

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA



TESIS DOCTORAL

**APLICACIONES DE LA NANOFILTRACION PARA EL
ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA POTABLE
DESTINADA LA INDUSTRIA FARMACEUTICA Y
TRATAMIENTO DE VERTIDOS TOXICOS
CONTENIENDO METALES PESADOS CROMO (VI) Y
PLOMO (II).**

Alberto Otero Fernández

Ldo. en Farmacia y Graduado en Optica y Optometría
Master Universitario en Ingeniería Química "Producción y Consumo Sostenible"

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica
Facultad de Ciencias. UNED

Madrid, junio 2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA



Facultad de Ciencias. UNED
Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica

TESIS DOCTORAL

**APLICACIONES DE LA NANOFILTRACION PARA EL
ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA POTABLE
DESTINADA LA INDUSTRIA FARMACEUTICA Y
TRATAMIENTO DE VERTIDOS TOXICOS
CONTENIENDO METALES PESADOS CROMO (VI) Y
PLOMO (II).**

Presentada por **Alberto Otero Fernández**
Ldo. en Farmacia y Graduado en Optica y Optometría
Master Universitario en Ingeniería Química "Producción y Consumo Sostenible"



Grupo de Investigación: Ingeniería de los Procesos de Filtración
con Membranas "IPFM-UC". Universidad de Cantabria.
Departamento de Ingeniería Química & Biomolecular

Memoria para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Director
Dr. J.A. Otero Hermida
Profesor Titular de Universidad
Dpto. Ingeniería Química & Biomolecular
Universidad de Cantabria

Tutor
Dr. A. Maroto Valiente
Profesor Contratado Doctor
Dpto. de Química Inorgánica y
Técnica. UNED

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. José Antonio Otero Hermida por la gran ayuda prestada en la dirección del trabajo y guía en lo referente a los Procesos de filtración con membranas, que forma parte de esta Tesis Doctoral.

Al Dr. Angel Maroto Valiente, por la supervisión de la investigación especialmente en lo relativo a la Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS

A la Universidad nacional de Educación a Distancia (UNED), por permitirme presentar esta Tesis Doctoral.

A los miembros del Grupo de Investigación “Ingeniería de los Procesos de Filtración con Membranas (IPFM)”, de la Universidad de Cantabria, D. Saul Luguera González, D. Pablo González Barrero y especialmente a D. Pedro Díaz Guridi su gran ayuda en todo lo relacionado con el potencial “z”.

A los integrantes del Grupo de Investigación “Group of Surfaces and Porous Materials” (SMAP) de la Universidad de Valladolid, Dr. Antonio Hernández Giménez, Dr. Pedro Prádamos del Pico y Dr^a Laura Palacio, su colaboración en la Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).

Muchas gracias a todos

El Dr. Rajindar Singh en 2008, en una famosa carta al editor de la prestigiosa revista *Journal Membrane Science* , alertaba sobre “ << los problemas presentes y futuros de la escasez de agua en el sentido que este sería el mayor problema que debería afrontar la humanidad en el siglo XXI, por delante del calentamiento global o la falta de recursos petrolíferos....>>>

Esta Tesis Doctoral está enfocada fundamentalmente a llamar la atención sobre el grave problema de suministro de este bien tan escaso y muchas veces olvidado que se llama “AGUA”.

Esta es mi pequeña aportación en el camino hacia una mayor conciencia del problema.

INDICE GENERAL

RESUMEN

ABSTRACT

CAPITULO

| | | |
|--------|--|---|
| 1. | INTRODUCCION | 2 |
| 1.1. | Planteamiento | |
| 1.2. | Objetivos | 3 |
| 1.2.1. | Objetivos específicos | |
| 1.3. | Estructura de la Tesis Doctoral | 4 |

CAPITULO II

| | | |
|--------|--|----|
| 2. | EL PROBLEMA DEL AGUA COMO FACTOR LIMITANTE DE LA ACTIVIDAD HUMANA | |
| 2.1. | Antecedentes | 9 |
| 2.2. | La contaminación ambiental | 11 |
| 2.3. | El Ciclo hidrológico | 12 |
| 2.3.1. | El ciclo del agua | |
| 2.3.2. | Fases del ciclo del agua | |
| 2.4. | Gestión de las aguas | 18 |
| 2.4.1. | Integración de las Aguas Residuales en el ciclo del agua | |
| 2.5. | El problema del agua y el saneamiento | 28 |
| 2.5.1. | Introducción | |
| 2.5.2. | El problema del agua | |
| 2.5.3. | ¿Cuál es la situación en relación con el saneamiento?. | |
| 2.5.4. | Evaluación del problema del agua y el saneamiento 1990-2015 | |
| 2.5.5. | ¿Cuál será la evolución futura del problema del agua y el saneamiento?. | |

CAPÍTULO III

| | | |
|-----------|---|----|
| 3. | EL AGUA DE ALTA PUREZA (UPW-HPW) | |
| 3.1. | Introducción | 42 |
| 3.2. | El agua de alta pureza (UPW-HPW) | |
| 3.2.1 | Importancia de la UPW y evolución histórica de las tecnologías | |
| 3.2.1.1 | Interés de agua de alta pureza | |
| 3.2.1.2 | Características del agua de alta pureza | |
| 3.2.1.3. | Evolución de las tecnologías para la obtención del agua de alta pureza | |
| 3.2.2 | Obtención de Agua de Alta pureza..... | 50 |
| 3.2.2.1 | Etapas básicas en la obtención de UPW-HPW .. | |
| 3.2.3 | Obtención de agua ultrapura para diferentes industrias | 55 |
| 3.2.3.1 | Producción de agua de alta pureza destinada a vapor para generación de electricidad | |
| 3.2.3.1.1 | La Producción de electricidad | |

| | | |
|-----------|---|--------------|
| 3.2.3.1.2 | Importancia del control de calidad del agua | |
| 3.2.3.1.3 | Tecnologías utilizadas en la obtención de agua de alta pureza para turbinas de vapor. | |
| 3.2.3.1.4 | | Aplicaciones |
| | industriales..... | 70 |
| 3.2.3.2 | Producción de agua para la Industria Electrónica..... | 73 |
| 3.2.3.2.1 | La industria de semiconductores (chips) | |
| 3.2.3.2.2 | Características del agua utilizada en la fabricación de circuitos integrados | |
| 3.2.3.2.3 | Tecnologías para la obtención de agua de alta pureza para la industria electrónica | |
| 3.2.3.2.4 | Aplicaciones industriales y comerciales..... | 94 |
| 3.2.3.3 | Producción de UPW en otras industrias. | |

CAPÍTULO IV

4. EL AGUA DE CALIDAD FARMACÉUTICA (WPU)

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1 | La Industria Farmacéutica..... | 101 |
| 4.2 | El Agua de calidad farmacéutica (WPU)..... | 104 |
| 4.2.1. | Clasificación de los tipos de aguas WPU | |
| 4.2.1.1 | Agua purificada (PW) | |
| 4.2.1.2 | Agua para inyección (WFI) | |
| 4.2.1.3 | Agua para hemodiálisis (WFH) | |
| 4.2.1.4 | Agua altamente purificada (WHP) | |
| 4.3. | Producción de agua de alta pureza para la Industria Farmacéutica..... | 108 |
| 4.3.1. | Características del agua de usos farmacéutico (WPU) | |
| 4.3.2. | Calidades del agua para usos farmacéuticos..... | 116 |
| 4.3.2.1 | Evolución de la normativa en la Ph. Eur. Y la USP para el WPU | |
| 4.3.2.2 | Utilización de los diferentes tipos de agua en la industria | |
| 4.3.3 | Tecnologías utilizadas en la obtención de WPU..... | 126 |
| 4.3.4 | Operaciones unitarias y auxiliares..... | 134 |
| 4.3.5 | Producción de PW, WFI y WFH..... | 165 |
| 4.3.6 | Aplicaciones industriales..... | 176 |
| 4.3.7 | Soluciones comerciales..... | 184 |
| 4.4. | La Nanofiltración (NF) en la obtención de agua de calidad Farmacéutica..... | 200 |

CAPITULO V

5. PROBLEMAS FUTUROS PARA EL SUMINISTRO DE AGUA.....

| | | |
|------|---|-----|
| 5.1. | Problemas por el aumento de la Población..... | 206 |
| 5.2. | Consecuencias por aumentar las zonas Urbanizables..... | 213 |
| 5.3. | Paso de la Ciudad tradicional, a las “mega” y “giga”..... | 217 |
| 5.4. | El Agua: La agricultura, alimentos y productividad..... | 222 |
| 5.5. | El Crecimiento de la empresarial..... | 236 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.6. | Aumento del PIB y el dilema del binomio: Energía/Agua | 239 |
|------|--|-----|

CAPITULO VI.....248

| | | |
|--------|--|-----|
| 6. | LA CONTAMINACION, EL CAMBIO CLIMATICO Y OTROS PROBLEMAS QUE AFECTAN AL CICLO DEL AGUA | |
| 6.1. | La Contaminación de las aguas por los metales Pesados | 249 |
| 6.2. | La contaminación derivada del cromo | 251 |
| 6.2.1. | Efectos tóxicos del cromo | |
| 6.2.2. | Normativa regulatoria | |
| 6.2.3. | Tecnologías aplicadas para la eliminación de Cr | |
| 6.3. | La contaminación derivada del plomo | 261 |
| 6.3.1. | Efectos tóxicos del plomo | |
| 6.3.2. | Normativa regulatoria | |
| 6.3.3. | Tecnologías aplicadas para la eliminación de cromo | |
| 6.4. | El estrés hídrico | 268 |
| 6.5. | Los efectos del cambio climático | 278 |
| 6.5.1. | Efectos sobre la elevación del nivel del mar | |
| 6.5.2. | Efectos sobre la acidificación del agua de mar | |
| 6.6. | La huella hídrica | 296 |
| 6.7. | Resiliencia ambiental: el agua y el cambio climático / clima inteligente | 301 |

CAPITULO VII

| | | |
|----------|--|------|
| 7. | PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS | 305 |
| 7.1. | Antecedentes | |
| 7.1.1. | Diferentes procesos con membranas | |
| 7.1.2. | Fuerzas impulsoras a través de membranas | |
| 7.2. | Procesos de separación mediante gradiente de Presión | 317 |
| 7.2.1. | Introducción: Aspectos generales | |
| 7.2.1.1. | El espectro de filtración | |
| 7.2.1.2. | Modos de filtración | |
| 7.2.1.3. | Descripción de los procesos y terminología | |
| 7.3. | Clasificación de los diferentes procesos de Filtración con membranas (PDPM) | 329. |
| 7.3.1. | Microfiltración (MF) | |
| 7.3.2. | Ultrafiltración (UF) | |
| 7.3.3. | Osmosis Inversa (OI/RO) | |
| 7.4. | Nanofiltración (NF) | 338 |
| 7.4.1. | Antecedentes y generalidades | |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 7.4.2. | Tipos de membranas y módulos..... | 340 |
| 7.4.2.1 | Membranas y su clasificación | |
| 7.4.2.1.1 | Nuevos desarrollos Nanomateriales | |
| | Polimerización interfacial (IP) | |
| | Tratamiento con plasma | |
| 7.4.2.1 | Módulos y configuración..... | 347 |
| 7.4.3. | Caracterización de membranas..... | 351 |
| 7.4.3.1. | Macroscópico | |
| 7.4.3.2. | Microscópico | |
| 7.4.4. | Factores que afectan al comportamiento de las membranas..... | 354 |
| 7.4.4.1. | F. actores que afectan a la permeabilidad | |
| | <i>Ensuciamiento</i> | |
| | <i>Incrustaciones</i> | |
| 7.4.4.2. | Factores que afectan a la selectividad | |
| | <i>Efectos de la carga de la membrana de NF sobre la separación</i> | |
| 7.4.5. | Ensuciamiento y limpieza de las membranas..... | 357 |
| 7.4.6. | Polarización por concentración y transferencia de materia | |
| 7.4.6.1. | Cálculo del coeficiente de transferencia de materia | |
| 7.4.6.2. | Método de variación de la velocidad | |
| 7.4.7. | Modelado y diseño en Nanofiltración (NF)..... | 363 |
| 7.4.7.1. | Modelos de transporte en Nanofiltración (NF) | |
| | <i>Modelo de Spiegler-Kedem</i> | |
| 7.4.7.2. | Modelos basados en diseño de experimentos | |
| 7.4.8. | Aplicaciones de los procesos de filtración con membranas en la eliminación de Cr y Plomo | |
| 7.4.8.1. | Aplicaciones para el Cromo..... | 370 |
| | <i>Ultrafiltración</i> | |
| | <i>Nanofiltración</i> | |
| 7.4.8.2. | Aplicaciones para el Plomo..... | 374 |

CAPÍTULO VIII

| | | |
|------------|---|-----|
| 8. | Materiales y Métodos | 380 |
| 8.1 | Materiales | |
| 8.1.1 | Membranas y módulos | |
| 8.1.2 | Muestras | |
| 8.1.2.1 | Agua potable utilizada en los ensayos | |
| 8.1.2.2 | Disoluciones de sales simples y mezcla de sales | |
| 8.1.2.3 | Muestras de agua sintética conteniendo Cr (VI) y Pb (II) | |
| 8.1.3 | Productos Químicos | |
| 8.2 | Planta Piloto y protocolo de experimentos | 385 |
| 8.2.1 | Descripción de la Planta Piloto | |
| 8.2.2 | Experimentos de nanofiltración | 388 |
| 8.2.2.1 | Modos de operación | |
| | <i>Experiencias en Reflujo Total</i> | |
| | <i>Experiencias en modo batch</i> | |
| 8.2.2.2 | Productividad de las membranas (AFC80; AFC40 y AFC30) | |
| 8.2.2.3 | Ensayos de selectividad de las membranas (AFC80; AFC40 y AFC30) | |
| 8.2.3 | Efecto de las variables de operación (P, T ^a , Q, concentración).... | 390 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | <i>Efecto de la presión</i> | |
| | <i>Efecto de la temperatura</i> | |
| | <i>Efecto del caudal de alimentación</i> | |
| | <i>Efecto de la concentración</i> | |
| 8.2.4 | Limpieza, esterilización y preservación de las membranas | |
| 8.3. | Caracterización de las membranas | 391 |
| 8.3.1 | Comportamiento: Productividad y selectividad | |
| 8.3.1.1 | Productividad (Permeabilidad) | |
| | Estado inicial de las membranas | |
| | Estabilidad con el tiempo | |
| | Test de permeabilidad para el agua destilada (PWP) | |
| | Constante de permeabilidad (A_w) | |
| | Energía de activación de las membranas | |
| 8.3.1.2 | Selectividad | |
| | Experiencias con disoluciones salinas simples | |
| | Experiencias con las disoluciones de Cr (VI) | |
| | Experiencias con las disoluciones de Pb (II) | |
| 8.3.2 | Carga de las membranas: AFC80, AFC40 y AFC30 | 393 |
| 8.3.2.1 | Carga de la membranas según la serie de PEETERS | 394 |
| 8.3.2.2 | Potencial “z”. Punto Isoeléctrico (PI) | 394 |
| 8.3.4 | Composición de la capa activa: Análisis XPS | 397 |
| 8.3.2 | Parámetros estructurales: Microscopia (AFM) ...401 | |
| 8.4. | Diseño de Experimentos | 408 |
| 8.5. | Métodos analíticos y Toma de muestra | |

CAPITULO IX

| | | |
|---------------|---|------|
| 9. | Resultados y Discusión | 411 |
| 9.1. | Caracterización de las membranas AFC80, AFC40, AFC30 | |
| 9.1.1. | Productividad (Permeabilidad) | |
| 9.1.1.1 | Membrana AF80^{PCI} | 411 |
| | <i>Estado inicial de las membranas</i> | |
| | <i>Evolución del flujo de permeado con el tiempo</i> | |
| | <i>Test de permeabilidad para el agua destilada (AD-PWP)</i> | |
| | <i>Constante de permeabilidad para el agua destilada A_w</i> | |
| 9.1.1.2 | Membrana AF40^{PCI} | 418. |
| | <i>Idem</i> | |
| 9.1.1.3 | Membrana AF30^{PCI} | 424 |
| | <i>Idem</i> | |
| 9.1.1.4 | Análisis comparativo de las tres membranas: AFC80, AFC40, AFC30 | |
| | <i>Análisis comparativo del Flujo de permeado (J_{PWP})</i> | |
| | <i>Análisis comparativo de la constante de permeabilidad (A_w)</i> | |
| | <i>Energía de activación (E_a)</i> | |
| | <i>Análisis comparativo global</i> | |
| 9.1.2 | Selectividad | 435 |
| 9.1.2.1. | Experiencias con disoluciones simples | |
| 9.1.2.1.1. | Membrana AFC80 | 435 |
| | <i>Disolución NaCl (0,01M)</i> | |

| | | |
|---------------|---|-----|
| | <i>Disolución CaCl₂ (0,0073 M)</i> | |
| | <i>Disolución Na₂SO₄ (0,00769 M)</i> | |
| 9.1.2.1.2. | Membrana AFC40 | 439 |
| | <i>Idem</i> | |
| 9.1.2.1.3. | Membrana AFC30 | 443 |
| | <i>Idem</i> | |
| 9.1.2.2 | Análisis comparativo de las tres membranas: AFC80, AFC40, AFC30..... | 446 |
| | <i>Análisis comparativo del Flujo de permeado (J_P)</i> | |
| | <i>Análisis comparativo del Rechazo salino (Selectividad)</i> | |
| 9.1.3. | Carga de las membranas vs. Rechazo salino: AFC80 ,AFC30;AFC40 | 452 |
| 9.1.3.1. | Consideraciones sobre la carga de las membranas de NF | |
| 9.1.3.2. | Rechazo salino en relación con la carga de la membrana | |
| 9.1.3.3. | Clasificación de las membranas por su carga (Peeters) | |
| 9.1.3.3.1. | Membrana AFC80 | |
| 9.1.3.3.2. | Membrana AFC40 | |
| 9.1.3.3.3. | Membrana AFC30 | |
| 9.1.3.3.4 | Resumen de la carga de las membranas | |
| 9.1.4. | Potencial “Z”. Punto Isoeléctrico | 467 |
| 9.1.4.1. | Medidas del potencial zeta en las membranas tubulares AFC | |
| 9.1.4.1.1. | Membrana AFC80. Medidas del potencial “z” | |
| 9.1.4.1.2. | Membrana AFC40 | |
| 9.1.4.1.3. | Membrana AFC30 | |
| 9.1.4.1.4 | Resumen del Punto Isoeléctrico de las membranas | |
| 9.1.4.1.4.1. | <i>Efecto de la naturaleza del electrolito</i> | |
| 9.1.4.1.4.2. | <i>Efecto de la fuerza iónica</i> | |
| 9.1.4.1.4.3. | <i>Efecto del pH</i> | |
| 9.1.5. | Composición de la capa activa: Análisis con XPS | 479 |
| 9.1.5.1. | Comparación de los resultados con el rechazo salino y potencial “z” | |
| 9.1.6. | Microscopia de Fuera Atómica (AFM) | |
| 9.1.6.1. | Membrana AFC80. Imágenes de AFM | |
| 9.1.6.2. | Membrana AFC40. Imágenes de AFM | |
| 9.1.6.3. | Membrana AFC30. Imágenes de AFM | |
| 9.1.6.4. | Tamaño y distribución de poro en las membranas | |
| 9.2. | APLICACIONES DE LA NANOFILTRACION PARA EL ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA POTABLE PARA LA INDUSTRIA FARMACEUTICA | 498 |
| 9.2.1. | Antecedentes: El agua de calidad farmacéutica (WPU) | |
| 9.2.2. | Agua Purificada (PW). Agua para Inyección (WFI). Agua altamente purificada (HPW) | |
| 9.2.3. | Futuro de la Nanofiltración (NF) en la obtención de agua de calidad farmacéutica | |
| 9.2.4. | La conductividad como criterio de pureza | |
| 9.2.5. | Experiencias con la membrana AFC80 | 511 |
| 9.2.5.1 | Diseño factorial y Superficie respuesta. Membrana AFC 80 <i>Gráficas de contorno sobre el (J_p). Membrana AFC80</i> <i>Gráficas de contorno sobre el Rechazo R, (%). Membrana AFC80</i> <i>Efectos principales para el Flujo (J_p) y el Rechazo (R, %).</i> | |

