Requirements** Membrane coupons are shipped in glycerin. Should be soaked in water for 30 minutes prior to use. After glycerin extraction, membrane must be kept moist at all times. Do not allow to freeze. Exercise care in handling
- **Membrane Type** Cellulose Triacetate (CTA) on heat- or RF-weldable nonwoven support
- **Maximum Operating Temperature** 160°F (71°C)
- **Maximum Transmembrane Pressure** 10 psi (70 kPa), if supported
- **pH Range** 3 to 8
- **Maximum Chlorine** 2 ppm
- **Cleaning Guidelines** Use only cleaning chemicals approved for CA/CTA RO membranes
- **Storage Guidelines** Store out of direct sunlight with a couple mL of water

### FO Membrane Notes:

The membrane is initially cast on rolls. On a roll, the rejection layer is to the inside of the roll and is the shiny side away from the nonwoven backing.

FO membranes behave similarly to RO membranes in that dissolved gases are not rejected well. Their ions are rejected, but the (often small) fraction that exists as a dissolved gas is not rejected. Small polar, water-soluble organics, such as urea, methanol, and ethanol, are also not rejected well.

### Brief Startup Description:

If the process is being run with the draw solution contacting the rejection layer (uPRO), make sure that there is water in the cell on the supported side to draw from. Start the pump on the unsupported side. Adjust the flowrate with the inlet valve and the exit pressure to 5 psi (35 kPa) with the exit valve. Start the side with the membrane support and adjust to the desired inlet pressure of 2 psi (15 kPa). Monitor volume or weight changes, temperature, and concentrations with time.

### Brief Shutdown Descriptions:

Turn off the pumps and drain the high osmotic pressure solution first. Then drain the low osmotic pressure solution. Rinsing is recommended. The membrane can be stored in the cell – preferably drained.

## I.2. FICHA TÉCNICA MEMBRANA “HTI CTA ES”



### HTI OsMem™ CTA-ES Membrane

#### Features:

- The OsMem™ CTA-ES Membrane is HTI's fouling resistant and most chlorine resistant FO membrane with an embedded support.
- The OsMem™ CTA-ES Membrane is used in all spiral-wound FO elements that use CTA (Expedition, HydroWell, and 2521FO-CTA, 4040FO-CTA, and 8040FO-CTA).
- The OsMem™ CTA-ES Membrane is cast on 40" (1-m) wide rolls.
- The OsMem™ CTA-ES Membrane coupons are shipped “dry,” where vegetable-based glycerin replaces the water.

#### Typical FO Performance (Rejection Layer Contacting Feed):

- Water Permeation: 5.3 GFD (gallons per square foot each day) (9.0 LMH – liters per square meter each hour)
- Salt Rejection: 99% as defined in Test Conditions

**Test Conditions:** **Feed:** 1 gpm (4 lpm) tap water feed at 77°F (25°C) fed at the bottom into a 4" (100 mm) by 0.2" (5 mm) open channel with an initial volume of 0.40 gal (1.5 L) and an exit pressure of 5 psi (35 kPa).  
**Draw:** 7 gph (26 lph) 1 M NaCl (58.5 g/L) at the bottom at 2 psi (15 kPa) feed into a 4" (100 mm) by 0.055" (1.4 mm) channel of two 30-mil (0.76 mm) diamond-type polypropylene feed spacers (strands spaced at 11 strands per inch (25.4 mm)) with an initial volume of 0.13 gal (0.5 L).  
**Membrane Area:** 0.22 ft<sup>2</sup> (0.020 m<sup>2</sup>)  
**Rejection:**  $\{1 - [(\text{mol NaCl transferred to feed}) / (\text{L water removed})] / (1 \text{ M})\}$

#### Typical uPRO\* Performance (Rejection Layer Contacting Draw Solution):

- Water Permeation: 7 GFD (gallons per square foot each day) (12 LMH – liters per square meter each hour)
- Salt Rejection: 99% as defined in Test Conditions

