

ANÁLISIS DE MEMBRANAS DE OSMOSIS INVERSA

DOMINIGHINI, CLAUDIO¹; ÁLVAREZ, ANA L.^{1*}; MUSCIA, LUCAS¹; CARÁ, VERÓNICA¹; MUZZIO, FEDERICO¹; ESPIL PAGANO, FEDERICO¹ Y ZULMA CATALDI¹

1: Facultad Regional Buenos Aires
Universidad Tecnológica Nacional
Medrano 951 CABA

cdominighini@frba.utn.edu.ar, anaalvarez@est.frba.utn.edu.ar, lucas_axel@hotmail.com, veronica_cara@hotmail.com, federico.muzzio@hotmail.com, ludhor@hotmail.com, zcataldi@gmail.com

Resumen. *La ósmosis inversa es un proceso que invierte el proceso natural que tiende a igualar concentraciones a través de una membrana semipermeable, por medio de una presión negativa al flujo natural. Este proceso es muy usado para desalinizar agua. La ósmosis inversa también remueve los sólidos naturales y los minerales del agua que son sustancias beneficiosas para que el agua sea considerada potable. El resultado es agua desmineralizada y estéril.*

En el presente estudio se analizaron las membranas de ósmosis inversa centrándose en su composición desde el punto de vista fisicoquímico de las mismas esperando obtener resultados significativos que puedan revelar la estructura y disposición de los tejidos y fibras de las capas que forman la membrana propiamente dicha. Esta membrana es formada por distintas capas enrolladas en forma espiralada sobre un caño soporte el cual tiene orificios por donde fluye el agua desalinizada. Mediante los análisis se pudo revelar la forma de las fibras y los tejidos que constituyen el conjunto de la columna de ósmosis inversa. Se comprobó que la membrana no tiene una estructura geométrica definida y repetitiva y no existe una secuencia geométrica estructural ni diámetro de poro definido.

Palabras clave: ósmosis inversa, membrana, contaminación.

1. INTRODUCCIÓN

Con el crecimiento de la población mundial, la demanda de agua dulce ha aumentado, si se suma a ello el crecimiento industrial, el tratamiento de aguas y efluentes se ha transformado en un factor determinante para el desarrollo de la sociedad. Es por esta razón que se ha declarado al agua dulce como un recurso valioso por su escasez, de acuerdo a la ubicación y recursos económicos de los distintos países, estos adoptan distintas técnicas de tratamientos de efluentes y aguas. Por ejemplo, en países donde la energía es cara, se opta por tratamientos como la evaporación de aguas salobres, en otros países ricos en aguas subterráneas se opta por tratamientos de intercambio iónico. Con el desarrollo de la tecnología actual se han creado nuevas alternativas para el tratamiento de aguas y efluentes como la ósmosis inversa, la cual ha tenido un desarrollo masivo en la desalación de aguas salobres, sobre todo en el campo industrial, reemplazando o complementando a los métodos anteriores, ya que no es excluyente de los otros. Y en algunos países se ha transformado en la única opción posible. [1]

En el presente estudio se analizaron las membranas de ósmosis inversa centrándose en su composición desde el punto de vista fisicoquímico de las mismas esperando obtener resultados significativos que puedan revelar la estructura y disposición de los tejidos y fibras de las capas que forman la membrana propiamente dicha.

2. HISTORIA

El proceso de osmosis inversa (OI) fue desarrollado hace unos 40 años, como un proceso industrial y en grandes plantas de desalinización de agua de mar. En los procesos industriales se emplean presiones muy elevadas, dependiendo del tipo de agua a tratar (desde 200 hasta 800 libras/pulgada cuadrada), para separar los sólidos disueltos.

El físico francés Nollet, en 1748, experimentó con el fenómeno de la osmosis al observar que el agua se difundía espontáneamente a través de una membrana de vejiga de cerdo hacia una cámara paralela conteniendo alcohol. Pfeffer, en 1877, realizó experimentos cuantitativos y empleó membranas artificiales; seguían consolidándose las bases para la ósmosis inversa. Durante los 200 años siguientes este interesante concepto y su contrapartida la osmosis inversa, no tuvo demasiadas aplicaciones tecnológicas relevantes.