| | | |
|-------------|--|------|
| | <i>Gráficas de superficie respuesta del Rechazo, R(%).</i> | |
| 9.2.6. | Experiencias con la membrana AFC40 | 523 |
| | Idem | |
| 9.2.6.1 | Diseño factorial y Superficie respuesta. Membrana AFC 40 | |
| | Idem | |
| 9.2.7. | Experiencias con la membrana AFC30 | 534 |
| | Idem | |
| 9.2.7.1 | Diseño factorial y Superficie respuesta. Membrana AFC 30 | |
| | Idem | |
| 9.2.8. | Aplicaciones de la Nanofiltración (NF) en la obtención de agua de calidad farmacéutica (WPU) | 542 |
| | Membrana AFC 80 | |
| | Membrana AFC 40 | |
| | Membrana AFC 30 | |
| 9.2.8.1. | Evolución del flujo (J_P) y el rechazo (R) del agua de red (AR) | |
| 9.2.8.2. | Discusión de los resultados | |
| 9.2.8.3. | Propuestas para nanofiltración (NF) en la producción de WPU | |
| 9.2.9. | Conclusiones sobre las aplicaciones de la Nanofiltración en la producción de agua ultrapura (WPU) | 552 |
| 9.3. | Tratamiento del agua residual conteniendo sales de Cr(VI) | 553 |
| 9.3.1. | Membrana AFC 80: Efectos de las variables de operación | 554 |
| | <i>Experiencias de filtración</i> | |
| | <i>Efectos sobre el Flujo de permeado (J_v)</i> | |
| | <i>Efectos sobre el Rechazo (%)</i> | |
| 9.3.1.1. | Conclusiones para la membrana AFC80 | 563. |
| 9.4. | Tratamiento del agua residual conteniendo sales de Pb (II) | 564 |
| 9.4.1. | Membrana AFC 80: Efectos de las variables de operación ... | 564 |
| | <i>Experiencias de filtración</i> | |
| | <i>Efectos sobre el Flujo de permeado (J_v)</i> | |
| | <i>Efectos sobre el Rechazo (%)</i> | |
| 9.4.2. | Cumplimiento de la normativa de la OMS para el plomo (II) | 573 |
| 9.4.2.1. | Conclusiones | |
| 9.5. | Modelado | 578 |
| 9.5.1. | Membrana AFC80 | |
| 9.5.2. | Diseño de factorial: Agua potable (J_p y R) | 582 |
| 9.5.2.1 | Membrana AFC80 | |
| 9.5.2.2 | Membrana AFC40 | |
| 9.5.2.3 | Membrana AFC30 | |

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Etapas del proceso del ciclo del agua

Tabla 2.2. Estimación de la distribución mundial del agua del planeta.

Tabla 2.3. Cobertura mundial en agua y saneamiento*

Tabla 3.1. Conductividad de las Aguas a 25°C (Adaptado de AQUARIUS)*

Tabla 3.2. Impurezas del agua y la pureza del agua para diferentes tipos aguas*

Tabla 3.3. Clasificación de la calidad del agua. Adaptado de British Water (1986)*.

Tabla 3.4. Conductividad y resistencia específica para especies iónicas. Osmonics (1997).

Tabla 3.5. Tecnologías básicas utilizadas en la producción de agua de alta pureza UPWHPW.

Tabla 3.6. Características de agua de alimentación a calderas. Adaptada a partir de (ASME)*

Tabla 3.7. Pureza de vapor para turbinas con vapor sobrecalentado, aplicable al vapor a temperaturas por debajo de 600 ° C.

Tabla 3.8. Pureza de vapor para turbinas con vapor saturado sin sobrecalentamiento.

Tabla 3.9. Capacidad mundial de fabricación de obleas de 300 mm.

Tabla 3.10. Requisitos para el agua en el punto de distribución (PD) en las industrias de electrónica y semiconductores, ASTM D5127-07.

Tabla 3.11. .Requisitos para el agua en el punto de distribución en las industrias de electrónica y semiconductores, ASTM D5127-13*

Tabla 3.12. Variaciones significativas entre las normas ASTM (D5127-07 // D5127-13) *

Tabla 3.13. Recomendaciones contempladas en las normas de la SEMI F63's para el agua ultrapura (UPW).

Tabla 3.14. Recomendaciones contempladas en las normas de la ITRS, para el año 2011 y siguientes, en relación al agua ultrapura (UPW).

Tabla 2.3. Distintos tipos de agua en diferentes farmacopeas

Tabla 4.1. Características del agua purificada (PW).

Tabla 4.2. Características del agua para inyección (WFI).

Tabla 4.3. . Diferentes estándares de agua para usos farmacéuticos*

Tabla 4.4. Requisitos para los distintos tipos de aguas en la USP y Ph Eur.

Tabla 4.5. Diferencias entre PW, HPW y WFI, contempladas en la USP y la EP.

Tabla 4.6. Características de los diferentes tipos de aguas contemplados en la Real Farmacopea Española (RFE, 2002; 2ª Edición) y la European Pharmacopea 6, th Edition (EP, 2009)*

Tabla 4.7. Diferentes tipos de aguas para usos farmacéuticos recogidas en las distintas Farmacopeas.

Tabla 4.8. Situación de las farmacopeas a nivel internacional*

Tabla 4.9. Especificaciones actuales en la Ph. Eur. para el agua altamente purificada (HPW), agua para inyecciones (WFI) y agua esterilizada para inyecciones (SWFI)*

Tabla 4.10. Calidades del agua utilizados en Productos medicinales estériles (a)

Tabla 4.11. Calidades del agua para productos no estériles (a)

Tabla 4.12. Clase de agua utilizada en la fabricación de Ingredientes Farmacéuticos Activos (API 's)(a)

Tabla 4.13. Agua utilizada durante la fabricación de productos medicinales en los cuales no se

incorpora en la formulación final (ª)

Tabla 4.14. Tipo de agua utilizada durante limpieza, enjuagues y aclarados de los equipos (ª)

Tabla 4.15.. Evolución de las especificaciones de calidad del Agua para usos farmacéuticos (WPU), en la Farmacopea americana (USP).

Tabla 4.16. Tipos de aguas para usos farmacéuticos recogidos en la Ph. Eur. y situación del Agua para inyección (WFI-0169), antes de la revisión de su norma.

Tabla 4.17 Parámetros y límites que deben cumplir los sistemas de producción y los indicados en la nueva monografía de WFI.

Tabla 4.18. Datos suministrados por las empresas farmacéuticas sobre el rendimiento de las tecnologías que no emplean destilación para la producción de HPW y agua purificada (PW)*.

Tabla 4.19 (a). Requisitos del agua de alimentación del módulo EDI-310, que procede del perneado de un equipo de osmosis inversa (RO),

Tabla 4.19 (b). Condiciones de funcionamiento del módulo EDI-310.

Tabla 4.20. Especificaciones técnicas de los equipos e RO de Doble aso ULTRA-RO*

Tabla 4.21. Requisitos de la calidad del agua y del líquido de diálisis*

Tabla 4.22. Niveles de sustancias sometidas a control en Diálisis

Tabla 5.1. Población mundial en 2015 en las principales áreas del planeta y su proyección para los años 2030, 2050 y 2100.

Tabla 5.2. Los diez países más poblados del mundo en 2015 y su previsión par el 2050.

Tabla 5.3. Reloj de la Población mundial 2016.

Tabla 5.4. Evolución de la población de las Megaciudades del Mundo en el período 2015-2030.

Tabla 5.6. Productividad del agua para diferentes alimentos.

Tabla 5.7. Relación de alguno de los componentes de la dieta con las necesidades de agua (*)

Tabla 5.8. Crecimiento del PIB mundial real por década 1960-2015.

Tabla 6.1. Escala para medir el estrés hídrico. Adaptada de Falkenmark (1989)

Tabla 7.1. Desarrollo histórico de los procesos con membranas

Tabla 7.2. Diferentes procesos de separación y sus fuerzas impulsoras*.

Tabla 7.3. Clasificación y características de los procesos de filtración con membranas mediante gradiente de presión.

Tabla 7.4. Membranas comerciales de nanofiltración con sus características y fabricante.

Tabla 7.5. Principales característica de las diferentes configuraciones.

Tabla 7.6. Casas fabricantes de diferentes tipos de módulos.

Table 8. 1. Main characteristics of the NF module and membrane used. Membrane structural parameters

Tabla 8.2. Características de las membranas facilitada por PCI.

Tabla 8.3. Características del agua de red

Tabla 8.4. Tipo de sales e intervalo de pH's utilizados en la determinación del potencial "z".

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 2.1. Objetivos del Desarrollo Sostenible
- Fig.2.2. Precipitación anual promedio en el planeta.
- Fig.2.3. Ciclo del agua.
- Fig.2.4. Fases del Ciclo Hidrológico del agua
- Fig.2.5. Intercambio de agua en el Océano-Atmósfera-Tierra.
- Fig.2.6. Flujos de agua durante el ciclo hidrológico en nuestro planeta.
- Fig.2.7. Distribución global del agua en el planeta.
- Fig.2.8. Modelo conceptual "Témez".
- Fig 2.9. Flujos de agua (km³/año) en régimen natural para el territorio español,
- Fig.2.10. Papel de los ecosistemas en el ciclo del agua.
- Fig.2.11. Destino de las extracciones de agua dulce: Consumo global y producción de aguas residuales por los principales sectores.
- Fig. 2.12. Día mundial del agua 2017.
- Fig.2.13. Integración de las aguas residuales en el ciclo del agua.
- Fig. 2.14. Distribución geográfica del problema del agua y del saneamiento. ERRATA
- Fig. 2.15. Precios del agua en distintos países.
- La Figura 2.16. Cartel alusivo al problema acuciante del agua.
- Fig. 2.17. Utilización del agua en diferentes países.
- Fig. 2.18. Porcentaje de población que utiliza fuentes de agua potable mejoradas.
- Fig. 2.19. Acceso de la población a una fuente de agua.
- Fig. 2.19. Esquema de trabajo para el diálogo Global sobre Seguridad para el Agua y Desarrollo Sostenible.
- Fig. 2.19. Separación eficaz de las heces del contacto humano, mejorando la eliminación de las excretas.
- Fig. 2.20. Reducción de las tasas de mortalidad infantil
- Fig. 2.21. (a) Cobertura mundial de agua potable y meta del ODM (%),1990–2015. (b) Variación porcentual entre 1990 a 2015, así como el empleo de fuentes mejoradas de agua potable y meta del ODM en 2015.
- Fig. 2.22. Situación del ODM en relación con el agua potable 1990-2015.
- Fig. 2.23. Población distribuida por regiones que carece de fuentes mejoradas de agua potable en 2015.
- Fig. 2.24. (a). Situación de la cobertura mundial de saneamiento y objetivo porcentual del ODM (%), en el intervalo 1990 - 2015. (b) Utilización de los servicios de saneamiento mejorados y meta del ODM en 2015, así como su variación porcentual en el período 1990 – 2015.
- Fig. 2.25. Logros alcanzados a nivel mundial en relación al saneamiento y su comparación con la meta del ODM.
- Fig. 2.26. Distribución por regiones de la población que carece de saneamiento mejorado en 2015.
- Fig. 3.1. Evolución histórica de los sistemas de producción de agua ultrapura UPW-HPW. :(a) Década de los años 70`s, aplicación del intercambio iónico (IX). (b) Principios de los años 80`s,

incorporación de la osmosis inversa RO reemplazando al intercambio iónico de doble capa. (c) En los años 1980 se adapta la ultrafiltración (UF) como etapa imprescindible en el acondicionamiento final (pulido) antes del punto de uso.

Fig.3.2. Proceso general para la producción de UPW. 1) Etapa del pretratamiento para eliminar los sólidos suspendidos. 2) Etapa de desmineralización. 3) Etapa de acondicionamiento final para alcanzar la calidad establecida en la norma de uso. 4) Etapa de recuperación de UPW utilizada después del punto de uso.

Fig. 3.3. Etapas en la purificación del agua.

Fig. 3.4. Esquema de la producción de electricidad en una central térmica, mediante turbina de vapor.

Fig.3.5. Producción de electricidad en una central térmica.

Fig. 3.6. Central Termoeléctrica Clásica con turbina de vapor

Fig.3.7. Central Termoeléctrica Clásica con turbina de vapor usando como combustible fuel o gas.

Fig.3.8 (a,b). Reactores de Agua ligera para la producción de electricidad mediante turbina de vapor.

Fig.3.9. Esquema de la producción de energía eléctrica en una central nuclear, mediante turbina de vapor.

Fig.3.10. Esquema de una turbina de vapor de alta presión.

Fig.3.11. Turbina de vapor de alta presión acoplado a la dinamo para la producción de electricidad.

Fig.3.12. Turbina industrial de vapor de grandes dimensiones.

Fig.3.13(a). Sistema general de circuitos de agua en centrales térmicas

Fig.3.13(b). Sistema simplificado del circuito principal del agua en centrales térmicas

Fig.3.14.. Problemas inducidos por el agua y su localización

Fig.3.15. Evolución histórica de los tratamientos del agua en centrales térmicas

Fig.3.16. Diagrama de flujo de un proceso híbrido de membranas, para el tratamiento del agua para calderas

Fig.3.17. Esquema (a) y equipo comercial de un filtro multicapa (MMF) (b).

Fig.3.18. Equipos comerciales de carbón activo.

Fig.3.19. Producción de agua de alta pureza para la producción de electricidad,

Fig. 3.20. Tubo de vacío y transistor.

Fig. 3.21. Jack S. Kilby y Robert Noyce. Muestra de un chip y un circuito integrado.

Fig.3.22. Ventas de la Industria de Semiconductores en todo el mundo y los EE.UU.

Fig.3.23. Mercado Global de Semiconductores (Total \$ 336 Mil Millones) y porcentaje de demanda por sectores.

Fig.3.24. Capacidad de producción de la oblea de 300 mm en función del lugar de fabricación (Fb) y ubicación de la sede de la empresa que controla dicha fabricación (HQ) a fecha de diciembre de 2014.

Fig.3.25 Producción de chips

Fig.3.26 Diagrama de flujo general en un proceso de fabricación de circuitos integrados (IC).

Fig.3.27. Fases del proceso fotolitográfico.

Fig.3.28. Aspecto final de la Oblea, antes de cortar los circuitos integrados individuales (IC's).

Fig. 3.29. El uso de UPW durante el proceso de fabricación de semiconductores.

Fig.3.30. Utilización del agua ultrapura y generación de aguas residuales durante la fabricación de circuitos integrados.

Fig.3.31. Representación de la dimensión crítica (μm) de los circuitos integrados (línea superior) que determina las especificaciones de los límites de detección para los sistemas de inspección de defectos (bandas anchas).

Fig.3.32. Futuras plantas de fabricación de chip.

Fig.3.33. Tecnologías que pueden ser utilizadas juntas o separadas en la producción de UPW en la fabricación de semiconductores.

Fig.3.34. Diagrama de flujo de un sistema de tratamiento para la producción de agua ultrapura (UPW) en una factoría de semiconductores. La planta de tratamiento utiliza un proceso híbrido de membranas que implica una combinación de RO-MBDI-UF.

Fig.3.25. Figura 3.45 Diagrama de flujo de un proceso híbrido para la obtención de agua ultrapura destinada a la fabricación de semiconductores, en USA. ERRATA

Fig.3.36. Planta de producción de agua ultrapura para la fabricación de obleas (wafer),

Fig.3.37. Etapas para la producción de agua de alta pureza.

Fig.4.1. Ventas del segmento farmacéutico a nivel mundial y evolución de su tasa de crecimiento.

Fig.4.2. Estimación de la evolución global del mercado biotecnológico.

Fig.4.3. Porcentaje de ventas de medicamentos convencionales y los obtenidos mediante biotecnología en el período 2010-2019.

Fig.4.4. Desglose de las ventas a precio de coste del mercado farmacéutico mundial relativas al año 2015.

Fig. 4.5. Distintos tipos de aguas para aplicaciones farmacéuticas contempladas en la (USP38).

Fig.4.6 Las tres grandes Farmacopeas.

Fig. 4.7. Farmacopeas vigentes en la actualidad

Fig.4.8. Etapas del procedimiento seguido para la adaptación de la Monografía WFI-0169.

Fig.4.9 (a). Evolución histórica en la obtención del Agua para Inyección (WFI).

Fig. 4.9 (b)

Fig.4.9 (c). Evolución histórica en la obtención del Agua para Inyección (WFI).

Fig.4.10. Competencias de los diferentes reguladores que intervienen en la Farmacopea Europea (Ph.Eur).

Fig.4.11 Criterios de selección de los diferentes tipos de aguas para uso farmacéutico, (USP38-NF33).

Fig.4.12 Criterios de selección de los diferentes tipos de aguas para uso farmacéutico (USP38-NF33). ERRATA NO SE VE IMAGEN

Fig. 4.13. Situación actual de la monografía del Agua para inyección (WFI-0169), después de su revisión.

Fig.4.14. Obtención de diferentes tipos de aguas de calidad farmacéutica.

Fig.4.15. Diagrama de flujo de un sistema de producción de Agua purificada (PW) y Agua para inyección (WFI).

Fig. (a) Filtro de polipropileno (CPC's Melt-Blown Polypropylene o Nano-Spun Poypropileno).
(b) Cartucho de bloque de carbón activado (CPF's ACB: Activated Carbon Block).

Fig.4.17. (a) Principio de funcionamiento de un equipo de Electrodesionización (EDI).

Fig. 4.17 (b). Esquema ilustrativo de funcionamiento de un equipo EDI.

Fig.4.18. Equipo de Electrodesionización (EDI) de la casa DOW.

Fig.4.19. Equipo de electrodesionización EDI

Fig.4. 20 . Esquema del proceso osmótico y la ósmosis inversa (RO/OI).

Fig.4.21. Esquema del proceso de Osmosis Inversa.

Fig.4.22. Esquema de un doble paso de osmosis inversa

Fig.4.23. Esquema de un módulo con membranas arrolladas en espiral.

Fig.4.24. Equipo ULTR-RO de doble paso.

Fig.4.25. Tamaño de los poros de las membranas en comparación con el tamaño de las impurezas contaminantes.

Fig. 4.26. Comportamiento de una membrana de UF.

Fig.4.27. Aplicaciones de la Ultrafiltración (UF).

Fig.4.28. Aplicaciones de la Microfiltración (MF).

Fig. 4.29. Eficacia de la acción bactericida en función de la longitud de onda.

Fig.4.30. Ejemplo de una unidad de destilación de efecto simple.