**Test Conditions:** **Feed:** 7 gph (26 lph) tap water at the bottom at 2 psi (15 kPa) feed into a 4" (100 mm) by 0.055" (1.4 mm) channel of two 30-mil (0.76 mm) diamond-type polypropylene feed spacers (strands spaced at 11 strands per inch (25.4 mm)) with an initial volume of 0.26 gal (1.0 L).  
**Draw:** 1 gpm (4 lpm) 1 M NaCl (58.5 g/L) at 77°F (25°C) fed at the bottom into a 4" (100 mm) by 0.2" (5 mm) open channel with an initial volume of 0.2 gal (0.8 L) and an exit pressure of 5 psi (35 kPa).  
**Membrane Area:** 0.22 ft<sup>2</sup> (0.020 m<sup>2</sup>)  
**Rejection:**  $\{1 - [(\text{mol NaCl transferred to feed}) / (\text{L water removed})] / (1 \text{ M})\}$   
 \*uPRO: unpressurized Pressure Retarded Osmosis membrane orientation

## HTI OsMem™ CTA-ES Membrane (page 2)



### Operating Limits and Guidelines:

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| • Membrane Requirements          | Membrane coupons are shipped in glycerin. Should be soaked in water for 30 minutes prior to use. After glycerin extraction, membrane must be kept moist at all times. Do not allow to freeze. Exercise care in handling. |
| • Membrane Type                  | Cellulose Triacetate (CTA) with embedded polyester screen support  |
| • Maximum Operating Temperature  | 160°F (71°C)   |
| • Maximum Transmembrane Pressure | 10 psi (70 kPa), if supported  |
| • pH Range                       | 3 to 8   |
| • Maximum Chlorine               | 2 ppm  |
| • Cleaning Guidelines            | Use only cleaning chemicals approved for CA/CTA RO membranes   |
| • Storage Guidelines             | Store out of direct sunlight with a couple mL of water   |

### FO Membrane Notes:

The membrane is initially cast on rolls. On a roll, the rejection layer is to the inside of the roll and is the shiny side; on drying, the membrane will curl towards the rejection layer.

FO membranes behave similarly to RO membranes in that dissolved gases are not rejected well. Their ions are rejected, but the (often small) fraction that exists as a dissolved gas is not rejected. Small polar, water-soluble organics, such as urea, methanol, and ethanol, are also not rejected well.

### Brief Startup Description:

If the process is being run with the draw solution contacting the rejection layer (uPRO), make sure that there is water in the cell on the supported side to draw from. Start the pump on the unsupported side. Adjust the flowrate with the inlet valve and the exit pressure to 5 psi (35 kPa) with the exit valve. Start the side with the membrane support and adjust to the desired inlet pressure of 2 psi (15 kPa). Monitor volume or weight changes, temperature, and concentrations with time.

### Brief Shutdown Descriptions:

Turn off the pumps and drain the high osmotic pressure solution first. Then drain the low osmotic pressure solution. Rinsing is recommended. The membrane can be stored in the cell – preferably drained.

### I.3. FICHA TÉCNICA MEMBRANA “AQUAPORIN INSIDE™”

ISSUE 1.7



## Data Sheet Aquaporin Inside™

### Aquaporin Inside™ Test Membrane FO

The Aquaporin Inside™ technology is based on the aquaporin protein – Nature’s own selective and extremely effective water channel. Aquaporin water channels have been developed through billions of years of evolution, and are now ready to revolutionise industrial water treatment.

Aquaporin Inside™ membranes are protected by several issued and pending patents. Please visit [www.aquaporin.dk/patents](http://www.aquaporin.dk/patents) for updated information.

Specifications	AIM FO (flat sheet)
Membrane thickness:	110 µm (+/- 15 µm)
Water flux:	> 7 L/m <sup>2</sup> /hr (H <sub>2</sub> O vs. 1 M NaCl; FO mode)
NaCl reverse flux:	< 2 g/m <sup>2</sup> /hr (H <sub>2</sub> O vs. 1 M NaCl; FO mode)
Boron rejection:	> 70%
Arsenic rejection:	> 95%
Operating conditions:	Temp. range: 5 -50 °C, Short term exposure: 65 °C pH-range: 2-11 (short term exposure)
Packaging:	Aquaporin Inside™ membranes are sealed in water containing plastic bags and packed "Active side up" in cardboard boxes suitable for transport.
Storage:	Can be stored at room temperature, but preferred storage at 4°C. Do not allow membrane to run dry as this will compromise membrane performance
Shelf life:	Minimum 6 months



This Aquaporin Inside™ membrane is a test membrane and is for experimental use, only. The product is delivered non-sterile and has not been approved for any use in relation to products for human consumption, including food applications personal care products and medical products. The information on this data sheet represents our current data and is reliable provided that the product is used under the prescribed conditions and in accordance with the application specified on the packaging and/or in the technical guidance literature. Any other use of the product which involves using the product in combination with any other product or any other process is the responsibility of the user.