A mediados de la década de 1950 los trabajos de Sourirajan y otros de la Universidad de Los Ángeles, adelantaron la tecnología de OI, hasta el punto que en 1958 pudieron fabricarse membranas artificiales, que es nuestro tema de análisis y desarrollo. [2]

3. PRINCIPIO DE LA OSMOSIS INVERSA

La ósmosis inversa consiste en separar un componente de otro en una solución, mediante las fuerzas ejercidas sobre una membrana semipermeable. Su nombre proviene de "ósmosis", el fenómeno natural por el cual se proveen de agua las células vegetales y animales para mantener la vida.

En el caso de la ósmosis, el solvente (no el soluto) pasa espontáneamente de una solución menos concentrada a otra más concentrada a través de una membrana semipermeable. Entre ambas soluciones existe una diferencia de energía originada en la diferencia de concentraciones. El solvente pasará en el sentido indicado hasta alcanzar el equilibrio. Si se agrega, a la solución más concentrada, energía en forma de presión, el flujo de solvente se detendrá cuando la presión aplicada sea igual a la presión osmótica aparente entre las dos soluciones. Esta presión osmótica aparente es una medida de la diferencia de energía potencial entre ambas soluciones. Si se aplica una presión mayor a la solución más concentrada, el solvente comenzará a fluir en el sentido inverso. Se trata de la ósmosis inversa, donde el flujo de solvente es una función de la presión aplicada, de la presión osmótica aparente y del área de la membrana presurizada. [3]

Los componentes básicos de una instalación típica de osmosis inversa consisten en un tubo que contiene la membrana, aunque normalmente se utilizan varios de estos tubos, ordenados en serie o paralelo. Una bomba suministra en forma continua el fluido a tratar en los tubos y, además, es la encargada en la práctica de suministrar la presión necesaria para producir el proceso.

Normalmente, antes de la membrana, se colocan distintos filtros que llevan a cabo un pretratamiento del agua que ingresa al sistema: un filtro de sedimentos de 5 micrones hecho cien por ciento de fibra de polipropileno que posee una alta capacidad para remover arena, partículas y óxidos; un filtro de carbón activado que remueve cloro, contaminantes orgánicos, pesticidas y químicos que afectan el sabor y el olor del agua, y un filtro de sedimentos de 1 micrón, también cien por ciento de polipropileno, que remueve arena, partículas y óxidos que no hayan sido removidos en las etapas previas.

Hoy en día existen tres configuraciones posibles de la membrana: el elemento tubular, el elemento espiral y el elemento de fibras huecas. Más del 60% de los sistemas instalados en el mundo trabajan con elementos en espiral debido a dos ventajas apreciables: la buena relación área de membrana/volumen del elemento, y el diseño, que le permite ser usado sin dificultades de operación en la mayoría de las aplicaciones, ya que admite un fluido con una turbiedad más de tres veces mayor que los elementos de fibra hueca.

Este elemento fue desarrollado a mediados de la década del 60. En la actualidad, estos elementos se fabrican con membranas de acetato de celulosa o poliamidas y con distinto grado de rechazo y producción.

El objetivo del proyecto es analizar las membranas de ósmosis inversa centrándose en su composición desde el punto de vista fisicoquímico de las mismas esperando obtener resultados significativos que puedan revelar la estructura y disposición de los tejidos y fibras de las capas que forman la membrana propiamente dicha.

Actualmente las membranas de ósmosis inversa están construidas en base a los polímeros como: acetato de celulosa, poliamidas, película delgada de TFM (copolímero del tetrafluoretileno) y una pequeña cantidad del perfluoro (éter de propil vinilo). En la mayoría de los casos no se conoce con precisión su estructura física y química cuando se utiliza ósmosis inversa, por lo que se van a analizar las porciones de una determinada área de las mismas tratando de revelar su disposición física.

Dichas membranas pueden separar los siguientes compuestos: los iones polivalentes son removidos más fácilmente (en un 99%) que los monovalentes (por ejemplo sodio en un 90%); los componentes orgánicos de alta masa molecular son removidos efectivamente, mientras que los de menor tamaño pasan a través de la membrana.