Fig.4.31. Unidad de destilación con un evaporador acoplado externamente.

Fig.4.32. Esquema ilustrativo de un equipo de destilación múltiple de cuatro efectos.

Fig. 4.33. Equipo de destilación múltiple de cinco efectos, para la producción de agua para Inyección

Fig.4.34. Unidad de destilación usando termocompresión.

Fig.4.35. Esquema de un piloto de experimental de MFEDI.

Fig.4.36. Disposición de un equipo MFEDI en servicio y en la etapa de regeneración.

Fig. 4.37. Esquema de un piloto MFEDI.

Fig.4.38. Etapas básicas en la preparación de agua de calidad farmacéutica.

Fig.4.39 Esquema genérico ilustrativo de la producción de Agua Purificada (PW) y Agua para inyección (WFI).

Fig.4.40. Ejemplo esquemático de un sistema de producción de agua purificada (PW).

Fig.4.41. Ozonización, almacenamiento y distribución de agua purificada (PW).

Fig.4.45. Planta productora de WFI, mediante destilación de efecto múltiple.

Fig.4.46. Esquema de almacenamiento y distribución en caliente y enfriamiento en el punto de uso del agua para inyección (WFI).

La Fig. 4.47. muestra un ejemplo del uso de la hemodiálisis.

Fig.4.48. Tratamiento propuesto para la obtención de agua para hemodiálisis. Fig.4.47. Ejemplo de la realización de una hemodiálisis.

Fig.4.49. Producción de Agua purificada (PW) según la USP 23.

Fig.4.50. Producción de Agua para inyección (WFI) según la USP 23.

Fig. 4.50 (a) Producción de Agua Purificada (PW) y Agua para inyección(WFI).

Fig. 4.51. Diagrama de flujo del proceso de producción de agua purificada (PW) y agua para inyección (WFI) según USP 28.

Fig.4.52. Destilador multiefecto y planta de Agua para Inyección (WFI).

Fig. 4.53 (a) : Pretratamiento en la producción de Agua Purificada (PW).

Fig.4.53(b). Tratamiento en la producción de Agua Purificada (PW).

Fig.(c). Almacenamiento de Agua Purificada (PW).

Fig 4.54. Equipo ORION®, para la producción de agua Purificada (PW).

Fig.4.55. Destilador multiefecto POLARIS ® para la producción de WFI.

Fig.4.56. Diagrama de flujo del equipo BioPure LSX USP Water System, para la producción de agua de calidad farmacéutica (PW y WFI).

Fig.4.57. Producción de Agua Purificada (PW) con un equipo BioPure LSX.

Fig.4.58. Diagrama de flujo mostrando la producción de PW y WFI.

Fig.4.59 (a) Equipo Osmostar para la producción de agua purificada (PW).

Fig.4.59 (b). Planta de producción de agua purificada (PW).

Fig.4.60(a). Destilador de columna múltiple.

Fig.4.60(b). Planta de producción de Agua para Inyección (WFI).

Fig.4.61 (a). Esquema de producción de Agua para Inyección WFI.

Fig.4.61(b). Planta de producción de Agua para Inyección WFI (en primer término se ven las columnas).

Fig. 4.62. Propiedades de las membranas de nanofiltración (NF).

Fig. 5.1. Estimación de la evolución de la población mundial en el intervalo 1950-2100.

Fig. 5.2. Distribución de la población mundial por grandes áreas geográficas en el 2015 y su evolución hasta el 2100.

Fig.5.3. Evolución de la población mundial en el intervalo 1950-2100.

Fig. 5.4. Evolución de la población en Europa y Africa en el período 1950-2100.

Fig. 5.5. Evolución de la población en Asia y Africa en el período 1950-2100.

Fig.5.6. Tasa promedio de crecimiento anual de población en las principales áreas de población a nivel mundial. Estimaciones, 2000-2015, y proyección para el intervalo 2015-2100.

Fig.5.7. Situación de la tasa de fertilidad, expresada en hijos/mujer para el período 2010-2015.

Fig.5.8. Evolución de la población mundial a partir de la década de los años 1950.

Fig. 5.9. Evolución de la proporción de población urbana/rural en las principales áreas del planeta en intervalo 1950-2050.

Fig. 5.10. Porcentaje de población y aglomeraciones urbanas con más de 500.000 de habitantes en el 2014.

Fig.5.11. Distribución de la población mundial en áreas Urbana & Rural en 2016,

Fig.5.12. Distribución de la población urbana por grandes áreas geográficas,

Fig.5.13. Situación de población y el PIB, así como el porcentaje de los flujos de energía y materia de las megaciudades, en relación con total global.

Fig.5.14. Evolución de la población urbana, en ciudades de diferente tamaño, en 1990 y 2014 y su proyección hasta el 2030.

Fig.5.15. Situación de la población urbana, en las grandes áreas de nuestro planeta en el año 2104.

Fig.5.16. Evolución de las megaciudades seleccionadas actuales y futuras, del 2015 al 2030.

Fig.5.17 (a). Mapa Global de Interconexiones de Riesgos 2016.

Fig.5.17 (b). Mapa Global de Interconexiones de Riesgos 2016.

Fig.5.18. Distribución del agua “verde” y agua “azul”.

Fig.5.19 (a) y(b). Destino final del agua de lluvia sobre el total del planeta.

Fig.5.20. Destinos del agua verde y azul.

Fig. 5.21 Evolución de los consumos de agua azul en el último siglo en Km³/año.

Fig. 5.22. Evapotranspiración de lluvia de los cultivos destinados a la alimentación e irrigación (km³) así como (%) de producción por región.

Fig.5.23. Distribución por áreas geográficas del porcentaje anual (%) de agua dulce utilizada en la agricultura, en relación con el total del agua disponible en 2012.

Fig.5.24. Porcentajes de agua utilizada para fines agrícolas, industriales y servicios municipales.

Fig.5.25. Distribución de los usos de la superficie de la tierra. (*) Hielo permanente, desierto etc. Fuente: FAO. 2011. The State of the World's Land and Water Resources for Food and Agriculture. Rome: FAO

Fig.5.26. Variación global de los rendimientos, en el intervalo 2010-2050, como consecuencia del incremento de la temperatura global . Fuente: World Bank. 2010. World Development Report 2010.Washington, DC: World Bank

Fig.2.83. Tipos de riesgos empresariales relacionados con el agua.ERRATA ES 5.27

Fig.5.28. Ejemplo de la interrelación de los riesgos del agua entre las empresas, el gobierno y la sociedad.Sources: SABMiller Plc and WWF-UK (2009, fig. 2, p. 5, refer to

Fig.5.28. Ejemplo de la interrelación de los riesgos del agua entre las empresas, el gobierno y la sociedad.Sources: SABMiller Plc and WWF-UK (2009, fig. 2, p. 5, refer to

Fig.5.29. Correlación del consumo de energía con el PIB (GPD) por persona referido al año 2011.

Fig.5.28. Cambios en el PIB y la demanda de energía en determinados países y Regiones, 2000- 2014. Note: GDP = Gross Domestic Product (PIB). ERRATA

Fig.5.29. Proyecciones para el consumo mundial de energía en el período 2007-2035.

Fig.5.30. La producción mundial de combustible de 1990 a 2007 con proyecciones hasta 2035.

Fig. 5.31. Proyecciones para la generación mundial neta de electricidad, 2007-2035.

Fig.5.32. Tendencias en la demanda de agua para la producción de energía.

Fig.5.33. Distribución de los usos del agua en diferentes sectores en USA.

Fig.5.34. Tendencias de los destinos del uso total del agua por sectores en USA, en el intervalo

1950-2010.

Fig.5.35. Distribución de los distintos tipos de agua utilizados en la generación termoeléctrica en USA.

Fig. 2.94. Distribución de los consumos de agua en el sector termoeléctrico en los diferentes estados, en el 2010. ERRATA ES 5.36

Fig.6.1. La distribución y el estado de los recursos hídricos y su disponibilidad per capita 2013.

Fig 6.2. Evolución de la cantidad de agua que se retirará con respecto a la cantidad que está disponible.

Fig.6.3. Distribución global de la población en relación con los recursos de agua disponibles.

Fig.6.4. Panorama Global de Riesgos medioambientales 2013.

Fig.6.5. Panorama Global de Riesgos 2013.

Fig.6.6 (a). Los cinco riesgos principales en términos de Probabilidad.

Fig.6.7. (b). Los cinco principales riesgos en términos de Impacto.

Fig.6.7. Situación de los diferentes riesgos a nivel mundial. ERRATA

Fig.6.8. Mapa Global de Interconexiones de Riesgos 2016.

Fig.6.9. Mapa global del estrés hídrico en el 2015.

Fig.6.10. Ampliación del Mapa global del estrés hídrico en el 2015.

Fig. 6.11. Proyección del Mapa global del estrés hídrico en el 2040.

Fig.6.12. Mapa global de las pérdidas económicas debidas a desastre naturales.

Fig. 6.13. Posible impacto del calentamiento global en diferentes sectores. Escenario A1B del IPCC.

Fig.6.14. Valores del Impacto vs. Probabilidad para los 10 riesgos mundiales más cambiantes, dentro del panorama mundial de riesgos 2015-2016.

Fig. 6.15. Tendencias estimadas en la variación del nivel del mar en los últimos 50 años (cm por década).

Figura 6.16. Distribución del desplazamiento neto de la población a lo largo del siglo XXI por regiones, no asumiendo protección alguna contra el aumento del nivel del mar de 0,5 m (barras grises) y 2,0 m (barras negras).

Fig.6.17 El costo anual de protección por región costera en 2100, como porcentaje de la inversión de protección global para una proyección de aumento del nivel del mar de 0.5 m (barras grises) y 2.0 m (barras negras) para 2100. C.I.S., Comunidad de Estados Independientes (Commonwealth)

Fig. 6.18. Estimación del aumento de la altura (m) las estructuras de protección contra inundaciones para el período 2081-2100.

Fig. 6.19. Las 20 ciudades donde las pérdidas medias anuales (AAL) aumentan más en términos relativos en 2050 en comparación con 2005.

Fig.6.20. Fracción molar de las especies ácido carbónico, bicarbonato y carbonato en función del pH.

Fig.6.21. Representación de los flujos oceánicos y eventos atmosféricos debido al cambio climático en las próximas décadas.

Fig.6.22(a). Evolución del CO₂ atmosférico y sus efectos sobre el pH de agua de mar superficial en la estación Aloha (Hawai).

Fig.6.22 (b). Evolución del CO₂ atmosférico (línea roja), la presión parcial oceánica de CO₂ (pCO₂, línea azul) y el pH del océano en la superficie (línea verde inferior) en la estación ALOHA En el Pacífico Norte subtropical al norte de Hawai entre los años 1990-2011.

Fig. 6.23. Mapa con la ubicación de la Station ALOHA. [Ashley Yeager](#).

Fig. 6.24 (a). Evolución de la presión parcial del CO₂ (pCO₂) en el intervalo 1980-2010.

Fig 6.24 (b). Evolución del pH en el intervalo 1980-2010.

Fig. 6.25 (a). Evolución de los valores medios del pH superficial en el intervalo 1900-2100.

Fig. 6.25 (b). Mapas de la evolución del pH superficial predicho por el modelo a partir de 1990 hasta 2090.

Fig.6.26. Evolución de la concentración de carbonato superficial en el intervalo 1900-2100.

Fig. 6.27. Promedio anual de capturas, así como la localización de las zonas de pesca en los diferentes océanos.

Fig.6.28. Huella de agua de diferentes tipologías en función de su origen: (a) Verde; (b) Azul y (c) Gris en el período 1996-2005.

Fig.6.29. Situación global de la extracción anual de agua dulce para diferentes usos: (a) agrícolas; (b) industrial y (c) doméstico (municipal), como (%) del total de agua dulce disponible, en diferentes áreas geográficas.

Fig. 6.30. La huella hídrica global por sectores: (a) agrícola; (b) industrial y (c) la relacionada con el suministro de agua potable(municipal) en el período 1996-2005.

Fig. 7.1. El abad Jean-Antoine Nollet (1700 ? París 1770) y René Joachim Henri de Dutrochet (Neón 1776 – París 1847).

Fig. 7.2. El mapa de interconexión de la actividad científica (Eigenfactor-Mapping Science) 2004.

Fig. 7.3. Dialysis museum: *All photos by Jim Curtis; descriptions courtesy of Baxter*. First Dialysis Machine — 1943: Kolff Rotating Drum.

Fig. 7.4. (a) Primer riñón artificial portátil AWAK (por sus siglas en Inglés de "Riñón Artificial Portátil Automatizado").

Fig. 7.4. Sistema AmeriWater MROS Reverse Osmosis (b). Sala actual de hemodiálisis (c)

Fig. 7.5. Evolución de los proceso de separación mediante membranas.

Fig. 7.6. Diagrama general de un proceso de separación

Fig. 7.7. La superficie de una membrana tiene la capacidad de discriminar diferentes especies.

Fig. 7.8. Ilustración del mecanismo de transporte molecular a través de las membranas: flujo a través de poros permanentes o mediante el proceso de disolución-difusión.

Fig. 7.9. Clasificación de los diferentes procesos de separación, en función de los mecanismos de transporte, teniendo en cuenta el diámetro nominal de los poros de las membranas.

Fig.6.10. Ejemplo ilustrativo del tamaño relativo de diferentes organismos, moléculas y átomos.

Fig. 7.11. Tamaño de los agentes contaminantes más comunes.

Fig. 7.12 (b). Idem. Mostrando diferentes medios de observación.

Fig. 7.12 (c). Idem. Mostrando diferentes medios de observación.

Fig. 7.12 (d). Idem. Aplicación en la industria látea.

Fig. 7.12 (e). Idem. Aplicaciones en los procesos de desalación.

Fig. 7.12 (f). Idem. Mostrando el proceso y la presión de operación,

Fig. 7.12 (g). Idem. Incorporando también una escala de peso molecular.

Fig. 7.13. Representación esquemática de la filtración directa (DDF) y filtración en flujo cruzado

Fig. 7.14. Esquema de un proceso de filtración con membranas.

Fig. 7.15. Procesos de separación convencionales y algunos procesos con membranas,

Fig. 7.16. Capacidad de separación de los diferentes tipos de membranas

Fig. 7.17. Módulo de microfiltración para el tratamiento de aguas.

Fig. 7.18. Poder separador de las membranas de ultrafiltración (UF)

Fig. 7.19. Esquema del proceso osmótico y aplicaciones de la ósmosis inversa en el tratamiento de aguas.

Fig. 7.21. Clasificación de las membranas utilizando como criterio su estructura.

Fig. 7.22. Clasificación de las membranas utilizando como criterio el origen, la naturaleza del material y su morfología.

Fig. 7.23. La figura original de Singer y Nicolson (1972) que representa la sección transversal con las proteínas integrales de membrana en el mosaico con doble capa de fosfolípidos. Los fosfolípidos son representados como esferas con las colas, las proteínas como incrustadas (sombreado) y objetos globulares. Las proteínas periféricas no se muestran. Recordemos que las superficies de esta membrana separan tanto un medio acuoso o el citoplasma y / o el líquido intersticial. La proteína transmembranar abarca toda membrana (a la izquierda)

Fig. 7.24. Estructura de la membrana celular de acuerdo con la estructura de Singer y Nicolson (1972).

Fig. 7.20. Membrana de NF de última generación del tipo TFNC, resistente a disolventes.

Fig. 7.25. Tipos de módulos

Tabla 7.5. Principales característica de las diferentes configuraciones. ERROR

Fig. 7.26. Perfil de concentración durante el proceso de polarización en condiciones de esto estacionario.

Fig.8.1. Espesor total y espesor de la capa activa de las membranas PCI.

Fig. 8.2. Esquema representativo de la estructura de las tres membranas TFC.

Fig. 8.3. Estructura tubular de las membranas PCI

Fig. 8.4. Estructura externa, sección interior y despiece del módulo de flujo en serie tipo B1 de PCI.

Fig. 8.5. Esquemas de la planta piloto semi-industrial según se recoge en la Patente española: **ES 2 296 446 B1**.

Fig. 8.6. Esquema representativo de la planta piloto, donde se muestra la disposición de los tres módulos que tienen las membranas AFC80, AFC40 y AFC30.

Fig.8.7. Medidor potencial Z SurPASS electrokinetic analyzer (Anton Paar GmbH).

Fig.8.8. Celda porta-muestras para membranas planas.

Fig.8.9. Porta-muestras para membranas tubulares.

Fig. 8.10. Representación esquemática del proceso físico implicado en la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Fig. 8.11. Espectrómetro ESCAPROBE P de Omicrom

Fig. 8.12. Esquema representativo de un microscopio AFM.

Fig. 8.13. Vista lateral de un detector óptico de la deflexión del haz

Fig. 8.14. Esquema de un scanner piezoeléctrico, con la sonda de AFM , el emisor laser y el fotodetector.

Fig. 8.15. Ejemplo de punta de AFM.

Fig. 8.15. Equipamiento típico de AFM (Veeco) REPETICON ERRATA

Fig. 8.16(a). Imagen 3D, que muestra la topografía de la superficie de la membrana AFC30.

Fig. 8.16(b).Distribución del tamaño de poro de la membrana AFC30.

RESUMEN

La presente Tesis Doctoral está enfocada fundamentalmente a llamar la atención sobre el problema de agua, como factor limitante de la actividad humana en sus múltiples expresiones.

Se llama la atención sobre los problemas de suministro de agua potable así como todo lo relacionado con el saneamiento, haciendo referencia al ciclo hidrológico y la gestión indispensable de los recursos hídricos.

Posteriormente se pone el enfoque en todos aquellos factores que afectan a la disponibilidad de este recurso tan escaso que es el "agua" para el desarrollo de la agricultura y la producción de alimentos, el crecimiento empresarial, así como el aumento del nivel de vida y la producción de energía, que tiene una gran dependencia del suministro de agua.

Se pone un énfasis especial en los aspectos relacionados con la contaminación ambiental, derivada entre otros por los efectos de los metales pesados tóxicos como el cromo y el plomo. Son contaminantes comunes que están presentes en las aguas residuales industriales y muchos de ellos son conocidos por ser tóxicos y cancerígenos. Los metales pesados son un recurso que empieza a escasear por su gran utilización a nivel industrial y al mismo tiempo se están convirtiendo en un gran problema medioambiental que amenaza la salud humana y los ecosistemas. Dichos contaminantes son especialmente dañinos sobre todo cuando alcanzan las masas de agua, que posteriormente serán utilizadas para la obtención de agua potable.

También se incide de forma expresa sobre los efectos del cambio climático, el estrés hídrico y otros problemas asociados al suministro del agua.

Una parte importante del trabajo, esa dirigido a poner en evidencia las necesidades de agua de alta pureza. Actualmente, es una evidencia que el avance tecnológico requiere en términos de calidad, un agua cada vez de "mayor pureza", siendo este aspecto un factor limitante del futuro progreso. El desarrollo de la moderna industria farmacéutica, electrónica, así como la producción de energía, está ligada a la disponibilidad de agua de alta pureza.

La parte central de este Tesis Doctoral, está dirigida a poner de manifiesto la importancia de los procesos de filtración con membranas, en especial la nanofiltración (NF), con el objeto de paliar los efectos de la contaminación de las masas de agua por metales pesados como el Cr (VI) y el Pb(II).

También se hacen aportaciones interesantes sobre la incorporación futura de esta tecnología en la obtención de agua de alta pureza destinada a la industria farmacéutica.