Aquaporin A/S  
Os Malles Vej 3 / 2300 Copenhagen N / Denmark  
Phone: +45 92 30 30 82  
[aquaporin@aquaporin.dk](mailto:aquaporin@aquaporin.dk) / [www.aquaporin.dk](http://www.aquaporin.dk)



# **Anexo III**

## **PLANTILLA DE CÁLCULO**

---





## Cálculo de la densidad de flujo de permeado (Jw) y del paso inverso de sales (Js) teóricos a partir de series temporales de conductividades

Esta plantilla de cálculo para MathCad es parte de la Tesis Doctoral de J.L. Soler-Cabezas

Universitat Politècnica de València (España)  
Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental

2017

Hipótesis: disoluciones de arrastre y alimento constituídas por cloruro sódico disuelto en agua desionizada

Modo de operación: ósmosis directa, cara activa en contacto con la disolución de alimento

Tipo de membrana: HTI OsMem CTA-NW

Dato de A (permeabilidad al disolvente de la membrana):

$$A_w := 0.46 \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{bar}} \quad \text{fuente: [1]}$$

Dato de B: (permeabilidad al soluto de la membrana)

$$B := 0.0972 \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{hr}} \quad \text{fuente: [1]}$$

Dato del parámetro estructural (S):

$$S_m := 1.38 \text{mm} \quad \text{fuente: [1]}$$

Ecuación de la calibración concentración (g/L) y conductividad (mS/cm):

$$\text{concentra}(\text{conductividad}) := \left( 0.003925 \cdot \text{conductividad}^2 + 0.337257 \cdot \text{conductividad} \right) \frac{\text{gm}}{1}$$

Factor corrección presión osmótica por alta salinidad:

Fuente: [2][3]

```

Matrix_m_vs_fi :=
(0.001 0.988)
0.002 0.984
0.005 0.976
0.01 0.968
0.02 0.959
0.05 0.944
0.1 0.933
0.2 0.924
0.3 0.921
0.4 0.92
0.5 0.921
0.6 0.923
0.7 0.926
0.8 0.929
0.9 0.932
1 0.936
1.2 0.944
1.4 0.953
1.6 0.962
1.8 0.973
2 0.984
2.5 1.013
3 1.045
3.5 1.08
4 1.116
4.5 1.153
5 1.191
5.5 1.231
6 1.27
(6.144 1.281)

vx_molalidad := Matrix_m_vs_fi<0>
vy_fi := Matrix_m_vs_fi<1>

```

Interpolación polinómica de grado 6

$\Phi(x) := \text{interp}(\text{regress}(vx\_molalidad, vy\_fi, 6), vx\_molalidad, vy\_fi, x)$

DATOS EXPERIMENTALES: tiempo y conductividades

Valores a modo de ejemplo:

$$\text{Datos\_exp} := \begin{pmatrix} 0 & 10 & 170 \\ 1 & 15 & 167 \\ 2 & 20 & 164 \\ 3 & 25 & 161 \\ 4 & 30 & 158 \\ 5 & 35 & 155 \\ 6 & 40 & 152 \end{pmatrix}$$