Dependiendo del material de constitución de la membrana, la calidad y la cantidad del agua producida a través de esta tecnología se podrán remover diferentes elementos. Cada uno de los materiales de las membranas exige ciertos requisitos respecto del agua de entrada, a fin de que la membrana tenga la vida útil estimada. Los factores que más afectan al material de constitución de la membrana son: la temperatura, el pH, las bacterias, el cloro libre y el índice de saturación de Langlier.

El índice de saturación de Langlier es la medida de la tendencia del agua a formar incrustaciones sobre las superficies por donde pasa y se debe calcular en todos los casos para su consideración, ya sea que resulte positivo o negativo.

Cuando se calcula el índice de Langlier se deben medir algunas características del agua de entrada, como la temperatura, los sólidos totales ionizados, la dureza del calcio, la alcalinidad y el pH. Si el índice es positivo, se considera que el agua de alimentación tiene un alto

potencial a formar incrustaciones y puede dañar la membrana. Si éste es el caso, se requiere de un pretratamiento del agua antes de entrar al sistema de ósmosis inversa.

Las membranas de acetato de celulosa pueden ser afectadas por la presencia de bacterias. Si el agua de suministro no se encuentra suficientemente clorada será necesario un pretratamiento con inyección de cloro para evitar daños causados por bacterias.

Por otro lado, las membranas de poliamida no son afectadas por bacterias, pero pueden ser destruidas por el cloro y otros agentes oxidantes. En este caso, el agua de entrada debe ser pretratada para remover el cloro y los otros componentes dañinos.

Para remover el cloro se puede usar carbón en forma efectiva, mientras que para remover otros agentes oxidantes se puede usar una inyección de bisulfito de sodio.

La membrana requiere que el agua a tratar no contenga cantidades excesivas de material coloidal, en especial materia orgánica. En la nano filtración, la eficiencia de remoción del arsénico alcanza a 90% [4]

La temperatura y la presión también pueden afectar el modo de operación de un sistema de ósmosis inversa. La temperatura del agua de entrada (a 25 °C) influye en la cantidad de agua que una determinada membrana es capaz de producir. Por cada °C que ésta disminuya por debajo de 25°C, habrá una reducción del 3% en la cantidad de agua producida. Cuando las temperaturas superan los 35°C, se producen daños en la mayoría de las membranas, por lo que resulta necesario medir la cantidad adecuada de agua de entrada y su temperatura.

La presión del agua de entrada puede afectar tanto la cantidad como la calidad del agua producida en el sistema de ósmosis inversa. Las presiones altas no causarán daños en las membranas y, por otra parte, la efectividad de la membrana para remover impurezas a bajas presiones de operación se verá reducida.

Un sistema de ósmosis inversa, que opera a 200 psig (13.6 bar), tendrá mayor calidad (entre un 5 y 10%) comparado con su operación a 60 psig (4.1 bar). Por debajo de 50 psig (3.4 bar), la calidad y la cantidad de agua producida se verán afectadas ya que, generalmente, cuanto más baja es la presión, menor será la cantidad de agua pura producida.

Viraraghavan, Subramanian y Swaminathan observaron que con diferentes tipos de membrana las remociones de As^{+3} y As^{+5} pueden variar entre 46 y 75% para concentraciones iniciales de As^{+3} de 0,04-1,3 mg/l. A concentraciones de 0,11-1,9 mg/l con el mismo tipo de membrana, se obtiene mayor eficiencia en la remoción del As^{+5} (98-99%) [5]

Las principales desventajas del método son las bajas tasas de recuperación de agua, la necesidad de operar a presiones bastante altas, los costos de operación altos, el agua tratada tiene muy bajos niveles de sólidos disueltos, lo que le confiere características corrosivas y bajos niveles de micronutrientes importantes para la salud humana.

4. ENSAYOS Y ANÁLISIS DE LAS MEMBRANAS COMERCIALES DE OSMOSIS INVERSA.

Se procedió tomando muestras de membranas comerciales con el fin de analizarlas tanto física como químicamente esperando poder obtener resultados significativos que nos puedan revelar la estructura y disposición de los tejidos y fibras de las capas que forman la membrana propiamente dicha.