Desde el punto de vista estrictamente técnico, se hacen aportaciones valiosas en el campo de estudio de las membranas de nanofiltración AFC80, AFC40 y AFC30, en cuanto a su caracterización macroscópica (flujo de permeado y rechazo), la determinación de su carga superficial, el potencial "z"; así como sus características microscópicas en relación a su estructura utilizando AFM. También se consiguen interesantes y muy novedosos resultados sobre el conocimiento de la composición de la capa activa, de la cual dependen en definitiva sus propiedades de separación, utilizando para ello la tecnología de XPS.

Finalmente estos conocimientos sobre la nanofiltración (NF), se aplican desde el punto de vista práctico, a la obtención de agua de alta pureza para la industria farmacéutica y a resolver el problema derivado de la contaminación de las fuentes de agua por los metales pesados como el Cr(VI) y Pb(II).

SUMMARY

The present Doctoral Thesis is fundamentally focused on drawing attention to the water problem as a limiting factor of human activity in its multiple expressions.

It draws attention to the problems of supply of drinking water as well as everything related to sanitation, referring to the hydrological cycle and the indispensable management of water resources.

Subsequently, the focus is on all those factors that affect the availability of this scarce resource that is "water" for the development of agriculture and food production, business growth, as well as raising living standards and the production of energy, which has a great dependence on water supply.

Particular emphasis is placed on aspects related to environmental pollution, which is due inter alia to the effects of toxic heavy metals such as chromium and lead. They are common pollutants that are present in industrial wastewater and many of them are known to be toxic and carcinogenic. Heavy metals are a resource that is becoming scarce because of its great use at industrial level and, at the same time, are becoming a big environmental problem that threatens human health and ecosystems and needs to be addressed. These pollutants are especially harmful when they reach the water which will later be used to obtain potable water.

The effects of climate change, water stress and other problems associated with water supply are also expressly addressed.

An important part of the work is aimed at highlighting the needs of high purity water. At present, it is evident that technological progress requires water that is increasingly "purer", this being a limiting factor of future progress. The development of modern pharmaceutical, electronics, as well as energy production, are linked to the availability of high purity water.

The central part of this Doctoral Thesis is aimed at highlighting the importance of membrane filtration processes, especially nanofiltration (NF), in order to alleviate the effects of contamination of water with heavy metals such as Cr (VI) and Pb (II).

Interesting contributions are also made on the future incorporation of this technology in the production of high purity water intended for the pharmaceutical industry.

From a strictly technical point of view, valuable contributions are made in the field of study of nanofiltration membranes AFC80, AFC40 and AFC30, in terms of: their macroscopic characterization (permeate flow and rejection); the determination of their surface charge; the Potential "z"; as well as its microscopic characteristics in relation to its structure using AFM.

Also interesting and very new results are obtained on the knowledge of the composition of the active layer, which ultimately depends on its separation properties, using XPS technology.

Finally, the knowledge of nanofiltration (NF) is applied, from a practical perspective, to obtain high purity water for the pharmaceutical industry and to solve the problem of water pollution by heavy metals such as Cr (VI) and Pb (II).

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCION

1.1. Planteamiento

Los procesos de filtración con membranas mediante gradiente de presión, (Pressure-driven Membrane Processes, PDMP) son los que tienen una mayor implantación en los tratamientos de las aguas a escala industrial. Estos procesos de separación, se han dividido tradicionalmente en tres rangos: microfiltración (MF); ultrafiltración (UF) y ósmosis inversa (OI). El último proceso incorporado a los anteriores, se denomina la nanofiltración (NF).

La Nanofiltración (NF) es un proceso intermedio entre la Ultrafiltración y la Ósmosis Inversa. El umbral de corte se sitúa en el intervalo comprendido entre 200 y 1000 Dalton. El nombre de nanofiltración deriva del hecho de que el diámetro medio del poro es del orden de 1 nanómetro (nm) (10^{-9} m) La presión de operación está comprendida entre 1.0 y 4.0 MPa (10-40 bar). En los últimos años, la nanofiltración (NF) ha alcanzado un elevado nivel de desarrollo, siendo diseñada inicialmente para el ablandamiento de aguas, sus aplicaciones potenciales van en aumento fundamentalmente en el tratamiento de aguas. También está teniendo un gran desarrollo en el tratamiento de vertidos procedentes de numerosas industrias: papelera, textil, galvanotécnica y láctea entre otras.

El tratamiento de las aguas constituye un sector en el que la Nanofiltración (NF) está alcanzando un gran desarrollo, con el objeto de reducir y controlar la contaminación de origen orgánico e inorgánico, permitiendo así cumplir los objetivos de la nueva Directiva Marco del Agua 2000/60/CE (DMA). Además, la introducción de la nueva Directiva está produciendo cambios profundos en la gestión de los recursos hídricos a nivel industrial.

El agua para uso farmacéutico requiere alta pureza para garantizar que no hay interferencia de contaminantes que afectan a la calidad de los medicamentos que se producen o se inyectan, que es crucial para su eficacia y la salud del paciente. Las farmacopeas describen varios tipos diferentes de agua para uso farmacéutico

se pueden dividir en dos grandes grupos: Agua Purificada (PW) y agua para inyección (WFI).

Uno de los grandes problemas medioambientales lo constituye la presencia de metales pesados en las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable. Este tipo de contaminantes suelen ser muy refractarios a las tecnologías convencionales, utilizadas en los tratamientos de las aguas.

La actividad urbana, industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida.

La presente Tesis Doctoral pretende abordar dos aplicaciones industriales de la nanofiltración (NF) de gran relevancia, como son:

- ***El acondicionamiento del agua potable obtención de agua de calidad farmacéutica a partir de una fuente de agua potable, con un pretratamiento mediante nanofiltración.***

- ***El tratamiento de los vertidos tóxicos que contienen metales pesados, como el Cromo y el Plomo.***

1.2. Objetivos

Son varias las razones por las cuales se considera oportuno plantear la presente investigación, destacando entre otras las siguientes:

- ✓ La publicación de la nueva DIRECTIVA MARCO del AGUA 2000/60/CE (DO L 327, 2000 y DO L 331 ,2001), que establece un nuevo marco comunitario de actuación en la política del agua en la Unión Europea.
- ✓ La escasez de agua.
- ✓ La contaminación de las aguas.
- ✓ El interés del tratamiento de las aguas residuales tóxicas de la industria.
- ✓ La necesidad prioritaria en minimizar vertidos, reducir los consumos de agua y potenciar su reutilización y reducir la concentración de elementos contaminantes.

Desde un punto de vista global, el objetivo fundamental de la Tesis Doctoral, es evaluar el comportamiento de las membranas de Nanofiltración (NF) con vistas a las siguientes aplicaciones:

- Pretratamiento del agua potable para la industria farmacéutica con el objeto de obtener agua de calidad farmacéutica en función de los diferentes usos.
- Tratamiento de efluentes acuosos que contienen metales pesados altamente tóxicos, como el Cromo (VI) y el Plomo (II) con la finalidad conseguir su acondicionamiento, que permita y minimizar su impacto ambiental, así como la posterior recuperación de agua.

1.2.1. Objetivos específicos I

- ❖ *Caracterización de macroscópica de las membranas comerciales de nanofiltración (NF).*
- ❖ *Caracterización de microscópica de las membranas comerciales de nanofiltración (NF).*
- ❖ *Tratamiento del agua potable mediante nanofiltración para la industria farmacéutica.*
- ❖ *Tratamiento mediante nanofiltración de vertidos tóxicos conteniendo metales pesados como el Cromo(VI) y el Plomo (II).*
- ❖ *Modelado de los procesos.*

1.3. Estructura de la Tesis Doctoral

La presente Tesis Doctoral se organiza en diez Capítulos y un Apéndice.

Desde un punto de vista global el presente trabajo está enfocada fundamentalmente a llamar la atención sobre el problema de agua, como factor limitante de la actividad humana en sus múltiples expresiones

El CAPÍTULO I, está dedicado a los planteamientos y los objetivos tanto generales como específicos y el interés de la investigación que se plantea.

El CAPÍTULO II, se abordan de manera general algunos aspectos relacionados con las fuentes de agua, el ciclo hidrológico y la gestión de las aguas y se ponen

de manifiesto algunos problemas que en el presente/futuro afectan a su disponibilidad, así como la evolución del saneamiento.

El CAPÍTULO III, se aborda el tema de las necesidades del agua de alta pureza. Actualmente, es una evidencia que el avance tecnológico requiere en términos de calidad, un agua cada vez de “*mayor pureza*”, siendo este aspecto un factor limitante del futuro progreso. El desarrollo de la moderna industria farmacéutica, electrónica, así como la producción de energía, está ligada a la disponibilidad de agua de alta pureza. Este capítulo está centrado fundamentalmente sobre las necesidades del agua de alta pureza para la industria electrónica y la producción de energía.

El CAPÍTULO IV, se dedica monográficamente a tratar el agua de alta pureza destinada a la industria farmacéutica, por ser uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral. El agua de alta pureza es clave en la etapa de fabricación de muchas especialidades farmacéuticas, bien de forma directa como materia prima, o coadyuvante de los procesos de fabricación. Se espera que para el 2016 el volumen de negocio del agua de alta pureza en el sector farmacéutico alcance 3800 millones de dólares, lo cual pone de manifiesto el enorme potencial de crecimiento de la industria de WPU en todo el mundo.

El CAPÍTULO V, estudia los problemas derivados del suministro de agua de forma global, y como en el futuro se puede abastecer a una población creciente, la incidencia de las grandes ciudades y futuras “mega” y “gigaciudades”, Se abordan también otros factores que tienen incidencia en los posibles problemas de suministro como son el crecimiento empresarial, así como el aumento creciente del nivel de vida, que lleva implícito necesariamente el mayor consumo energético. Aquí se plantea un dilema que se denomina el binomio “Agua/Energía”, ambos íntimamente relacionados. Al relacionar la producción de energía con los suministros de agua, se está planteando un problema aparentemente de difícil solución, ya que el incremento de la demanda de un sector implica necesariamente la del otro. La solución a este problema debe encaminarse hacia la búsqueda de todas aquellas *sinergias* que hagan el binomio energía / agua más sostenible.

El CAPÍTULO VI, incluye temas de gran actualidad, como la contaminación derivada de los metales pesados como el Cr(VI) y el Pb(II), objeto de esta Tesis Doctoral, así todo lo relativo al estrés hídrico, la huella hídrica, así como la creciente preocupación por el cambio climático y la resiliencia ambiental. Todos estos problemas tienen de nuevo una gran incidencia sobre el suministro futuro de agua en cantidad y calidad.

El CAPÍTULO VII, se centra en los procesos de filtración con membranas, y más concretamente en la nanofiltración (NF), objetivo estrella de este trabajo de investigación.

Una vez desarrollados los procesos tales como la osmosis inversa y la electrodiálisis para la desalinización del agua de mar, los diferentes procesos con membranas, han comenzado a ser utilizados para llevar a cabo separaciones a nivel industrial. Tales procesos tienen hoy multitud de aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, la industria de alimentos y los procesos químicos industriales

Los recientes desarrollos en la tecnología de membranas han extendido el campo de sus aplicaciones, ofreciendo a las industrias nuevas alternativas a las tecnologías tradicionalmente empleadas. Uno de los procesos recientemente incorporado incluye el uso de membranas especiales de desalinización para la desmineralización selectiva de corrientes acuosas. Esta nueva aplicación de los procesos de separación mediante membranas recibe el nombre de *Nanofiltración (NF)*, a la cual dedicamos fundamentalmente esta Tesis Doctoral.

En el CAPÍTULO VIII, se describen todos los procedimientos empleados como Materiales y Metodología de trabajo. Se estudia en profundidad el equipamiento experimental implicado en los ensayos con membranas de Nanofiltración, para lo cual se utiliza una Planta Piloto semi-industrial, patentada por el grupo investigador IPFM, de la Universidad de Cantabria. Se plantea la metodología para llevar a cabo la caracterización macroscópica y microscópica de las membranas. El Capítulo finaliza planteando el tema relativo al diseño de experimentos, así como los métodos analíticos utilizados.

El CAPÍTULO IX, se resumen los resultados obtenidos a partir del trabajo experimental desarrollado, desde los trabajos de permeabilidad y selectividad

llevados a cabo con las membranas estudiadas, la AF80, la AFC40 y la AFC30. La determinación de la carga de la membrana, a partir del estudio del potencial "z" y el punto isoeléctrico (IEP), así como la serie de rechazos salinos propuesto por Peeters. Un estudio novedoso se plantea con el abordaje del conocimiento de la composición de la capa activa de las membranas, a través de la técnica de la ***Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS***. Otra aportación interesante se refiere al conocimiento de la superficie de la membrana con estudios topográficos a nivel nanométrico, utilizando la técnica de la ***Microscopia de Fuerza Atómica, AFM***.

También en este capítulo se expone la interesante aportación sobre la aplicación futura de la nanofiltración, al acondicionamiento del agua potable destinada a la industria farmacéutica.

Posteriormente se estudia el empleo de la nanofiltración (NF) para la eliminación de la contaminación ambiental de los sistemas acuosos derivada de la presencia de Cr(VI) y Pb(II).

También en este capítulo se aborda el tema del modelado de los procesos estudiados a partir del empleo de los modelos de la Termodinámica Irreversible, como el método no lineal de Splieger-Kedem, así como el empleo de la metodología de la superficie respuesta y el diseño factorial para obtener las ecuaciones de diseño, que permitan obtener los flujos de permeado (J_p) y Rechazo ($R, \%$), en función de las variables de operación, Presión (P), Temperatura (T^a), Caudal (Q_c) y concentración.

En el CAPÍTULO X, se resumen de las principales conclusiones obtenidas después del desarrollo de esta Tesis Doctoral.

CAPITULO II

EL PROBLEMA DEL AGUA COMO FACTOR LIMITANTE DE LA ACTIVIDAD HUMANA

EL PROBLEMA DEL AGUA COMO FACTOR LIMITANTE DE LA ACTIVIDAD HUMANA

2.1. Antecedentes

Los Jefes de Estado, dirigentes gubernamentales, representantes de alto rango de las Naciones Unidas y entidades de la sociedad civil, se reunieron en septiembre de 2015 en Nueva York, durante la [70ª Asamblea General de la ONU](#), adoptando los **Objetivos de Desarrollo Sostenible [ODS; Sustainable Development Goals (SDGs)]**. Los Objetivos constituyen una agenda ambiciosa y universal para el desarrollo sostenible, "*de las personas, por las personas y para las personas*", elaborada con la participación activa de la UNESCO (Fig. 2.1).



Fig. 2.1. Objetivos del Desarrollo Sostenible. Fuente. <http://es.unesco.org/sdgs>

Dentro de esos objetivos ocupa un lugar de gran importancia el nº 6 que se refiere al agua y al saneamiento.

Los usos de agua dulce han aumentado globalmente alrededor del 1% anual desde los años ochenta, debido fundamentalmente a la creciente demanda en los países en desarrollo. Se estima que a nivel global, la cantidad de agua disponible por persona se reducirá en un 30% durante las próximas dos décadas, de tal forma que para el año 2050, entre 2 y 7 mil millones personas tendrán problemas de abastecimiento de agua.

Como dato positivo, en muchos de los países desarrollados del mundo, el consumo de agua dulce se ha estabilizado o disminuido ligeramente.

Rajindar Singh (2008), en una famosa carta al editor de la prestigiosa revista *Journal Membrane Science*, alertaba de los problemas presentes y futuros de la escasez de agua en el sentido que este sería el mayor problema que debería afrontar la humanidad en el siglo XXI, por delante del calentamiento global o la falta de recursos petrolíferos.

El crecimiento acelerado de la urbanización con la aparición de las megaciudades, el aumento de los niveles de vida, la demanda alimentos (especialmente carne) y energía por una población mundial en expansión, está provocando un aumento de las necesidades de suministro de agua, así como una mejora de su calidad. El agua contaminada o de mala calidad, no es apta para varios usos y el costo de su tratamiento puede ser un factor prohibitivo, lo que provocará a la larga un aumento del estrés hídrico, que dificultará el desarrollo económico de los países (WWAP, 2016).

La disminución de las fuentes de agua intensificará aún más la competencia por este recurso entre los usuarios, incluida la agricultura, la producción de energía, la industria, el mantenimiento de los ecosistemas, así como los asentamientos humanos. Todo lo anterior afectará a la seguridad regional del agua, alimentos y energía, y en última instancia a la seguridad geopolítica, lo que provocará migraciones a diversas escalas, esto sin tener en cuenta los problemas asociados al agua, como consecuencia de los conflictos bélicos como ocurre actualmente en Siria y el Oriente próximo.

Los problemas asociados al cambio climático, aumentarán sin lugar a duda, las amenazas sobre disponibilidad de agua y la aparición de fenómenos meteorológicos extremos. También se notarán sus efectos adversos en el incremento del nivel del mar y la acidificación de los océanos, lo que a su vez tendrá repercusión sobre el hábitat marino, afectando a la cadena alimentaria, provocando en última instancia una disminución de la disponibilidad de la pesca, afectando en gran medida al aporte proteico de la dieta, indispensable para la futura alimentación de la humanidad.

En este **Capítulo II**, se abordan de manera general algunos aspectos relacionados con las fuentes de agua y el saneamiento y en los siguientes capítulos se pondrán de manifiesto algunos problemas que en el presente/futuro afectan a su disponibilidad, tales como la contaminación de las fuentes de agua, la evolución de la población y el saneamiento, la urbanización, la evolución hacia las “mega” y “giga” ciudades, el estrés hídrico, el cambio climático, la agricultura y los alimentos, la huella hídrica, la resiliencia ambiental, el desarrollo empresarial y los problemas asociados al binomio agua/energía.

2.2. La contaminación ambiental

La contaminación ambiental del agua dulce como consecuencia de las actividades industriales, agrícolas y otras actividades humanas, se está convirtiendo en un problema a escala global. Como ejemplo de contaminación de origen inorgánico tenemos la contaminación del agua por sus elevados contenidos en nitratos en el Punjab en la India; el arsénico natural, que es carcinógeno, también ha degradado las aguas subterráneas en muchos países, especialmente en Bangladesh. Dentro del variado tipo de contaminación orgánica se encuentran los residuos de productos farmacéuticos activos y de cuidado e higiene personal (PPCP's, por sus siglas en inglés), los contaminantes orgánicos persistentes (COP-persistent organic pollutants -POP's) y las sustancias químicas que actúan como disruptores endocrinos (EDC- endocrine disrupting chemicals – EDC's). Son contaminantes emergentes potencialmente peligrosos que se encuentran presentes en las aguas y proceden directa o indirectamente de la actividad humana. Son compuestos poco conocidos, que no están contemplados en las normativas de calidad de agua actuales (Barceló and Petrovic, 2007; Daughton, 2004; Daughton and Jones-Lepp 2001) y que son una posible amenaza para la salud humana y/o los ecosistemas del medio ambiente. Además son compuestos persistentes, bioacumulables (Daughton and Ternes, 1999) y de difícil eliminación utilizando los procesos convencionales de tratamiento (Boyd, et al. 2003; Radjenovic et al. 2008; Vulliet, et al. 2009). Todas estas sustancias aún encontrándose en las aguas en cantidades mínimas (ng/L), actúan como disruptores endocrinos y junto a la presencia de hormonas esteroídicas, alteran nuestro sistema endocrino. Los PPCP's los componen un diverso grupo de compuestos químicos usados en medicina, veterinaria, prácticas agrícolas, y algunos componentes de productos cosméticos, fragancias de uso frecuente e incluso aditivos en la industria alimentaria (Farré et al. 2008; Otero et al. 2014).