Primera columna: tiempo  
Segunda columna: conductividad alimento  
Tercera columna: conductividad arrastre

$$\begin{aligned} \text{Tiempo\_col} &:= \text{Datos\_exp}^{(0)} \\ \text{Conduc\_feed\_col} &:= \text{Datos\_exp}^{(1)} \\ \text{Conduc\_draw\_col} &:= \text{Datos\_exp}^{(2)} \end{aligned}$$

$$\text{Tiempo\_inicial} := \text{Tiempo\_col}_0 = 0$$

$$\text{N\_datos\_exp} := \text{rows}(\text{Conduc\_feed\_col}) = 7$$

## DISOLUCIÓN ALIMENTO :

Disolución Alimento: cloruro sódico en agua osmotizada

Disolución alimento: Cloruro sódico (NaCl) en agua desionizada

$$\text{Peso molecular soluto feed: } \text{Mr\_feed} := 58.4 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$$

$$i_{\text{feed}} := 2 \quad \text{Para NaCl } n=2$$

$$\text{T\_feed} := 22^\circ\text{C} = 295.15 \text{ K}$$

Concentración feed:

$$\begin{aligned} i &:= 0 \\ \text{Con\_feed} &:= \begin{cases} \text{for } i \in 0..(\text{N\_datos\_exp} - 1) \\ \text{Con\_feed}_i \leftarrow \text{concentra}(\text{Conduc\_feed\_col}_i) \\ \text{Con\_feed} \end{cases} \end{aligned}$$

Coefficiente disociación feed:  $i_{\text{feed}} := 2$

Temperatura feed:  $T_{\text{feed}} := 22 \text{ °C} = 295.15 \text{ K}$

Concentración molar soluto:

$$C_{\text{molar\_feed}} := \frac{\text{Con\_feed}}{\text{Mr\_feed}}$$

Densidad disolvente feed:  $\rho_{\text{dis\_feed}} := 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$

Concentración molal soluto:

$$C_{\text{molal\_feed}} := \frac{C_{\text{molar\_feed}}}{\rho_{\text{dis\_feed}}}$$

$$R_{\text{w}} := 0.08205746 \cdot \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Presión osmótica draw:

$$\begin{array}{l}
 i_{\text{w}} := 0 \\
 \text{Pres\_osm\_feed} := \left\{ \begin{array}{l}
 \text{for } i \in 0 \dots (\text{N\_datos\_exp} - 1) \\
 \text{Pres\_osm\_feed}_i \leftarrow \Phi \left( C_{\text{molal\_feed}_i} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right) \cdot i_{\text{feed}} \cdot R \cdot T_{\text{feed}} \cdot C_{\text{molar\_feed}_i} \\
 \text{Pres\_osm\_feed}
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\Pi_{\text{feed\_m}} := \text{Pres\_osm\_feed}$$

## DISOLUCIÓN ARRASTRE :

Disolución Arrastre: cloruro sódico en agua desionizada

Peso molecular soluto draw:  $Mr_{draw} := 58,4 \frac{gm}{mol}$

Concentración draw:

Conversión de conductividad a concentración

$i_{\overline{w}} := 0$   
 Con\_draw :=  $\left\{ \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..(N_{datos\_exp} - 1) \\ \text{Con\_draw}_i \leftarrow \text{concentra}(\text{Conduc\_draw\_col}_i) \\ \text{Con\_draw} \end{array} \right.$

Coefficiente disociación draw:  $i_{draw} := 2$

Temperatura draw:  $T_{draw} := 22^\circ C = 295.15 K$

Concentración molar soluto:  $C_{molar\_draw} := \frac{Con\_draw}{Mr_{draw}}$

Densidad disolvente draw:  $ro_{dis\_draw} := 1 \frac{kg}{l}$

Concentración molal soluto:  $C_{molal\_draw} := \frac{C_{molar\_draw}}{ro_{dis\_draw}}$

Presión osmótica draw:

$$R_{\overline{w}} := 0.08205746 \cdot \frac{atm \cdot l}{K \cdot mol}$$

$i_{\overline{w}} := 0$   
 Pres\_osm\_draw :=  $\left\{ \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..(N_{datos\_exp} - 1) \\ \text{Pres\_osm\_draw}_i \leftarrow \Phi \left( C_{molal\_draw}_i \cdot \frac{kg}{mol} \right) \cdot i_{draw} \cdot R \cdot T_{draw} \cdot C_{molar\_draw}_i \\ \text{Pres\_osm\_draw} \end{array} \right.$