Estas membranas están formadas por distintas capas enrolladas en forma espiralada sobre un caño soporte el cual tienen orificios por donde sale el producto. Las capas tienen funciones diferentes, como ser, la Malla de Alimentación por donde ingresa el agua a tratar, luego se encuentra la capa de membrana propiamente dicha, luego sigue la Malla de Producto que es la responsable de transportar el líquido purificado, y por debajo de ésta se encuentra otra capa de membrana y así se repite la secuencia a lo largo del espiral.

Se tomaron muestras de todas las capas, incluyendo la capa exterior de empaquetamiento de las mallas de la membrana, que luego se sometieron a análisis físicos y químicos.

4.1. Análisis Físico

El análisis físico se llevó a cabo mediante microscopía electrónica, se utilizó un microscopio de barrido electrónico de marca ZEISS modelo SUPRA 40, que permitió estudiar la estructura interna de todas las muestras.

Se procedió a analizar la cobertura de empaquetamiento (Figura 1) la cual reveló una estructura muy compacta y dura, en la que se observan largas fibras ordenadas longitudinalmente, entre estas se aprecian unos sedimentos que actúan como ligando entre estas fibras dándole resistencia mecánica y resistencia estructural al conjunto.

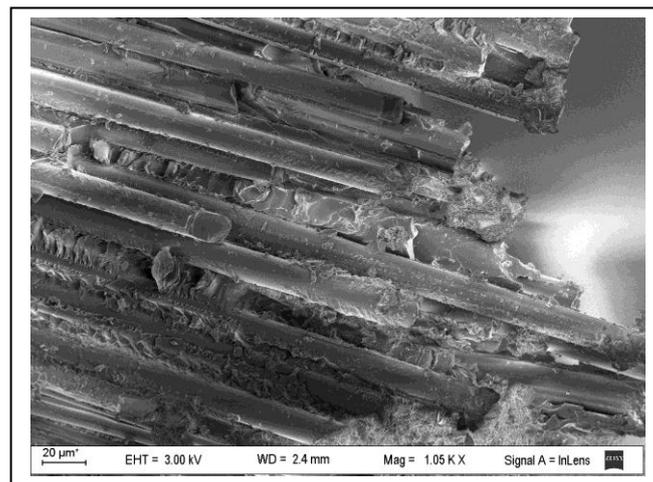


Figura 1 Cubierta exterior (1.05 Kx)

Se continuó el análisis de la capa que está por debajo, esta capa es la Malla de Alimentación, (Figura 2), que es donde ingresa el agua a ser tratada. Esta capa aporta un medio de soporte para las membranas y también aporta un medio fluido dinámico a la columna, ya que genera turbulencias que son ventajosas para ayudar a la penetración en la membrana propiamente dicha.

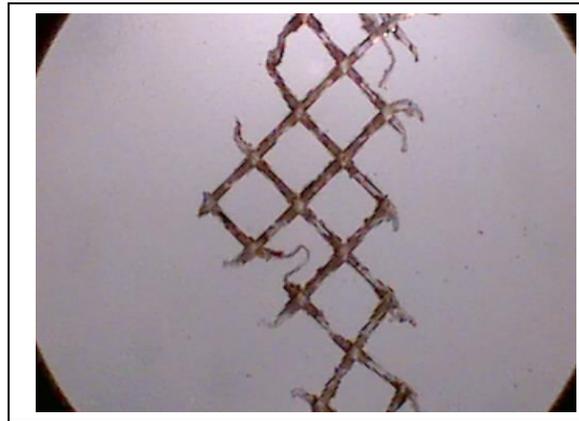


Figura 2 Malla de alimentación

Luego se continuó con el análisis de las membranas propiamente dichas, las que revelaron una estructura de fibras entrecruzadas, en las que el objetivo fundamental de análisis fue conocer el diámetro de poro estimado. Parece ser una estructura de fibras desordenadas y sin ninguna disposición geométrica repetitiva, no se puede saber con certeza el diámetro de poro ya que estas fibras pueden ser vistas abiertamente en las capas superiores, pero luego son cerradas a medida que se adentra en la misma. Por medio de otros ensayos físicos, se conoce que el rango de los diámetros de poro estimado esta alrededor de 0,0007 a 0,01 micras.