Resulta especialmente preocupante la contaminación derivada de los metales pesados, especialmente los referentes al Cromo (VI) y Plomo (II) (**uno de los objetivos de esta tesis Doctoral**) (Otero-Fernandez et al. 2014).

Son contaminantes comunes que están presentes en las aguas residuales industriales y muchos de ellos son conocidos por ser tóxicos y cancerígenos [Vijayaraghavan and Yun 2008]. Los metales pesados son un recurso que empieza a escasear por su gran utilización a nivel industrial y al mismo tiempo se están convirtiendo en un gran problema medioambiental que amenaza la salud humana y los ecosistemas (Wang and Chen 2009).

Dichos contaminantes son especialmente dañinos sobre todo cuando alcanzan las masas de agua, que posteriormente serán utilizadas para la obtención de agua potable (Moore and Ramamoorthy 1985). En el Capítulo VI se profundizara en esta cuestión

2.3. El Ciclo hidrológico

2.3.1. El ciclo del agua

Como veremos a lo largo del presente capítulo, sólo una pequeña proporción de agua existente en nuestro planeta es susceptible de ser utilizada como agua dulce, si unimos a ello las grandes diferencias entre zonas, se entiende que tanto desde los organismos internacionales, los estados, las autoridades locales y los usuarios dediquen esfuerzos a preservar el agua, a lo que se ha denominado la *gestión del agua*. Esta reflexión nos lleva a tomar conciencia de los condicionamientos sociales, económicos, técnicos, e incluso políticos que influyen en la gestión de aguas.

El mapa siguiente (Fig.2.2) muestra la precipitación anual promedio, en milímetros y pulgadas (25,4 mm), en nuestro planeta . Las áreas verde claro pueden ser consideradas “desiertos”

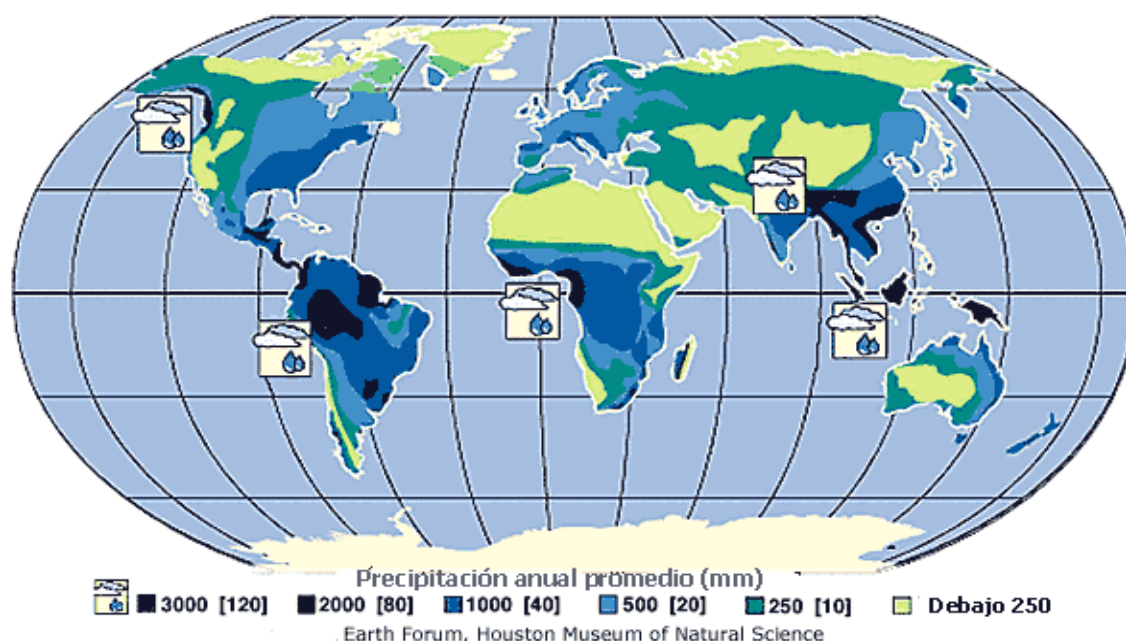


Fig.2.2. Precipitación anual promedio en el planeta.

Fuente: <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclespanish.html>

Por lo que se refiere España, la pluviosidad es aproximadamente de 665 mm (1 mm = 1L / m² * año) en el período 1940/41-2005/2006 según datos del Ministerio de Agricultura (SIMPA-2007).

Según la base de datos el Banco Mundial, que puede consultarse de forma interactiva en relación con los usos y consumos de agua para los diferentes sectores (<http://data.worldbank.org/indicador>), el índice de pluviosidad en nuestro país actualizado en el año 2014 fue de 636 mm (636 L / m²* año).

El ciclo del agua describe el movimiento del agua en la Tierra, que está siempre desplazándose y constantemente cambiando de estado, desde líquido, a vapor, a hielo y viceversa según el esquema representada en las Figuras 2.3 y 2.4.



Fig.2.3. Ciclo del agua. Fuente: Servicio Geológico de los Estados Unidos (U.S. Geological Survey). Fuente:<https://water.usgs.gov/edu/watercyclespanish.html>

En el Ciclo Hidrológico el agua es transportada mediante procesos de Evaporación, Transpiración, Circulación Atmosférica, Condensación, Precipitación, Flujo superficial y Subterráneo.

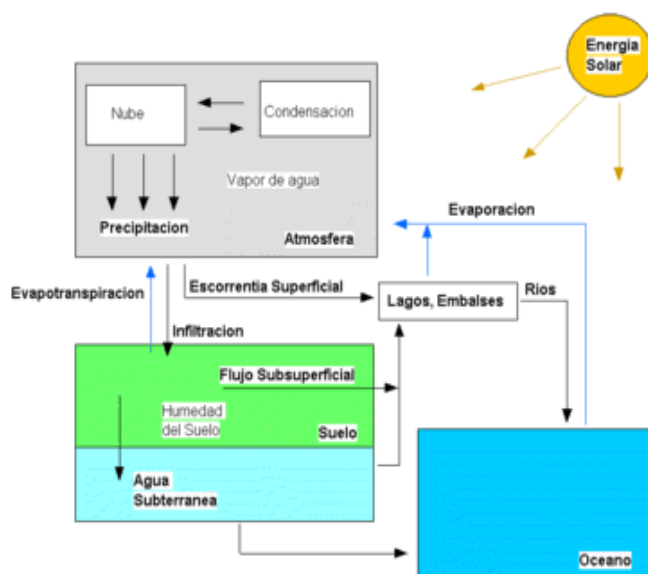


Fig.2.4. Fases del Ciclo Hidrológico del agua. Fuente: <http://www.geocities.com/gsilvam/ciclo.htm>

2.3.2. Fases del ciclo del agua

El Servicio Geológico de los Estados Unidos (U.S. Geological Survey) ha identificado en el ciclo del agua 15 componentes (Tabla 2.1):

Tabla 2.1. Etapas del proceso del ciclo del agua *

| FASE | ESTADO DEL AGUA |
|-----------------------------------|-----------------|
| 1- Agua almacenada en los océanos | L |
| 2- Evaporación | V |
| 3- Agua en la atmósfera | V |
| 4- Condensación | L |
| 5- Precipitación | L |
| 6- Agua: hielos y nieve | S |
| 7- Agua de deshielo | L |
| 8- Escorrentía superficial | L |
| 9- Corriente de agua | L |
| 10-Agua dulce almacenada | L |
| 11-Infiltración | L |
| 12-Descarga de agua subterránea | L |
| 13-Manantiales | L |
| 14-Transpiración | V |
| 15-Agua subterránea almacenada | L |

* Fuente: UNESCO 2014: Programa Hidrológico Internacional (PHI- LAC-U.S. Geological Survey)

<http://water.usgs.gov/edu/watercyclespanish.html#freshstorage>

Podemos asumir que el ciclo del agua comienza en los océanos (1). La energía proveniente del sol es el motor de todo el proceso, *evapora* el agua transformándola en vapor (2) que se almacena en la *atmósfera* (3) y a través de un proceso de *condensación* (4) provocado por un descenso de la temperatura, se forman las nubes y a su vez estas se desplazan por todo el planeta gracias a las corrientes de aire. Esta agua almacenada cae a la tierra en forma de *precipitación* (5), que puede ser en estado líquido (lluvia) o en estado sólido (*nieve-hielo*) (6), pudiendo permanecer en estado sólido mucho tiempo en forma de nieve perpetua o en los glaciares. Posteriormente debido al aumento de la temperatura parte del agua en estado sólido se licua transformándose en agua de *deshielo* (7). El agua de lluvia puede caer de nuevo sobre el océano (repitiéndose el ciclo) o la superficie de la tierra, originando la *escorrentía superficial* (8). El agua de lluvia cuando cae sobre el campo abierto, humedece en primer lugar la vegetación, posteriormente se

infiltra y se acumula, más tarde la acumulación fluye si la velocidad de infiltración es menor que la velocidad de precipitación, originando las *corrientes de agua* (9) que posteriormente formarán los ríos que llevarán de nuevo el agua dulce al mar. El agua de escorrentía y el agua subterránea que brota hacia la superficie, se acumula y almacena en los lagos de *agua dulce* (10). Parte de esta agua *infiltrada* (11) permanece en las capas superiores del suelo, y vuelve a los cuerpos de agua y a los océanos como *descarga de agua subterránea* (12). Otra parte del agua subterránea emerge como *manantiales* de agua dulce (13) a la superficie terrestre a través de las aperturas naturales. El agua subterránea que se encuentra a poca profundidad, es tomada por las raíces de las plantas y *transpirada* (14) a través de la superficie de las hojas, regresando a la atmósfera en forma de vapor. Otra parte del agua infiltrada alcanza las capas más profundas de suelo y recarga los acuíferos (roca subsuperficial saturada) y como *agua subterránea* (15) se almacenan grandes cantidades de agua dulce por largos períodos de tiempo. Este ciclo se repite constantemente.

Un balance global de los intercambios anteriores en puede verse en la Figura 2.5. Para pasar a m³/año, se deben multiplicar las cifras encerradas en los recuadros por 10¹² (Muñoz et al. 2016).

El detalle del almacenamiento y los flujos de agua en nuestro planeta Tierra se representan en la Figura 2.6 (Peixoto and Kettani, 1973).

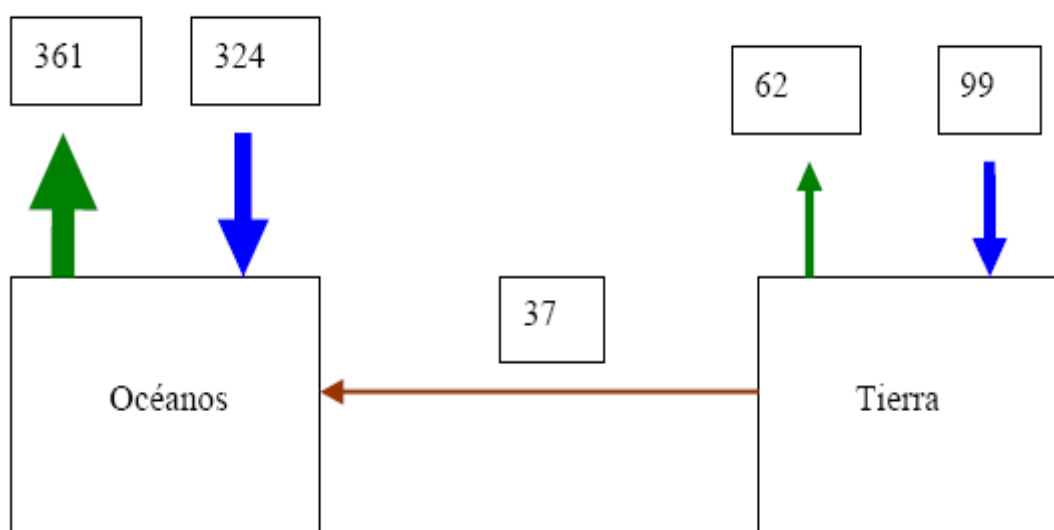


Fig.2.5. Intercambio de agua en el Océano-Atmósfera-Tierra. Datos en 10⁶ Hm³/año. Fuente: Muñoz et al. 2016.

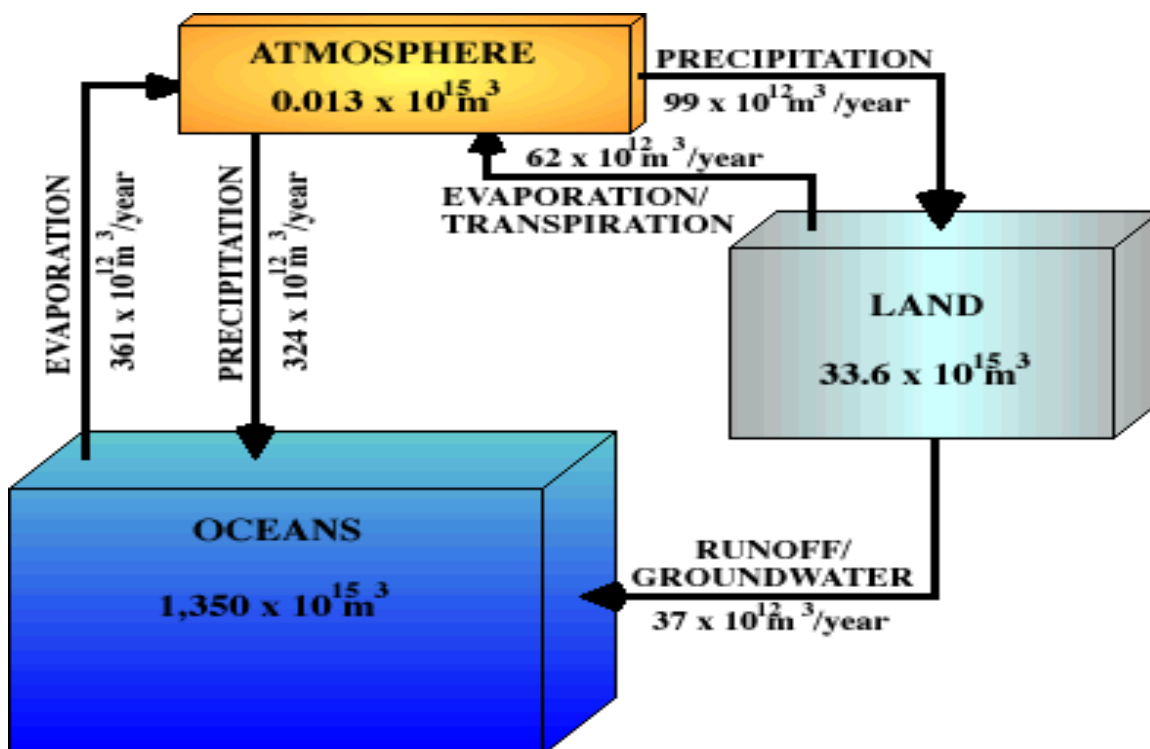


Fig.2.6. Flujos de agua durante el ciclo hidrológico en nuestro planeta. [http://ww2010.atmos.uiuc.edu/\(Gh\)/guides/mtr/hyd/bdgt.rxml](http://ww2010.atmos.uiuc.edu/(Gh)/guides/mtr/hyd/bdgt.rxml)

2.3.3. Distribución de las masas del agua en nuestro planeta

Del total de agua de la Tierra, 1.338 millones de kilómetros cúbicos ($1,338 \times 10^{18} \text{ m}^3$), alrededor de un 96 %, es agua salada y el agua dulce tan solo representa algo menos del 3% del total. Del agua dulce total, un 68 % está confinada en los glaciares y la nieve y un 30% por ciento del agua dulce está en el suelo.

El agua superficial disponible representa alrededor del 1% del agua dulce total. A las fuentes superficiales de agua dulce, como lagos y ríos, solamente le corresponden a unos 93,100 kilómetros cúbicos ($9,3 \times 10^{13} \text{ m}^3$), lo que representa aproximadamente el 0,27% del total del agua dulce ó el 0,0067% del total de las masas de agua.

A pesar de esto, los ríos y lagos son la principal fuente de agua que la población usa a diario como abastecimiento para los diversos usos. Sin este compuesto de valor incalculable, la vida en la Tierra sería inexistente. Aunque este hecho es ampliamente reconocido, la contaminación de los recursos hídricos son un realidad muy común. La distribución global del agua puede verse en la Figura 2.7 (Shiklomanov's ,1993).

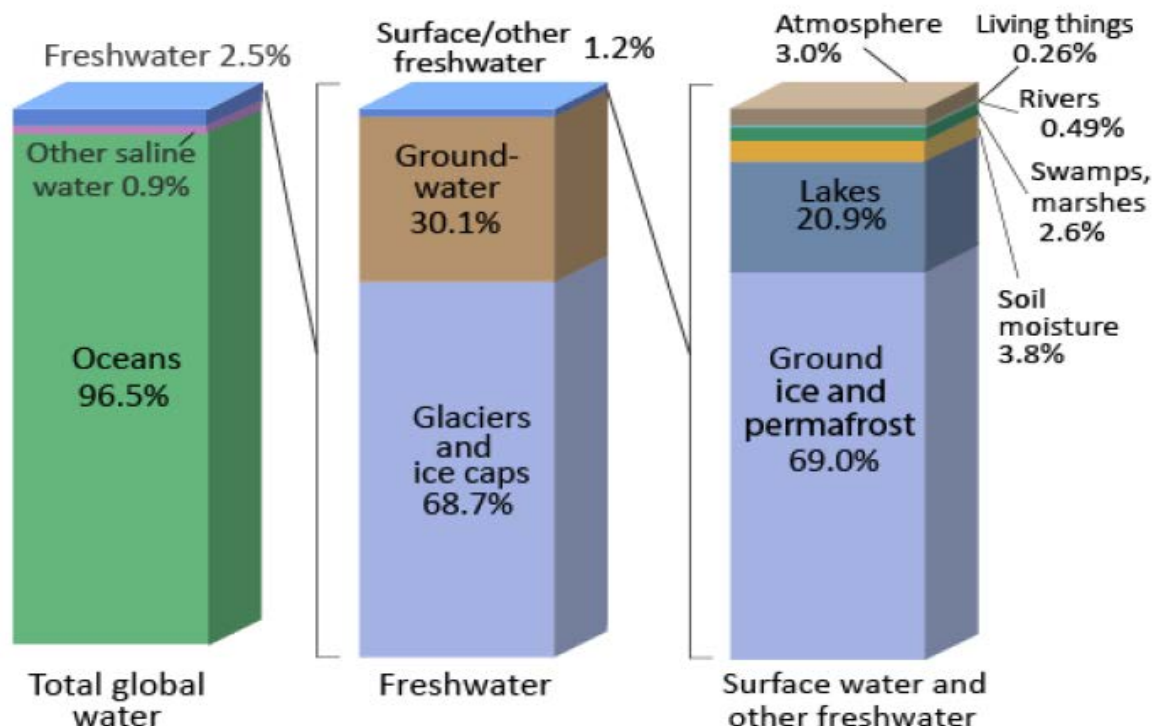


Fig.2.7. Distribución global del agua en el planeta. Fuente: Shiklomanov's Igor. (1993)

La distribución del volumen del agua de diferentes fuentes, así como sus porcentajes se indican en la Tabla 2.2 (USGS, 2016).