$\Pi_{draw\_m} := \text{Pres\_osm\_draw}$

**Presión efectiva:**

$$\begin{array}{l}
 \text{Presión} \\
 \text{efectiva:} \\
 \Pi_{\text{ef}} := (\Pi_{\text{draw}_m} - \Pi_{\text{feed}_m})
 \end{array}
 \quad
 \Pi_{\text{ef}} =
 \begin{pmatrix}
 145.712 \\
 138.974 \\
 132.236 \\
 125.491 \\
 118.731 \\
 111.946 \\
 105.127
 \end{pmatrix}
 \cdot \text{bar}$$

**Flux** (sin considerar polarización de ningún tipo):

$$\begin{array}{l}
 J_w := A \cdot \Pi_{\text{ef}} \\
 J_w =
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 67.0276 \\
 63.928 \\
 60.8285 \\
 57.7258 \\
 54.6161 \\
 51.4953 \\
 48.3586
 \end{pmatrix}
 \cdot \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{hr}}$$

Este valor de flux se usará como semilla para iterar luego

## TRANSFERENCIA DE MASA:

Difusividad del soluto:

$$D := 1.611 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

soluto: NaCl

Coeficiente de Difusión a 25°C  
Fuente: [4]

### Geometría del canal:

Módulo: CF042 de  
Sterlitech

Diámetro hidráulico:

Tipo del canal: **rectangular**

"Altura" del canal:

$$H_c := 0.22 \text{cm}$$

"Ancho" del canal:

$$W_c := 3.92 \text{cm}$$

"Largo" del canal:

$$L_c := 8.55 \text{cm}$$

Área transversal:

$$A_{\text{trans}} := H_c \cdot W_c = 8.624 \times 10^{-5} \text{m}^2$$

Diámetro hidráulico:

$$d_h := \frac{(4 \cdot W_c \cdot H_c)}{2 \cdot W_c + 2 \cdot H_c} \quad d_h = 4.166 \times 10^{-3} \text{m}$$

Número de Reynolds:

Velocidad

$$u := 25 \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 0.25 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Viscosidad cinemática:

$$\nu := 1.003 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Fuente : [5]

$$\text{Re} := \frac{(u \cdot d_h)}{\nu}$$

Número de Schimidt:

$$\text{Sc} := \frac{\nu}{D} = 622.595$$

$$\text{Re} = 1.038 \times 10^3$$

**IMPORTANTE:**

Si  $\text{Re} \leq 2100$  entonces laminar  
Si  $\text{Re} > 2100$  entonces turbulento

Fuente [6]

Número de Sherwood:

Nota: para flujo **laminar** (para turbulento hay otra correlación)

$$\text{Sh} := 1.85 \cdot \left( \text{Re} \cdot \text{Sc} \cdot \frac{d_h}{L_c} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Coefficiente de transferencia de masa: **ECP (EXTERNA)**

$$k := \frac{(\text{Sh} \cdot D)}{d_h} \quad k = 2.259 \times 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Ahora calculamos la K (para ICP) según el parámetro estructural de Sterlitech

$$K_{\text{sterlitech}} := \frac{S}{D}$$

$$K_{\text{sterlitech}} = 8.566 \times 10^5 \frac{\text{s}}{\text{m}}$$

$$\text{K} := K_{\text{sterlitech}}$$

$$K = 8.566 \times 10^5 \frac{\text{s}}{\text{m}} \quad \text{ICP (INTERNA)}$$



## Flux considerando ECP+ICP+permeación inversa

Cálculo del flux resolviendo iterativamente

Fuente: [7]

Valor semilla de

$$J_w := 0.0001 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Dado

$$J_w = A \cdot \left[ \frac{\Pi_{\text{draw}} \cdot m_{\text{iter}} \cdot \exp\left(-J_w \cdot \frac{S}{D}\right) - \Pi_{\text{feed}} \cdot m_{\text{iter}} \cdot \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)}{1 - \left(\frac{B}{J_w}\right) \cdot \left(\exp\left(-J_w \cdot \frac{S}{D}\right) - \exp\left(\frac{J_w}{k}\right)\right)} \right]$$

res(iter) := Find(Jw)