En las Figuras 3 y 4 se puede observar el entrecruzamiento de las fibras de la membrana de celulosa semipermeable, necesarias para el estudio y la evaluación de los diámetros de poro de la membrana, pudiendo concluir que no se puede dar datos precisos del diámetro de poro para lo que se plantea en el próximo análisis proceder con ensayos de cálculo de porosidad en sólidos celulósicos.

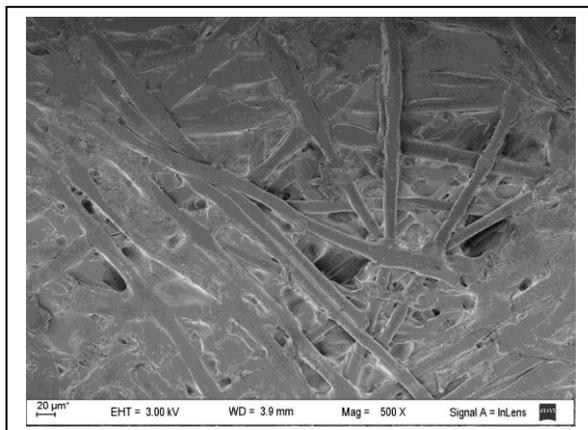


Figura 3 Membrana semipermeable (500x)

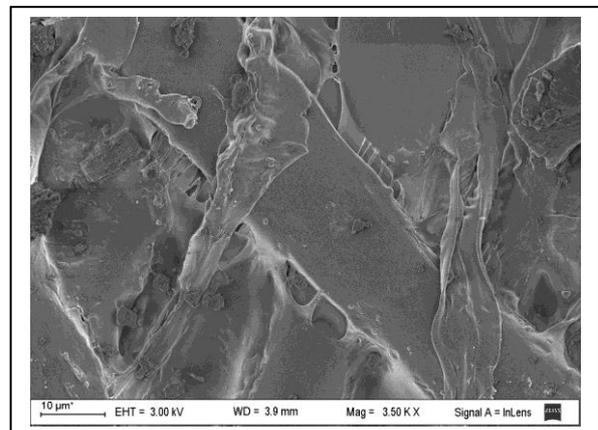


Figura 4 Membrana semipermeable (3.50 Kx)

Para el análisis de la capa llamada Malla de Producto, se puede observar a simple vista que es una lámina entretejida de filamentos con propiedades textiles. Esta capa es la involucrada en trasladar el agua tratada por la membrana semipermeable y que es transportada por medio de

esta capa hacia el tubo interno que es el llamado tubo de producto. En las Figuras 5 y 6 se observa la estructura y los puntos utilizados en la confección de la malla de producto.

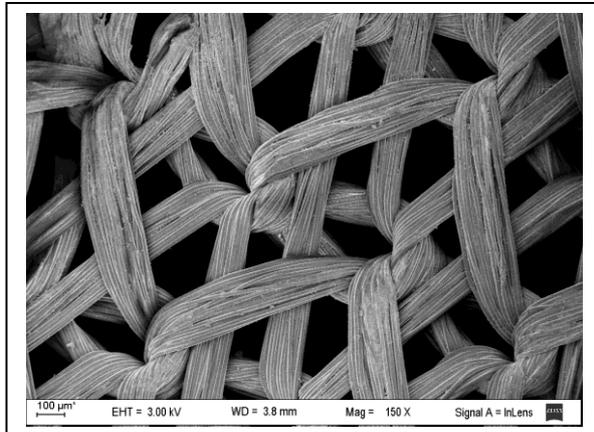


Figura 5 Malla de producto (150x)

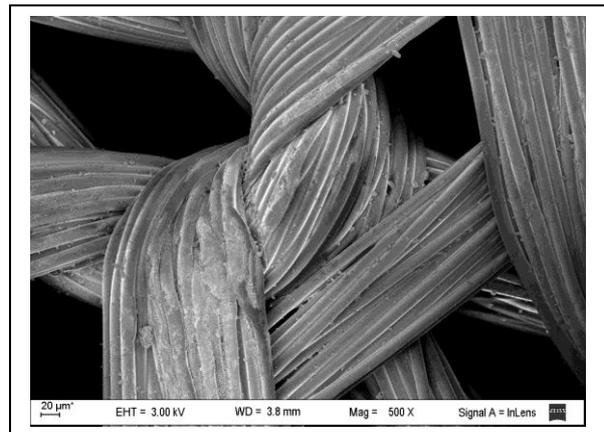


Figura 6 Malla de producto (500X)

4.2. Análisis Químico

Una vez realizado el análisis físico, se procedió hacer el análisis químico de las muestras mediante una herramienta del equipo que permite hacer un análisis espectral. Para la realización del análisis espectral hay que seleccionar una zona donde se quiere conocer la composición química y el equipo realiza el análisis espectral dando como resultado un gráfico con los picos de los elementos encontrados en el área seleccionada.