Tabla 2.2. Estimación de la distribución mundial del agua del planeta. Fuente: (USGS, 2016).

| Fuente de agua | Volumen de agua, en kilómetros cúbicos | Volumen de agua, en millas cúbicas | Porcentaje de agua dulce | Porcentaje total de agua |
|--|--|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Océanos, Mares y Bahías | 1,338,000,000 | 321,000,000 | -- | 96.5 |
| Capas de hielo, Glaciares y Nieves Perpetuas | 24,064,000 | 5,773,000 | 68.7 | 1.74 |
| Agua subterránea | 23,400,000 | 5,614,000 | -- | 1.7 |
| Dulce | 10,530,000 | 2,526,000 | 30.1 | 0.76 |
| Salada | 12,870,000 | 3,088,000 | -- | 0.94 |
| Humedad del suelo | 16,500 | 3,959 | 0.05 | 0.001 |
| Hielo en el suelo y gelisuelo (permafrost) | 300,000 | 71,970 | 0.86 | 0.022 |
| Lagos | 176,400 | 42,320 | -- | 0.013 |
| Dulce | 91,000 | 21,830 | 0.26 | 0.007 |
| Salada | 85,400 | 20,490 | -- | 0.006 |
| Atmósfera | 12,900 | 3,095 | 0.04 | 0.001 |
| Agua de pantano | 11,470 | 2,752 | 0.03 | 0.0008 |
| Ríos | 2,120 | 509 | 0.006 | 0.0002 |
| Agua biológica | 1,120 | 269 | 0.003 | 0.0001 |
| Total | 1,386,000,000 | 332,500,000 | - | 100 |

2.4. Gestión de las aguas

Se define la gestión, “Como el conjunto de los procesos orientados a una adecuada administración de los recursos hídricos”.

Dichos procesos incluyen la

- Captación
- Potabilización,
- Vigilancia de la calidad
- Transporte
- Distribución
- La depuración

Esta última etapa incluye el tratamiento de las aguas residuales tanto urbanas como de origen industrial, con el objeto de asegurar la cantidad y calidad del agua necesaria para el desarrollo y mantenimiento de la calidad de vida.

La gestión en principio tiene como primer objetivo, el abastecer de agua de calidad y en cantidad suficiente a los habitantes de una región, con el objeto que puedan realizar sus actividades. Para que todo este proceso sea sostenible, es preciso alcanzar una serie de metas como:

- Conseguir un ahorro en el agua consumida.
- Minimizar el costo de dicho suministro.
- Llegar a la sostenibilidad del ciclo hídrico de la cuenca, región, etc.

Como herramientas básicas de la gestión de aguas podemos considerar las siguientes:

- Establecer el ciclo hidrológico total y los ciclos hidrológicos por Cuencas.
- Fijar las necesidades de consumo y el aporte de precipitaciones.
- Presentar los métodos de captación, recogida y almacenamiento.
- Utilizar los métodos de estimación de cantidades almacenadas, extraídas y transportadas, con criterios de sostenibilidad.
- Establecer los criterios y medios de reutilización.

La Unión Europea a través de la Directiva Marco del Agua. DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de octubre de 2000, establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (Directive 2000/60/EC WFD, 2000).

La versión en español puede consultarse en la dirección:

http://www.mapama.gob.es/es/agua/temas/planificacion-hidrologica/directiva2000_60marcoaguas_tcm7-28986.pdf

La Directiva 2000/60/CE entró en vigor el 22 de diciembre del 2000 y representa un hito en la gestión de los recursos hídricos y sus ecosistemas relacionados. La trasposición de la Directiva 2000/60/CE en España, se realizó mediante la [Ley 62/2003](#), de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social que incluye, en su artículo 129 , la modificación del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por la que se incorpora al derecho español la Directiva 2000/60/CE, estableciendo un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas («BOE» núm. 313, de 31/12/2003; Ref: BOE-A-2003-23936). Cuyo Texto se ha consolidado con la última modificación el 30 de octubre de 2015, con una nueva redacción del Título V en su Artículo 129.

http://www.mapama.gob.es/es/agua/temas/planificacion-hidrologica/ley62-2003_tcm7-29015.pdf;

<https://www.boe.es/buscar/pdf/2003/BOE-A-2003-23936-consolidado.pdf>;

La legislación completa referente a la Directiva 2000/60/CE, es muy amplia y puede consultarse en la dirección:

http://www.mapama.gob.es/es/agua/temas/planificacion-hidrologica/marco-del-agua/Textos_legislativos.aspx

Esta normativa especifica la gestión que los estados han de seguir en relación a sus aguas (superficiales, continentales, costeras, subterráneas y de transición).

En ella se deja claro que: *El agua no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal.*

Entre los objetivos de la Directiva Marco destacaremos:

1. Prevenir y reducir su contaminación, es especial aquella debida a vertidos y emisiones de sustancias peligrosas.
2. Fomentar el uso sostenible del recurso.
3. Proteger el medio acuático incluyendo el equilibrio entre captación y renovación de aguas subterráneas.
4. Mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos, tanto químico como ecológico.
5. Paliar los efectos de las inundaciones y de sequías.
6. Preservar zonas protegidas.

Para contemplar el ciclo hidrológico en una cuenca hidrográfica determinada, es necesario realizar sobre ella un balance del agua

Entrada – Salida - Consumo = Retención ; E-S-C = R

Entrada: Esta formada por las precipitaciones- evapotranspiración.

Salida : Serán las corrientes fluviales y la percolación en terreno.

Consumos: Serán de origen Urbano, Agrícola o Industrial.

Retención: Se realiza en los pantanos y las capas freáticas.

Este Balance varía con la época del año y hay que tener en cuenta la evapotranspiración en suelos, que en algunos casos puede llegar al 60-80 % del agua de precipitación. La entrada de agua es decir la pluviosidad en la Península, tomada como media de 1969/70 a 2005/2006 es de 665 mm (665 L/ m²*año), según datos del informe hídrico del ministerio de Medioambiente (año 2007). Con datos del 2015, el índice es de 667 mm. Según la base de datos interactiva de la que dispone el Banco Mundial (<http://data.worldbank.org/indicador>), el índice actualizado en el año 2014, fue de 636 mm (636 L / m² * año).

En España la evaluación de recursos hídricos en régimen natural (SIMPA), comenzó a desarrollarse a mediados de los años 90 por el Centro de Estudios Hidrográficos del CEDEX (http://www.cedex.es/CEDEX/lang_castellano/) y diversas universidades colaboradoras, para la Dirección General del Agua. Estos trabajos forman parte de la encomienda de gestión incluida en el *“Acuerdo para encomienda de gestión por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (Dirección General del Agua) al Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), del Ministerio de Fomento, para la realización de asistencia técnica, investigación y desarrollo tecnológico en materias competencia de la Dirección General del Agua (2007-2011)”*(SIMPA Modelo 2015). Fue publicado por Resolución de la Subsecretaría de la Presidencia de 22 de noviembre en el BOE nº 287 de 30 de noviembre 2007, ampliando las tareas de la ficha nº 3 para la *“Evaluación de los recursos hídricos en España y mejora de las herramientas”*, por la Comisión de seguimiento de esta encomienda en su reunión de 24 de febrero de 2011.

Es un acuerdo de encomienda de gestión suscrito entre los Ministros de Medio Ambiente y de Fomento, para la realización de asistencia técnica, investigación y desarrollo tecnológico en materias competencia de la Dirección General del Agua (2007-2011) (BOE «BOE» núm. 287, de 30 de noviembre de 2007, páginas 49436 a 49458 (23 págs.), Ref: BOE-A-2007-20623). http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2007-20623

La evaluación de recursos hídricos que se realiza mediante el modelo SIMPA se calcula a partir del ciclo *hidrológico en régimen natural*. El ciclo hidrológico en régimen natural es

el conjunto de procesos hídricos que han tenido o tendrían lugar en la naturaleza en total ausencia de intervención humana, es decir, sin tener en cuenta modificaciones antrópicas como embalses y balsas, detracciones del caudal, retornos, trasvases a otras cuencas, etc.

El modelo SIMPA es una versión distribuida del modelo Témez, que simula el caudal medio mensual en régimen natural en cualquier punto de la red hidrográfica de una cuenca, así como capas mensuales del resto de variables del ciclo hidrológico, evapotranspiración real, escorrentía superficial, subterránea y total, humedad del suelo y recarga a los acuíferos (Fig.2.8).

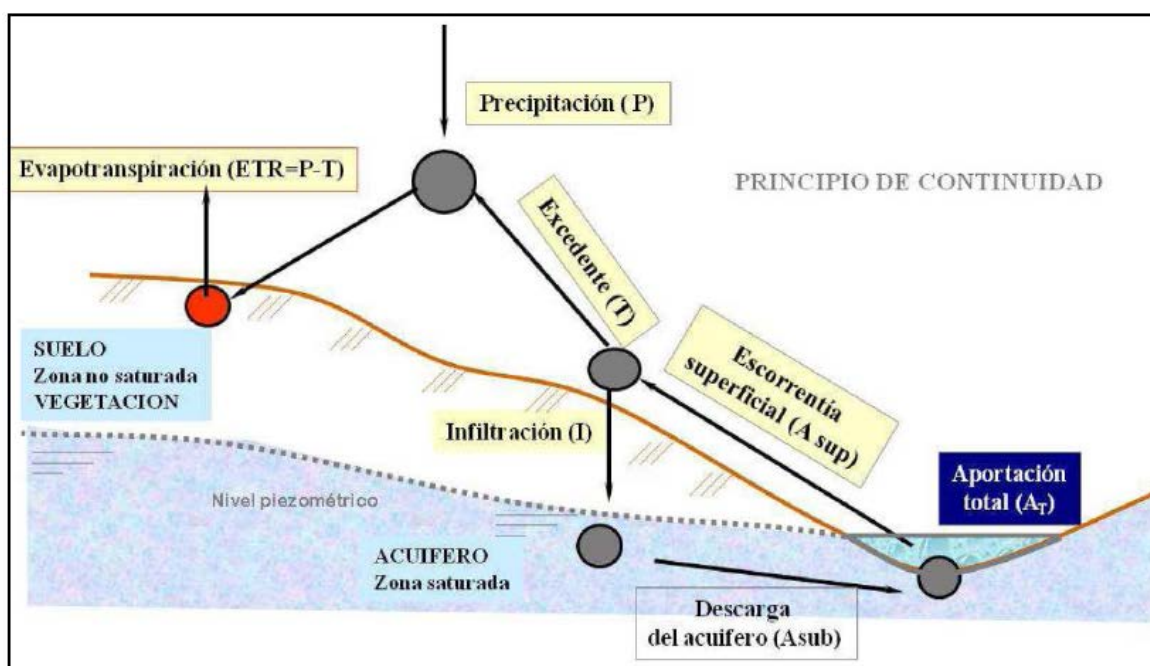


Fig.2.8. Modelo conceptual "Témez". Fuente: SIMPA (2015).

Según la información suministrada por el modelo SIMPA, la precipitación media total durante Periodo 1940/41 a 2005/06, sería de 346.000 Hm³/año, que se distribuye de la siguiente forma:

| | | |
|-----------------------|------------------------------|------|
| La evapotranspiración | 235.000 Hm ³ /año | 68 % |
| Agua disponible | 111.000 Hm ³ /año | 32 % |

Como vemos, sólo una pequeña parte del agua de lluvia, puede aprovecharse de manera real, para satisfacer las necesidades de la población.

La evapotranspiración es el proceso combinado de evaporación desde superficies líquidas y de transpiración o vaporización del agua líquida de los tejidos de las plantas. En ambos procesos varía según la radiación, la temperatura, la humedad atmosférica y la velocidad del viento. El término evapotranspiración potencial (ETP) se refiere a la cantidad de agua que podría evapotranspirarse si las disponibilidades de agua son ilimitadas. La ETP se define como tasa máxima a la que se podría evapotranspirar el agua desde la cubierta vegetal, superficies libres de agua, suelo y vegetación en unas condiciones óptimas de suministro, con el suelo y vegetación existente. La ETP se diferencia de la evapotranspiración real (ETR) en que en esta última se tienen en cuenta las disponibilidades de agua. En España el dato medio anual obtenido para la ETP es de 894 mm que es sensiblemente superior al dato medio anual de ETR, 454 mm. El balance de los flujos de agua en España pueden verse en las Figura 2.9 (SIMPA-Actualización: julio 2015)

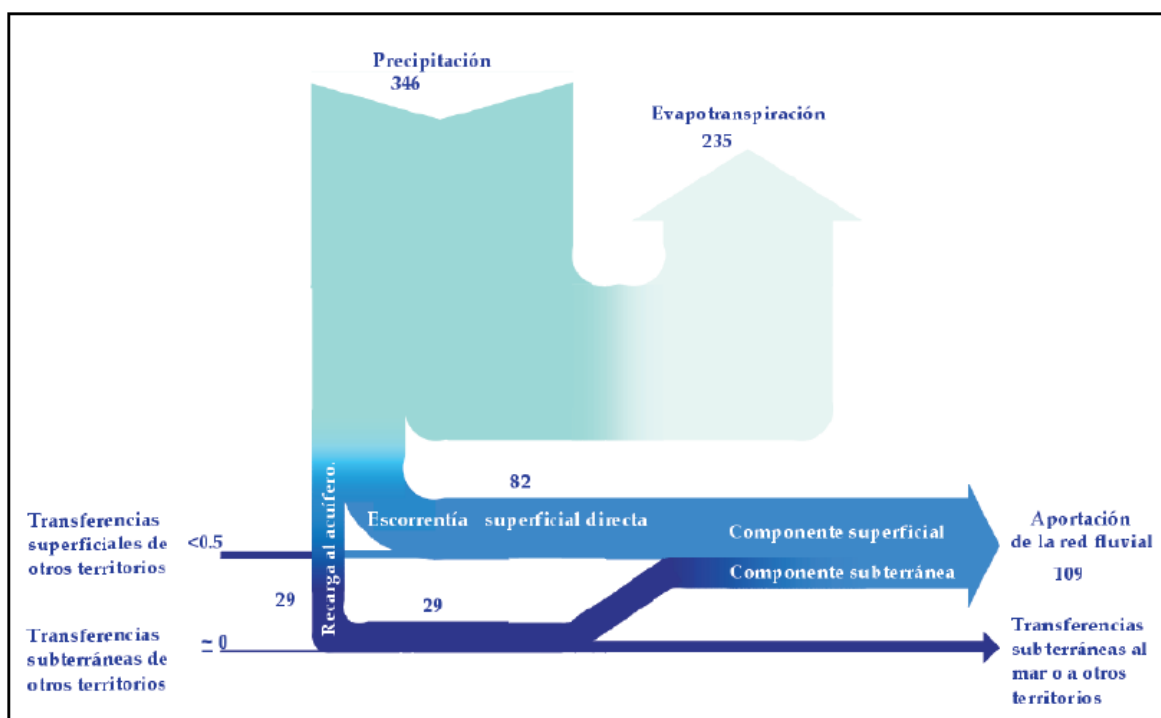


Fig 2.9. Flujos de agua (km³/año) en régimen natural para el territorio español, SIMPA (2015).

Del agua disponible, en parte, se retiene en el suelo, se infiltra, se acumula en los acuíferos y en parte se traslada, se mueve, escorrentía. La retención de agua de escorrentía se produce en el entorno de la cuenca mediante :

- En cisternas y depósitos de viviendas.
- En balsas y estanques de tormenta
- En pantanos (esta agua proviene de corrientes fluviales y del subsuelo)
- En lagos naturales.

Cuando el consumo es mayor que recursos hídricos disponibles, hay dos opciones:

- Aumentar el ahorro de agua y potenciar su reciclado y reutilización.
- Conseguir agua por trasvase o por desalación de agua de mar o de aguas salobres interiores.

Para una ampliación más detallada del balance hidrológico, como la captación de agua y su almacenamiento, las características de las precipitaciones y sus tipos, así como el conocimiento de las cuencas, etc, puede consultarse la obra de Muñoz et al. (2016).

En los últimos años, ha aumentado interés sobre la importancia que desempeña el agua en el mantenimiento del medio ambiente o la integridad de los ecosistemas y se ha llegado al convencimiento, de que es fundamental establecer un equilibrio entre las extracciones y los usos del agua, gestionando de forma adecuada este recurso escaso, para hacer sostenible las necesidades humanas. Una gestión integral del agua y un desarrollo más sostenible, implica una mayor atención en las formas de resolver la creciente competencia por el agua entre los ecosistemas y los sectores socioeconómicos. En última instancia, todo el agua dulce depende del funcionamiento correcto de los ecosistemas y el reconocimiento del ciclo del agua como un proceso biofísico que es esencial para lograr una gestión sostenible del agua. Un ejemplo de la integración del ciclo del agua en el ecosistema se representa en la Figura 2.10, (Coates et al. 2012).

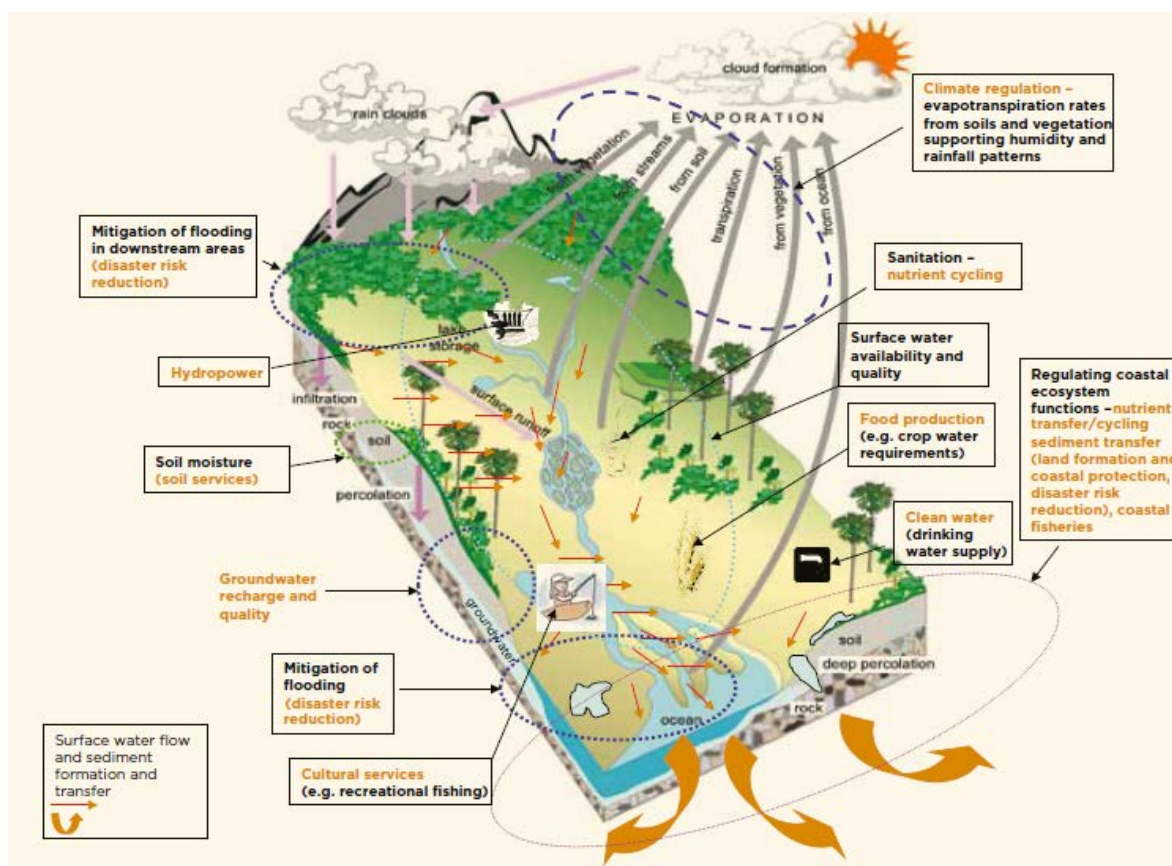


Fig.2.10. Papel de los ecosistemas en el ciclo del agua. Fuente: Coates et al. 2012(WWAP 2012).