$j_w := 0 .. (N_{\text{datos\_exp}} - 1)$

iter<sub>i</sub> := i

res(iter<sub>i</sub>) =

$2.269 \cdot 10^{-6}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$2.17 \cdot 10^{-6}$	
$2.068 \cdot 10^{-6}$	
$1.964 \cdot 10^{-6}$	
$1.858 \cdot 10^{-6}$	
$1.75 \cdot 10^{-6}$	
$1.641 \cdot 10^{-6}$	

res(iter<sub>i</sub>) =

8.1669	$\cdot \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{hr}}$
7.8111	
7.4452	
7.0708	
6.6892	
6.3013	
5.9079	

FLUX

$$i := 0 .. (N\_datos\_exp - 1)$$

$$iter_i := i$$

$$Jw\_2_i := res(iter_i)$$

$$Jw\_2 = \begin{pmatrix} 8.167 \\ 7.811 \\ 7.445 \\ 7.071 \\ 6.689 \\ 6.301 \\ 5.908 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{m^2 \cdot hr}$$

$$Jw := Jw\_2 \quad Jw\_2 \text{ considerando todos los efectos}$$

## CÁLCULO DEL PASO DE SOLUTO (Js)

Fuente:[8]

$$Con\_draw = \begin{pmatrix} 170.766 \\ 165.786 \\ 160.877 \\ 156.038 \\ 151.27 \\ 146.573 \\ 141.946 \end{pmatrix} \frac{kg}{m^3}$$

$$i := 0$$

$$Delta\_obs := \begin{cases} \text{for } i \in 0 .. (N\_datos\_exp - 1) \\ \quad Delta\_obs_i \leftarrow Con\_draw_i - Con\_feed_i \\ \quad Delta\_obs \end{cases}$$

$$\begin{array}{l}
 j := 0 \\
 \Delta_{\text{eff}} := \left\{ \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..(N_{\text{datos\_exp}} - 1) \\ \Delta_{\text{eff}}_i \leftarrow \Delta_{\text{obs}}_i \cdot \exp\left(\frac{-Jw_i}{k}\right) \\ \Delta_{\text{eff}} \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\Delta_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} 0.151 \\ 0.145 \\ 0.139 \\ 0.133 \\ 0.127 \\ 0.12 \\ 0.114 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{l}}$$

$$B = 2.7 \times 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\begin{array}{l}
 j := 0 \\
 J_s := \left\{ \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..(N_{\text{datos\_exp}} - 1) \\ J_s_i \leftarrow (B \cdot \Delta_{\text{eff}})_i \\ J_s \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$J_s = \begin{pmatrix} 14.682 \\ 14.114 \\ 13.532 \\ 12.934 \\ 12.321 \\ 11.69 \\ 11.043 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{gm}}{\text{m}^2 \cdot \text{hr}}$$

## CÁLCULO ALTERNATIVO DEL PASO INVERSO DE SOLUTO (Js)

Fuente: [9]

$$\begin{array}{l}
 \underline{i} := 0 \\
 \text{Js\_alt\_mol} := \left\{ \begin{array}{l} \text{for } i \in 0 \dots (\text{N\_datos\_exp} - 1) \\ \text{Js\_alt\_mol}_i \leftarrow \frac{(B \cdot Jw_i)}{A \cdot i\_draw \cdot R \cdot T\_draw} \\ \text{Js\_alt\_mol} \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\text{Js\_alt\_mol} = \begin{pmatrix} 35.161 \\ 33.629 \\ 32.054 \\ 30.442 \\ 28.799 \\ 27.129 \\ 25.435 \end{pmatrix} \frac{\text{mol} \cdot \text{gm}}{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hr}}$$

$$\begin{array}{l}
 \underline{i} := 0 \\
 \text{Js\_alt} := \left\{ \begin{array}{l} \text{for } i \in 0 \dots (\text{N\_datos\_exp} - 1) \\ \text{Js\_alt}_i \leftarrow \text{Js\_alt\_mol}_i \cdot \text{Mr\_draw} \\ \text{Js\_alt} \end{array} \right.
 \end{array}$$