Para la selección del área se tomó una zona representativa del total de la membrana para obtener un resultado significativo de la composición porcentual de los elementos químicos de la muestra en cuestión.

Se procedió a analizar una parte de la capa de la cubierta exterior, que es una parte representativa (Figura 7).

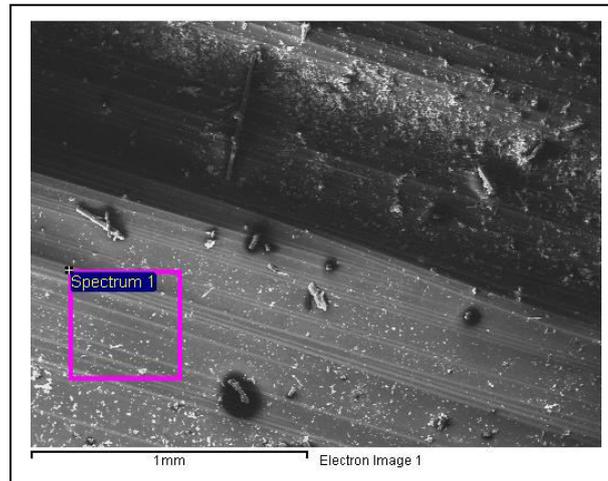


Figura 7 Espectroscopía de la cubierta exterior

Una vez analizada esta sección de la muestra, el equipo arroja los picos correspondientes de los elementos químicos de la membrana como se puede ver en la Figura 8.

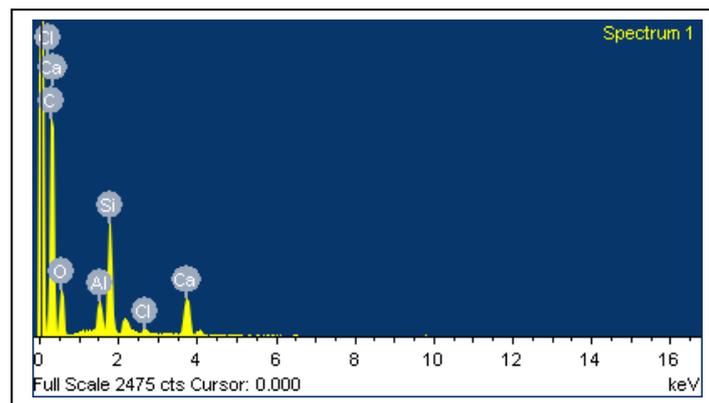


Figura 8 Picos correspondientes a los elementos composicionales de la capa exterior

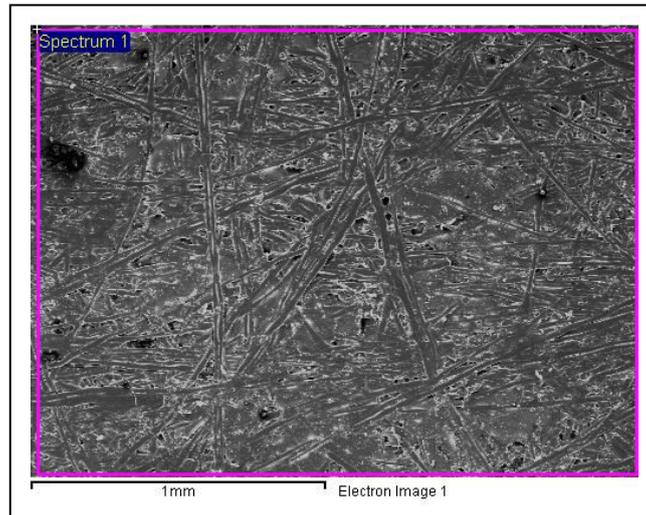
En la Tabla 1 se muestran los porcentajes máxicos de cada componente encontrado en la muestra y sus respectivos estándares.