2.4.1 Integración de las Aguas Residuales en el ciclo del agua

Las aguas residuales se consideran como una combinación de una o más corrientes formadas por: efluentes domésticos de aguas negras (excretas, orina y fangos fecales) y aguas grises (agua usada de lavado y baño); Efluentes industriales; Agua de establecimientos e instituciones comerciales, incluidos hospitales; Aguas pluviales y otras escorrentías urbanas; así como la escorrentía agrícola, hortícola y acuícola (Raschid-Sally and Jayakody, 2008).

El agua residual es un componente crítico del ciclo del agua y necesita ser manejada de forma adecuada. Sin embargo, la mayoría de las veces, la atención a la gestión del agua después de su uso, ha sido pasado por alto durante el ciclo del agua. El objetivo 6.3 de los *Objetivos de Desarrollo Sostenible (SDG)* es “con meta en el 2030, mejorar la calidad del agua, reducir la contaminación, eliminar los vertidos y minimizar la liberación de productos químicos y materiales peligrosos, reducir a la mitad el porcentaje de aguas residuales no tratadas y aumentar sustancialmente el reciclaje y la reutilización segura del agua”.

(<http://es.unesco.org/sdgs>;

<http://www.fundacionaquae.org/calendario-sostenible/objetivos-de-desarrollo-sostenible-ods/>).

Dicho objetivo tiene dos indicadores claros:

6.3.1 Proporción de aguas residuales tratadas con seguridad.

6.3.2 Proporción de masas de agua con buena calidad de agua.

Según la fundación “AQUA” globalmente, más del 80 por ciento de las aguas residuales vuelve a fluir hacia el ecosistema sin ser tratadas o reutilizadas; 1.800 millones de personas utilizan una fuente de agua potable contaminada con heces con el riesgo de contraer enfermedades como cólera, disentería, fiebre tifoidea o poliomielitis. Esta es la causa de alrededor de 842.000 muertes cada año. (Fundación AQUAE, 2017)

Según la base de datos de AQUASTAT de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), se estima que los usos mundiales de agua dulce son de aproximadamente 3.928 km³ al año. Aproximadamente el 44% (1.716 km³ por año) de esta agua se consume principalmente en la agricultura y el 56% restante (2.212 km³ por año), es liberado al medio ambiente como aguas residuales en forma de efluentes municipales e industriales y agua de drenaje agrícola (ver Figura 2.10). AQUASTAT (2016).

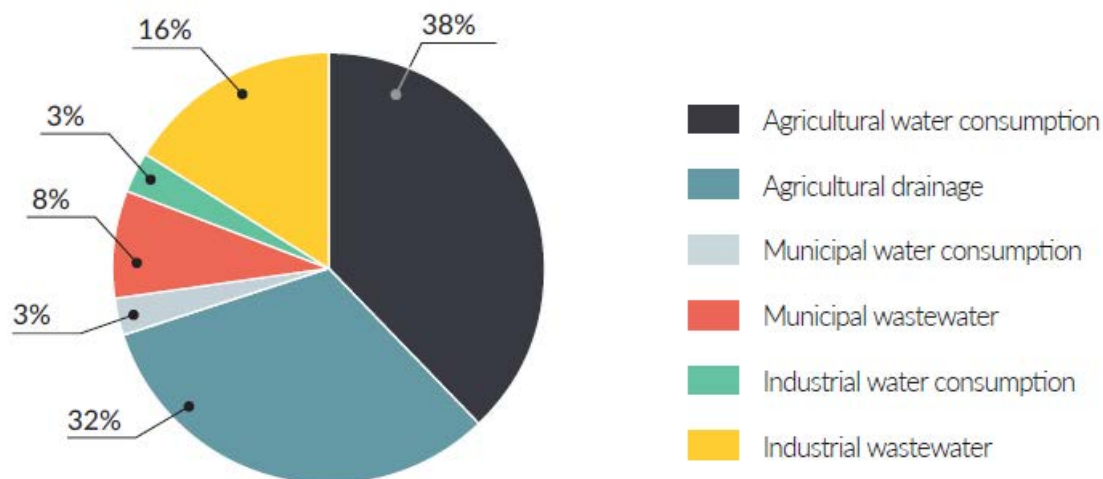


Fig.2.11. Destino de las extracciones de agua dulce: Consumo global y producción de aguas residuales por los principales sectores. Fuente: AQUASTAT(2016).

El nivel de tratamiento de las aguas residuales de origen urbano e industrial de un país, es un índice de su desarrollo y nivel de renta. Por término medio, los países de ingresos altos tratan aproximadamente el 70% de las aguas residuales que generan, mientras que esa proporción cae a 38% en los países de ingresos medios altos y a 28% en los países de ingresos medios bajos. En los países de bajos ingresos, sólo el 8% de las aguas residuales municipales y de origen industrial, reciben algún tipo de tratamiento (Sato et al., 2013)..

La Asamblea General de las Naciones Unidas aprobó la resolución: A / RES / 47/193 (<http://www.un.org/documents/ga/res/47/a47r193.htm>), de 22 de diciembre de 1992, mediante la cual, el 22 de marzo de cada año se declaró *Día Mundial del Agua*, que se observará a partir de 1993, de conformidad Con las recomendaciones de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUMAD), (UNCED, por sus siglas en ingles).



Fig. 2.12. Día mundial del agua 2017. Fuente: (WWAP, 2017).

Día Mundial del Agua 2017: ¿Por qué desperdiciar el agua?. Este es el lema de la actual edición, con el objeto de poner énfasis en un problema de gran trascendencia medioambiental, social y humano. Mejorar la gestión de las aguas residuales, significa mejorar los 6 objetivos de la meta de desarrollo sostenible en el sector del agua.

<https://www.un.org/development/desa/en/news/sustainable/world-water-day-2017-why-waste-water.html>.

A nivel mundial, más del 80% de todas las aguas residuales de nuestros hogares, ciudades, industria y agricultura vuelven a la naturaleza sin ser tratadas o reutilizadas, contaminando el medio ambiente y perdiendo valiosos nutrientes y otros materiales recuperables. El abandono de las aguas residuales puede tener impactos altamente perjudiciales para la sostenibilidad del abastecimiento de agua, la salud humana, la economía y el medio ambiente. Las aguas residuales son también un recurso potencial y su uso o reciclado después de un tratamiento adecuado, puede tener beneficios económicos para la industria. Además, las aguas residuales son una fuente potencialmente asequible y sostenible de agua, energía, materia orgánica, nutrientes, y otros subproductos útiles. Una mejor gestión de las aguas residuales, incluida su recuperación y reutilización segura, ofrece muchas oportunidades de futuros negocios. Asimismo, es importante reconsiderar el tratamiento de aguas residuales para su uso en la agricultura. El tratamiento y reutilización adecuados de aguas residuales, contribuiría a una mayor seguridad alimentaria y a generar nuevas fuentes de agua, así como, crear trabajos directos e indirectos en sectores dependientes del agua.

En la actualidad, existen muchos procesos de tratamiento y sistemas operativos, que nos permitirán utilizar las aguas residuales para satisfacer la creciente demanda de agua en las ciudades en crecimiento, apoyar la agricultura sostenible y mejorar la producción de energía y el desarrollo industrial, contribuyendo así a un uso más sostenible, eficiente y equitativo del agua en todo el mundo.

Dentro de las diferentes tecnologías disponibles, los procesos de filtración con membranas (MF, UF, NF y RO/OI) están llamados a desempeñar un papel muy relevante en los tratamientos de las aguas en general y las residuales en particular. ***Precisamente esta Tesis Doctoral, centra su objetivo en la aplicación de la NANOFILTRACIÓN (NF), como nueva tecnología en el acondicionamiento del agua potable y el tratamiento de vertidos conteniendo metales pesados tóxicos como el Cromo y el Plomo.***

La edición de 2017 del Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas (WWDR), estudia de manera monográfica la cuestión de las aguas residuales y explora su potencial futuro como recurso sostenible. Sin embargo, los resultados muestran que existe un gran trabajo que es preciso realizar: <<...*"En todo el mundo, la gran mayoría de las aguas residuales no se recogen ni se tratan. Además, la recogida de aguas residuales "per se", no es sinónimo de tratamiento de aguas residuales. En muchos casos, las aguas residuales recogidas se descargan directamente en el medio ambiente sin ningún tratamiento. La escorrentía agrícola casi nunca se recoge o trata, de modo que las métricas para estos tipos de flujos de aguas residuales son prácticamente inexistentes "..."*>> (WWAP, 2017).

En todo el ciclo de gestión del agua: desde la extracción, tratamiento, distribución, uso, recogida y post-tratamiento, así como su reutilización y retorno final al medio ambiente, debe tenerse en cuenta la integración de las aguas residuales, con el objetivo final de reponer las fuentes originales de agua y poder así realizar futuras extracciones de forma sostenible. Un ejemplo de su acoplamiento se observa en la Figura 2.13.

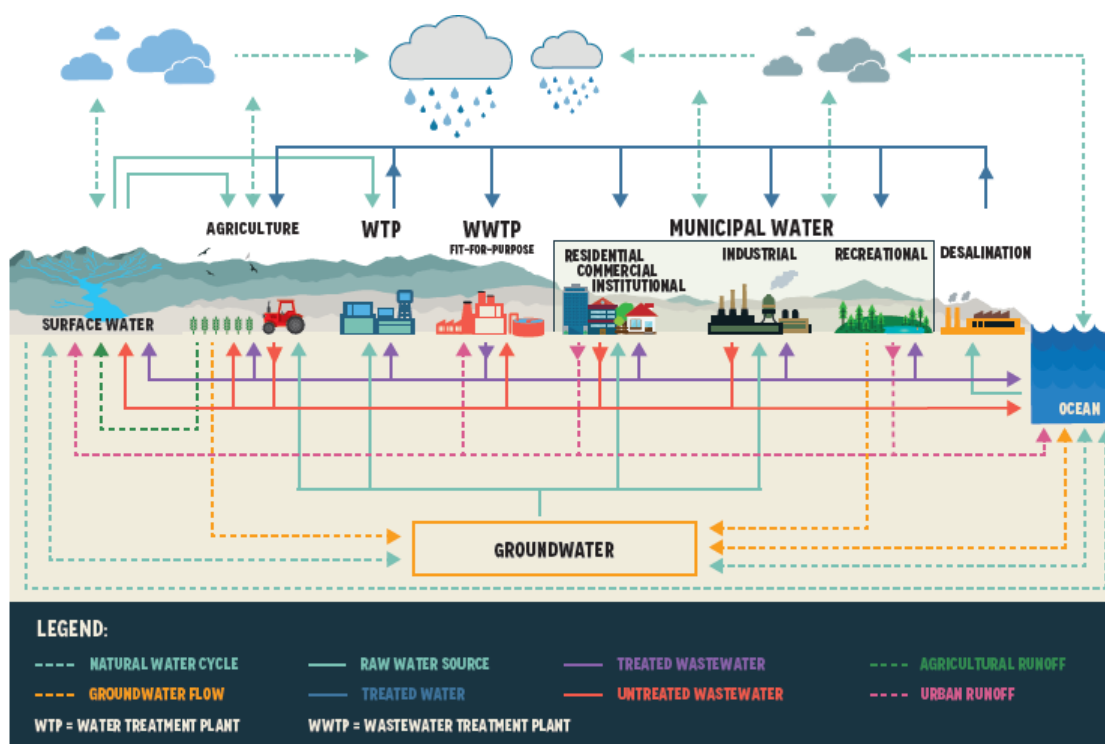


Fig.2.13. Integración de las aguas residuales en el ciclo del agua. Fuente: WWAP (2012).

Debido que a nivel global, todavía es escasa la cantidad de aguas residuales que se someten a tratamiento y aún menos las que se utilizan después del tratamiento, su reutilización representa una gran oportunidad para hacer sostenible el ciclo del agua. Al

mismo tiempo puede ser una fuente para extraer algunos de los subproductos útiles y recuperables que contienen. También bajo condiciones controladas, el uso de las aguas residuales no tratadas, ofrece un gran potencial de utilización en diversas actividades (municipales, industriales, agrícolas, recarga de acuíferos, etc), con el objeto de disminuir el uso del agua dulce superficial y subterránea, especialmente en las regiones áridas y semiáridas y en otros lugares que experimentan de forma endémica una escasez de agua (Uhlenbrook et al 2017).

2.5. El problema del agua y el saneamiento

2.5.1 Introducción.

El agua es esencial para la vida y una base fundamental para el desarrollo humano, por lo que es uno de los recursos que debemos cuidar de manera extrema. Actualmente existe una crisis en la disponibilidad de agua dulce de buena calidad, que está aumentando dramáticamente, como consecuencia de la actividad humana y al mismo tiempo se produce paradójicamente, un incremento de la contaminación de las fuentes de agua, produciéndose un agravamiento progresivo del problema (Cumming, 2008).

Esta situación preocupa desde hace tiempo a los organismos internacionales. En el año 2000, los líderes mundiales en la Cumbre del Milenio de la ONU, propusieron una serie de metas para superar la pobreza extrema y extender la libertad humana. Los Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM) (The Millennium Development Goals (MDGs), deben cumplirse en 2015. Se elaboró un programa de actuación y se establecieron 8 metas a conseguir en dicho período. El Reto número 7, tiene por objeto *Asegurar la sostenibilidad ambiental y reducir a la mitad el número de personas sin el acceso sostenible al agua potable y al saneamiento básico para 2015*. Con este fin, el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) [(The United Nations Development Programme (UNDP)] elaboró “El Informe sobre *Desarrollo Humano de 2006*” (UNHD (2007), en el cual se da una visión global de la situación del problema del agua y el saneamiento en dicho momento, cuyos resultados se resumen a continuación:

1.100 millones de personas no tienen agua potable

406 millones de personas en Asia oriental y el Pacífico

229 millones de personas en el sur de Asia

314 millones de personas en el África subsahariana

38 millones de personas en el Medio Oriente

49 millones de personas en América Latina y el Caribe

En el mundo en desarrollo, 1 de cada 5 personas carece de agua potable. 1/6 de la población mundial carece de acceso a agua limpia.

2.600 millones de personas no tienen saneamiento

958 millones de personas en Asia oriental y el Pacífico

925 millones de personas en el sur de Asia

437 millones de personas en el África subsahariana

80 millones de personas en el Medio Oriente

120 millones de personas en América Latina y el Caribe

2.600 millones de personas, casi la mitad de la población total de los países en desarrollo, no cuentan con un saneamiento adecuado. Eso es 1/3 de la población entera del mundo.

La distribución geográfica de ambas situaciones podemos verla en la Fig. 2.14.

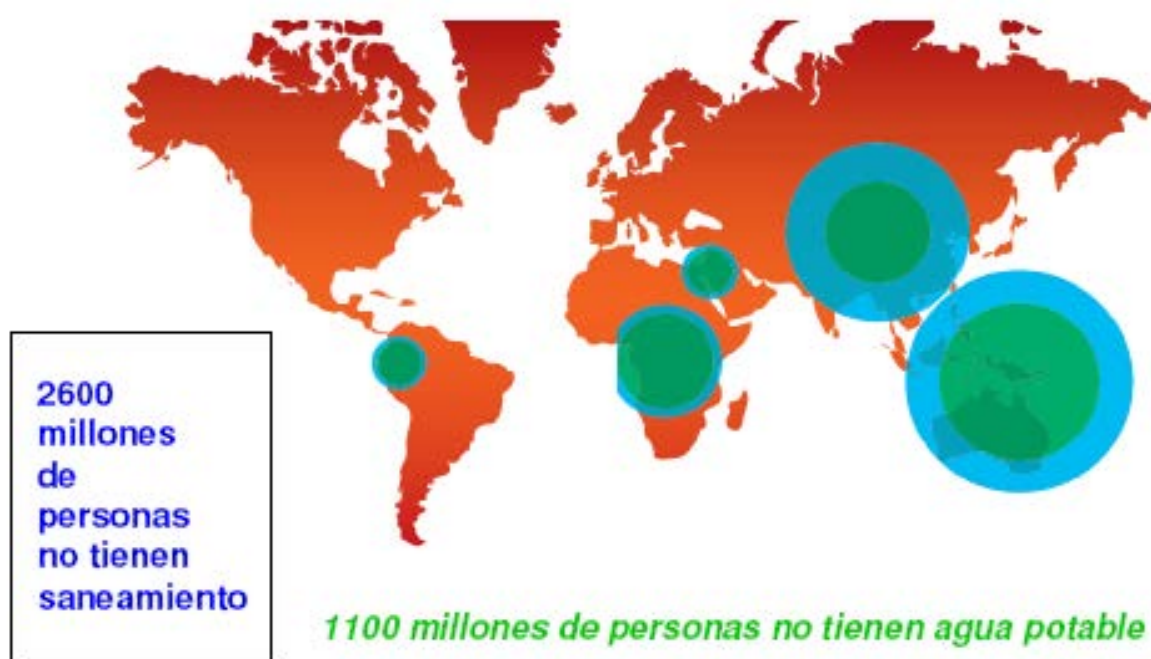


Fig. 2.14. Distribución geográfica del problema del agua y del saneamiento. Adaptada a partir de

2.5.2. El problema del agua

"El acceso al agua potable es una necesidad humana fundamental y, por lo tanto, un derecho humano básico. El agua contaminada pone en peligro la salud física y social de todas las personas. Es una afrenta a la dignidad humana". Kofi Annan(Ghana), Secretario General de la ONU (1997-2006).

En el Día Mundial del Agua 2001, el Secretario General de la ONU volvió a insistir en el problema de agua y el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) propuso a los gobiernos del mundo, la necesidad de garantizar por persona al menos 20

litros diarios de agua fresca y limpia. Esta cifra que para los habitantes de los países desarrollados puede parecer casi ridícula, para muchos cientos de millones de personas que viven en las áreas señaladas en la Fig 2.14 puede ser casi inalcanzable, si nos fijamos en los precios del agua (Fig.2.15). Profundizando en esta cuestión, el problema se agrava nuevamente si tenemos en cuenta que llenar un contenedor puede costar entre US \$ 0,25 y \$ 1,25, para más de 660 millones de personas que viven con sólo \$ 2 al día, la compra de agua resulta imposible.