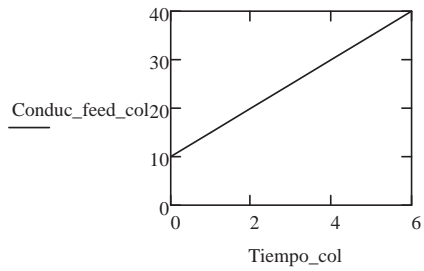
$$\text{Js\_alt} = \begin{pmatrix} 5.704 \times 10^{-7} \\ 5.455 \times 10^{-7} \\ 5.2 \times 10^{-7} \\ 4.938 \times 10^{-7} \\ 4.672 \times 10^{-7} \\ 4.401 \times 10^{-7} \\ 4.126 \times 10^{-7} \end{pmatrix} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

$$\text{Js\_alt} = \begin{pmatrix} 2.053 \\ 1.964 \\ 1.872 \\ 1.778 \\ 1.682 \\ 1.584 \\ 1.485 \end{pmatrix} \frac{\text{gm}}{\text{m}^2 \cdot \text{hr}}$$

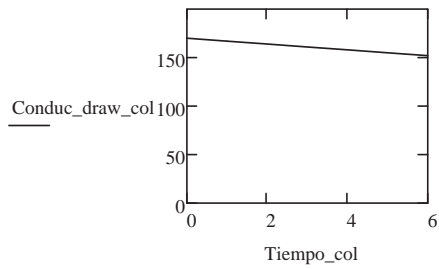
## GRÁFICAS:

Nota: ver las unidades del tiempo de origen

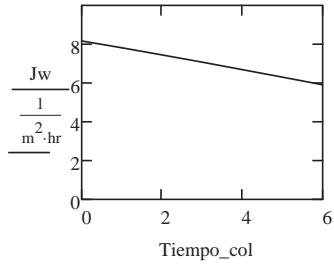
Conductividad de la disolución de alimento (feed) en mS/cm



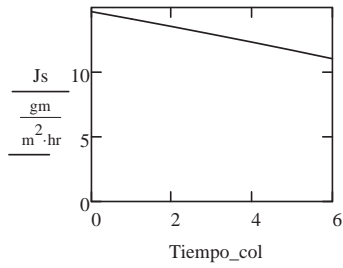
Conductividad de la disolución de arrastre (draw) en mS/cm



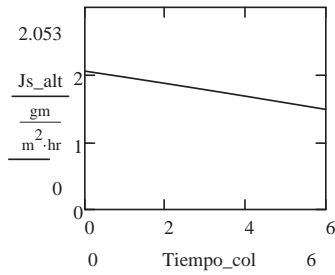
Water flux  
( $J_w$ )



Reverse salt flux  
( $J_s$ )



Reverse salt flux  
( $J_s_{alt}$ )



## Referencias:

[1] **"Synthesis and characterization of flat-sheet thin film composite forward osmosis membranes"**. Jing Wei et al. Journal of Membrane Science 372 (2011) 292–302

[2] **"Nature meets technology: forward osmosis membrane Technology"**. Chapter 2. Filicia Wicaksana, Anthony G. Fane, et al. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering pp 21-42

[3] **"Osmotic coefficients and mean activity coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C"**. Walter J. Hamer. Journal of Physical and Chemical Reference Data > Volume 1, Issue 4

[4] **"Solute diffusion In: Methods of soil analysis, Part 4—Physical methods"**. M Flury, Th Gimmi (2002) 6.2. Edited by: J H Dane, G C Topp. 1323-1351 Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America Inc.

[5] **"Wastewater engineering : treatment and reuse"**. Metcalf & Eddy. McGraw-Hill. 2004.

[6] **" A numerical study on the performance prediction of forward osmosis process"**. Sung-Min Shim and Woo-Seung Kim (Journal of Mechanical Science and Technology 27 (4) (2013) 1179-1189

[7] **"Fouling control in a forward osmosis process integrating seawater desalination and wastewater reclamation"**. Chanhee Boo. Journal of Membrane Science 444(2013)148-156

[8] **"Osmotic equilibrium in the forward osmosis process: modelling, experiments and implications for process performance"**. Sherub Phuntsho et al. Journal of Membrane Science 453 (2014) 240-252

[9] **"Reverse draw solute permeation in forward osmosis: modeling and experiments"**. William A. Phillip. Menachem Elimelech. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 51705176