Estándar: C como CaCO_3 ; O como SiO_2 ; Al como Al_2O_3 ; Si como SiO_2 ; Cl como KCl; Ca como Wollastonita

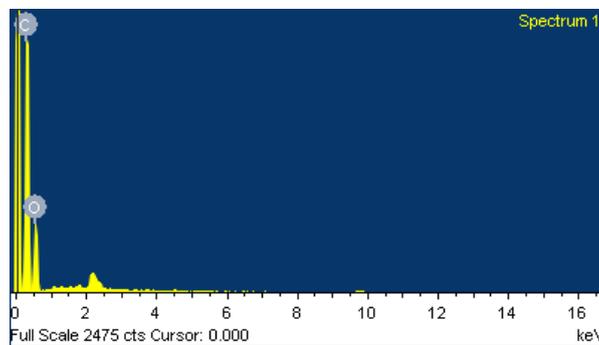
Elemento	Peso%	Atómico%
C	64.36	74.18
O	23.69	20.50
Al	1.65	0.85
Si	6.15	3.03
Cl	0.26	0.1
Ca	3.89	1.35
TOTAL	100	

Tabla 1 Porcentajes máxicos de cada componente

Luego se procedió a analizar las muestras de las membranas semipermeables de la misma manera que la muestra detallada anteriormente. En la Figura 9 se puede observar la muestra y el sector donde se realizó el análisis espectroscópico.

**Figura 9** Sección a realizar el análisis espectral de la capa de membrana semipermeable

En este caso se amplió el sector donde se realizó el análisis espectral, el cual arrojó los siguientes resultados:

**Figura 10** Picos correspondientes a los elementos de la membrana semipermeable

En la Figura 10 se pueden ver los picos correspondientes de los elementos de la membrana semipermeable.

En la Tabla 2 se ven los porcentajes máxicos de cada componente encontrado en la muestra con sus respectivos estándares.

Estándares: C como CaCO_3 ; O como SiO_2 ; Si como SiO_2

Elementos	Peso %	Atómico %
C	61.37	68.0
O	38.27	31.83
Si	0.36	0.17
TOTAL	100	

Tabla 2 Porcentajes máxicos de cada componentes

Por último se procedió a analizar la capa de la Malla de Producto, en la cual se procedió análogamente a las otras dos muestras.

En la Figura 11 se observa la selección de la zona donde se analizó la malla de producto, la cual se muestra a continuación.

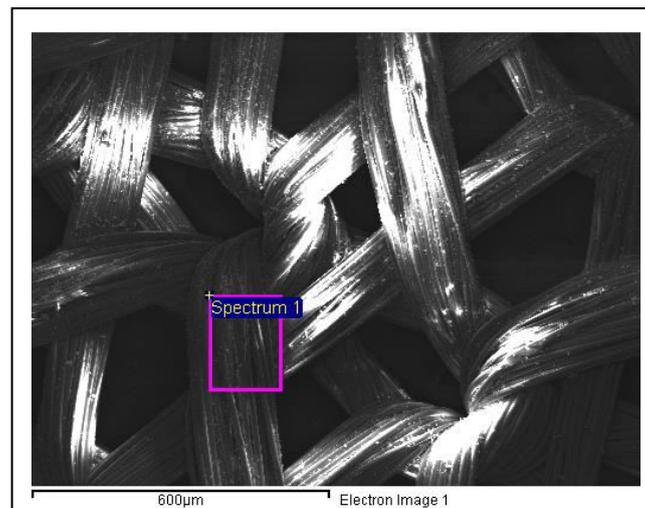


Figura 11 Sección a realizar el análisis espectral de la Malla de Producto

En la Figura 12 podemos ver los picos correspondientes de los elementos de la Malla de Producto.

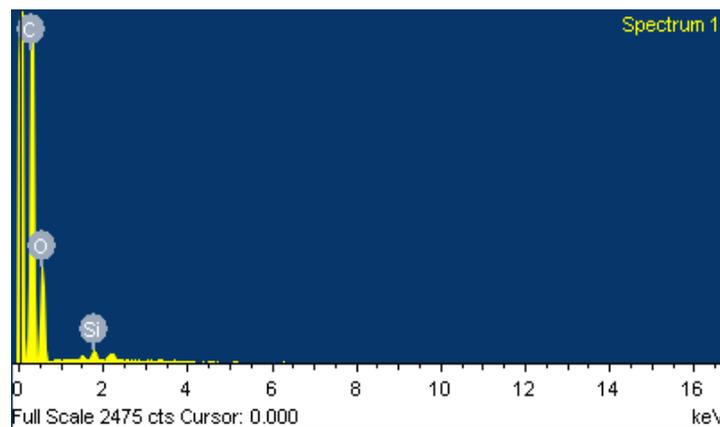


Figura 12 Picos correspondientes a los elementos de la Malla de Producto

A continuación se presenta la Tabla 3 con los porcentajes másicos de cada componente encontrado en la muestra con sus respectivos estándares.

Estándares: C como CaCO_3 ; O como SiO_2 ; Si como SiO_2

Elementos	Peso %	Atómico %
C	60.38	67.14
O	39.05	32.59
Si	0.57	0.27
TOTAL	100	

Tabla 3 Porcentajes másicos de la Malla de Producto

5. CONCLUSIONES

Mediante los análisis que se realizaron a las muestras de la membrana se pudieron revelar algunas de las propiedades y formas de las fibras y tejidos que constituyen el conjunto de la columna de osmosis inversa. Uno de los principales problemas fue que la capa de la membrana propiamente dicha no tiene una estructura geométrica definida y repetitiva. Por el contrario, es una estructura de largas fibras entrelazadas, a las que, al no estar uniformemente distribuidas, se hace imposible determinar una secuencia geométrica estructural, no pudiendo determinar el diámetro de poro de dicha membrana. En los próximos estudios se buscarán análisis para determinación de porosidad en sólidos que sean viables para el cálculo de la porosidad en la membrana semipermeable.

El análisis químico de la membrana semipermeable arroja unos leves porcentajes de silicio (medido como óxido de silicio) el cual proviene del agua subterránea; este silicio proviene de la arena y es uno de los problemas más importantes a la hora del deterioro de la membrana, ya que a una alta presión de operación rompe la membrana haciendo que pase un porcentaje de agua sin tratar por esos orificios. También se pueden observar sedimentos de silicio en las muestras de la malla de producto, las cuales tienen porcentajes similares de retención del silicio que traspasó la membrana de osmosis inversa.

Este es uno de los aspectos a mejorar en el futuro diseño de membranas de ósmosis inversas para darle mayor resistencia a la corrosión generada por el óxido de silicio.

En la cubierta exterior se pudo observar que es una estructura compacta muy resistente, y tanto el análisis químico como el físico revelan que por sus componentes y su estructura fibrosa compacta se podría estar en presencia de una resina o fibra de vidrio.

Una vez obtenidos estos resultados seguirá la investigación, proponiendo sustitutos de estos materiales que presenten características similares y mejoras, tanto a la resistencia como a la selectividad de los iones indeseables pudiendo obtener mejoras con materiales de fabricación nacional.

Asimismo, se analizarán distintos materiales adsorbentes (carbón activado, albúmina activada, hierro) para tratar de mejorar el pretratamiento y así lograr una mayor vida útil de la membrana.

REFERENCIAS

- [1] Waypa JJ, Elimelech M, Hering JG. Arsenic removal by RO and NF membranes. *Journal-American Water Works Association*. 1997;89(10):102-114.
- [2] Dominighini C, Cataldi Z, Olivero M, et al. Análisis de Membranas de Ósmosis Inversa para aguas con alto contenido de Arsénico. Paper presented at: XII Safety, Health and Environment World Congress; Julio 22-25, 2012; San Pablo, Brasil.
- [3] Arsenic in drinking water, treatment technologies. In: Agency USEPA, ed. Vol EPA/600/R-06/001. Washington D.C.: USEPA; 1997.
- [4] Johnston R, Heijnjen H, Wurzel P. Arsenic in Drinking Water. In: Technology SW, ed: OMS; 2001.
- [5] Viraraghavan T, Subramanian K, Swaminathan T. Drinking water without arsenic: a review of treatment technologies. *ENSIC environmental systems reviews*. Vol 37: ENSIC; 1994.