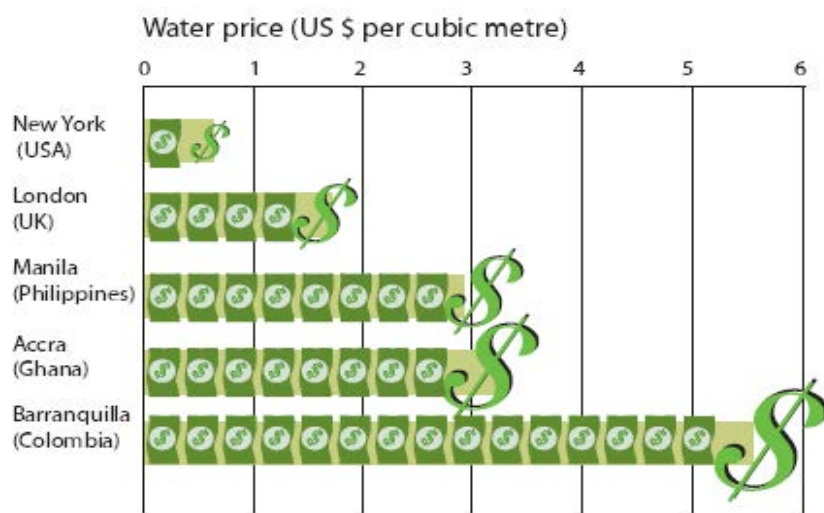
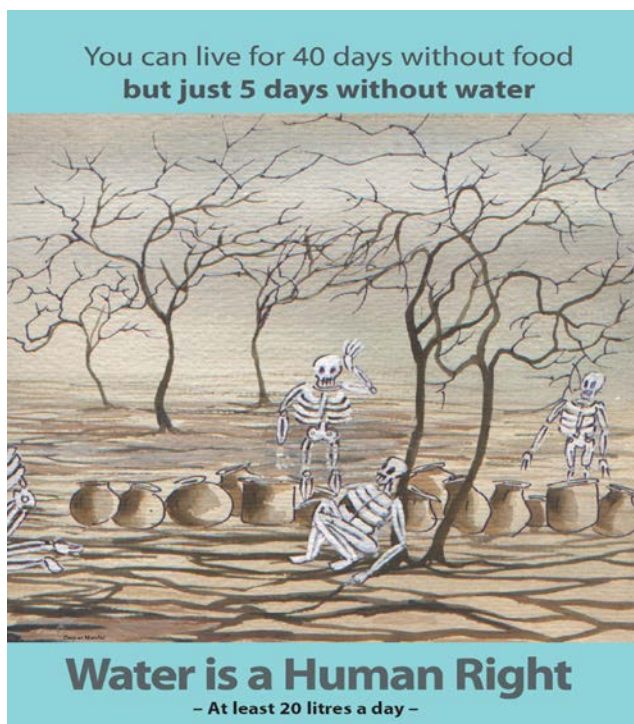


Fig. 2.15. Precios del agua en distintos países. Fuente: (UNHD) (2007).

La Figura 2.16 alude simbólicamente a este problema de una forma inequívoca.



La Figura 2.16. Cartel alusivo al problema acuciante del agua. Fuente: (UNHD) (2007).

<http://hdr.undp.org> ; www.peacechild.org

Los Requisitos Básicos de Agua Humana, podemos dividirlos en los siguientes apartados:

- ❖ Requisito Mínimo de Agua Potable: 5 litros por persona por día.
- ❖ Requisitos básicos para el saneamiento: Se recomienda 20 litros por persona por día.
- ❖ Requisitos básicos de agua para el baño: 15 litros por persona por día
- ❖ Requisito básico para la preparación de alimentos: 10 litros por persona por día.

Las necesidades de agua propuestas para satisfacer las necesidades humanas básicas dan una demanda total de *50 litros por persona por día*. Se recomienda a las organizaciones internacionales ya los proveedores de agua que adopten este requisito básico de agua como un nuevo umbral para satisfacer estas necesidades básicas, independientemente del clima, la tecnología y la cultura (Gleick, 1996).

Gleick, Peter H. "Basic Water Requirements for Human Activities: Meeting Basic Needs." *Water International* (IWRA) 21 (1996): 83-92.

La desigualdad que existe en relación con el precio, va paralela a la cantidad agua que destina la población para usos domésticos, como se refleja en la Fig. 2.17. Los seres humanos necesitan un mínimo de dos litros de agua potable por día para sobrevivir, que es menos de un metro cúbico por año. Source: AQUASTAT - FAO's(2003) Information system on water and agriculture (10-2-2003) en: (2006) WBCSD. Facts and trends water (World Business Council for Sustainable Development)

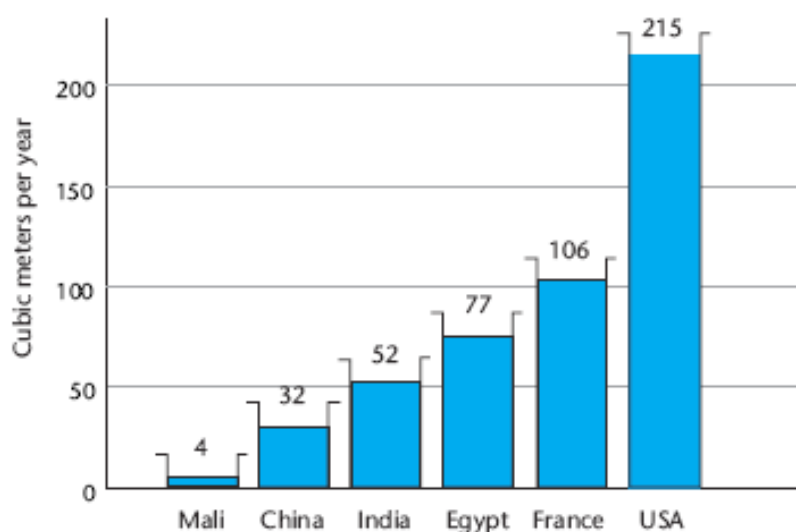


Fig. 2.17. Utilización del agua en diferentes países. Fuente: AQUASTAT - FAO's (2003). Citado en WBCSD(2006).

Sin embargo, se observan algunos signos de esperanza, si nos fijamos en la evolución de las cifras de cobertura mundial de de acceso a las fuentes de agua mejorada, según las cuales de cada 10 personas.

- ❖ **5** tienen una conexión a un suministro de agua corriente en su en su vivienda, parcela o patio.

- ❖ **3** hacen uso de algún otro tipo de abastecimiento de agua mejorado, como un pozo protegido o tubería pública.
Por el contrario
- ❖ **4** de cada 10 personas viven sin saneamiento mejorado.

La Figura 2.18, pone de manifiesto esta situación (UNICEF & WHO, 2004)

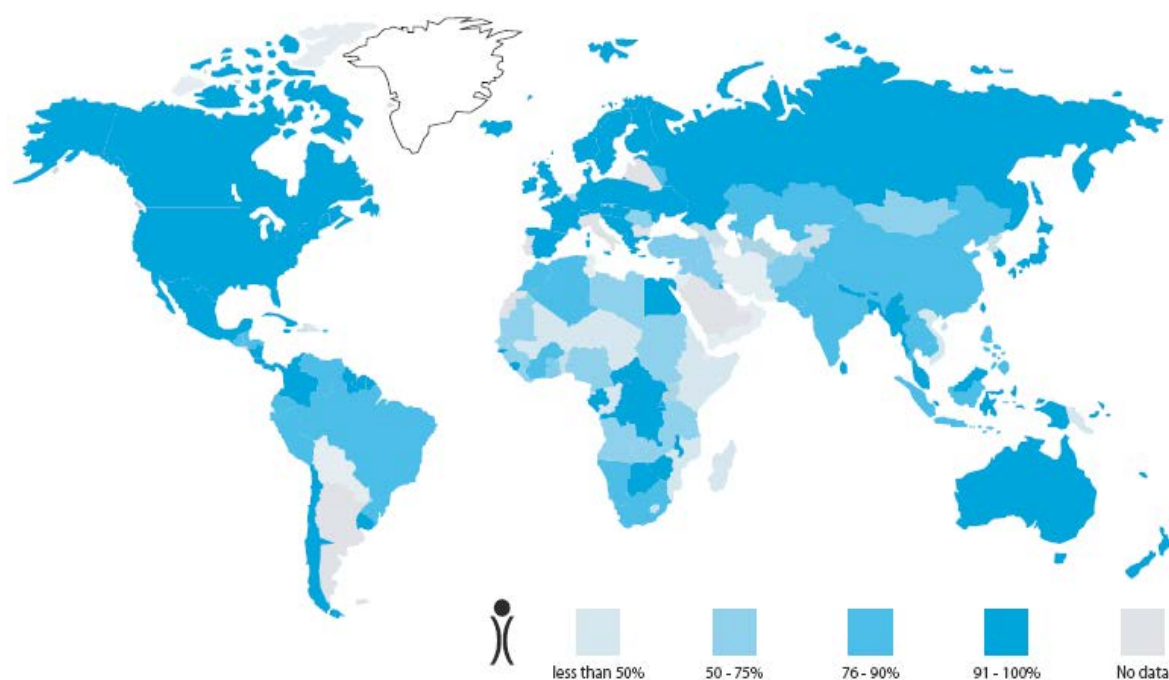


Fig. 2.18. Porcentaje de población que utiliza fuentes de agua potable mejoradas. Fuente: UNICEF & WHO, 2004.

En el año 2002, el 83% de la población mundial (alrededor de 5.2 mil millones de personas) había mejorado las fuentes de agua potable y más de la mitad de la población mundial utilizó agua a través de una conexión segura mediante tubería (Fig.2.19) (UNICEF & WHO, 2004).

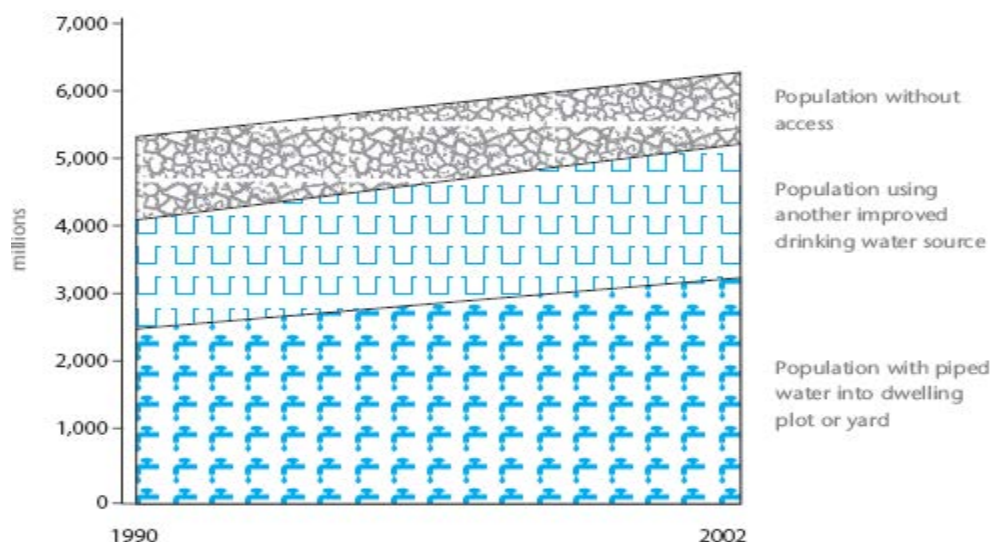


Fig. 2.19. Acceso de la población a una fuente de agua. Fuente: UNICEF & WHO, 2004.

El problema del agua en opinión del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), no está en la falta de agua si no que la crisis radica en la pobreza y la desigualdad. La falta de agua crea ciclos de pobreza que conducen a más desigualdades entre hombres y mujeres y niños y niñas, más enfermedades y muertes. Dos millones de vidas podrían salvarse haciendo que el agua sea la máxima prioridad política. Garantizar el agua potable y el saneamiento en todo el mundo salvaría la vida de 1,8 millones de niños cada año y 2.600 millones de personas que viven sin saneamiento (Kevin Watkins ,Director, Oficina del Informe sobre Desarrollo Humano, (UNHD, 2007).

Finalmente debemos tener en cuenta que el concepto de “*seguridad del agua*” se define como : << *la capacidad de una población para salvaguardar el acceso sostenible a cantidades adecuadas de agua de calidad aceptable, para sustentar los medios de subsistencia, el bienestar humano y la seguridad de los recursos hídricos, y el desarrollo socioeconómico, para garantizar la protección contra la contaminación transmitida por el agua y los desastres relacionados con el agua, y para preservar los ecosistemas en un clima de paz y estabilidad política* >>. Esta definición implica que el agua se gestiona de manera sostenible a lo largo del ciclo del agua y se hace a través de un enfoque interdisciplinario, de manera que contribuye al desarrollo socioeconómico y refuerza la *resiliencia social* a los impactos ambientales ya las enfermedades transmitidas por el agua sin comprometer el presente y el futuro Salud de las poblaciones y los ecosistemas, (Jarraud, 2013).

La seguridad para todo el planeta en el tema del agua, se está convirtiendo en una de las principales prioridades de desarrollo humano en la Agenda para el Desarrollo Post-2015.

La Asociación Mundial del Agua (GWP -*The Global Water Partnership*) y la Organización de Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) han lanzado un *Diálogo Global* sobre la Seguridad del Agua y el Crecimiento Sostenible para poner de relieve las diferentes vías de desarrollo que los países pueden seguir.

El proyecto coincide con el trabajo de la ONU en el desarrollo de la Agenda para el Desarrollo Post-2015. Se basa en la reciente consulta temática sobre el agua de GWP y en su contribución a la preparación de un documento sobre las recomendaciones de UN-Water para una meta mundial del agua. Un esquema de trabajo para conseguir los objetivos anteriores puede verse en la Figura 2.19. Los resultados de este grupo de trabajo fueron presentados en el *Foro Mundial del Agua en Corea del Sur en 2015*, (GWP-OECD, 2015).

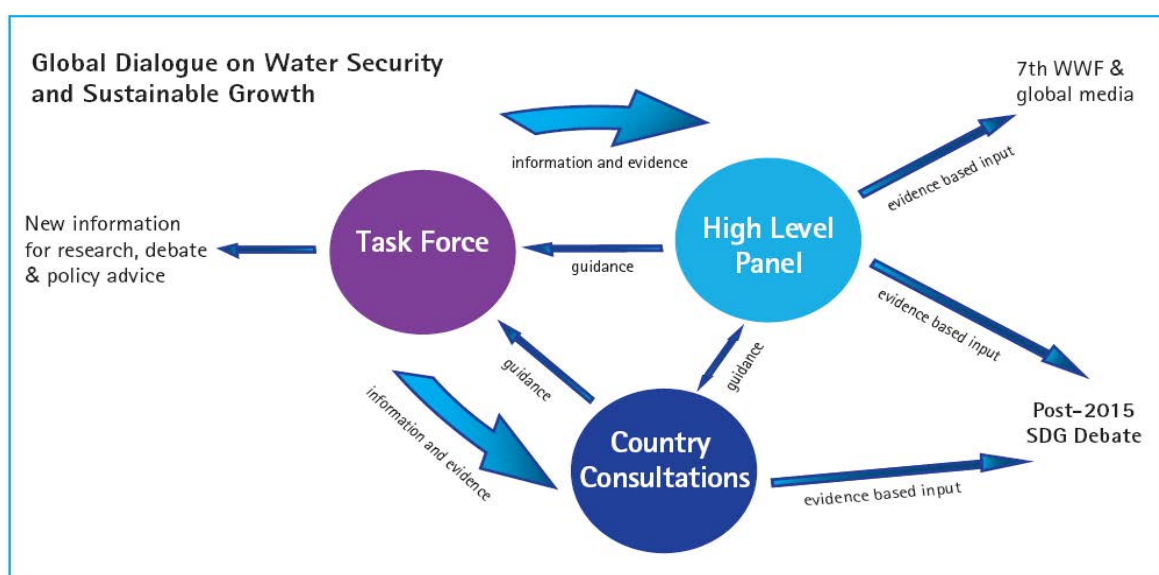


Fig. 2.19. Esquema de trabajo para el diálogo Global sobre Seguridad para el Agua y Desarrollo Sostenible. Fuente : Jarraud, 2013, citado en (GWP-OECD, 2015).

2.5.3. ¿Cuál es la situación en relación con el saneamiento?.

"Saneamiento" es la recogida, transporte, tratamiento y eliminación o reutilización de excretas humanas, aguas residuales domésticas y residuos sólidos, asociados a la promoción de la higiene " UNICEF (2008).

La eliminación segura de excretas y la mejora de la higiene son barreras esenciales que impiden la transmisión de enfermedades por vía fecal-oral, como se muestra en la Figura 2.19.

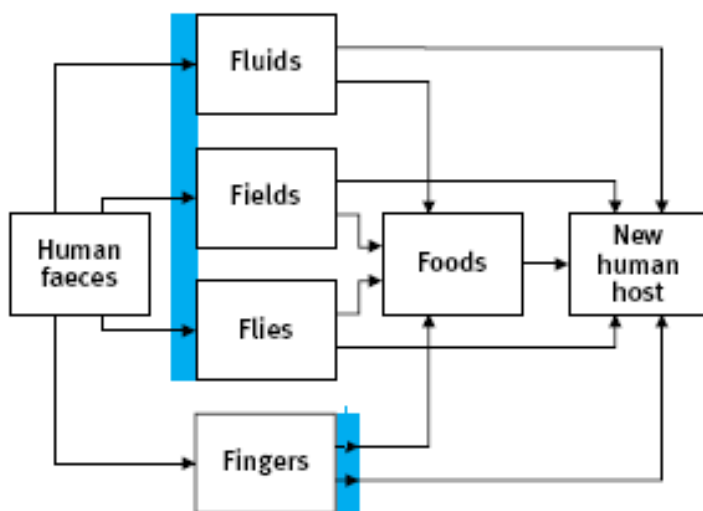


Fig. 2.19. Separación eficaz de las heces del contacto humano, mejorando la eliminación de las excretas. Fuente: Cumming, 2008.

La mejora en el saneamiento es uno de los retos de la ONU que forma parte de los Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM). Cada año, 9,7 millones de niños y niñas mueren antes de cumplir cinco años, que con un adecuado saneamiento podrían reducirse significativamente UNICEF (2008). Existen evidencias que indican que el saneamiento deficiente es un factor importante en la muerte de aproximadamente 2,4 millones de niños anualmente.

En Europa y Norteamérica, las mejoras en el saneamiento permitieron reducciones sin precedentes de la mortalidad infantil en el siglo XX. En el Reino Unido, en la década de 1898, la inversión sostenida en saneamiento redujo la mortalidad infantil de más de 160 por 1.000 nacidos vivos a menos de 110, UNDP (2006) (Fig. 2.20).

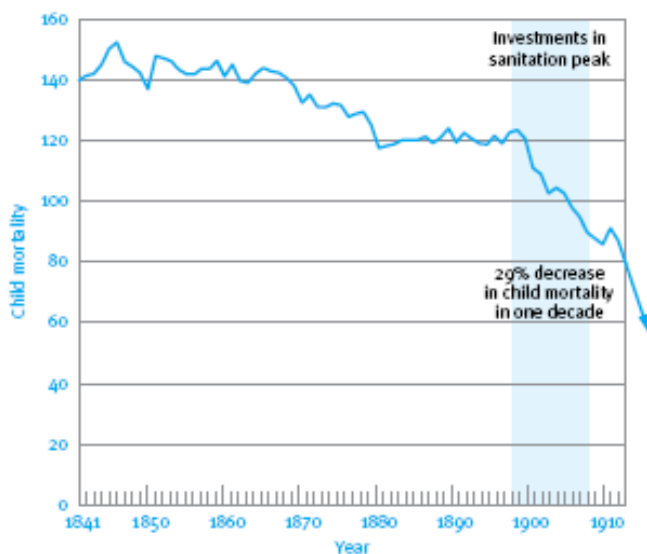


Fig. 2.20. Reducción de las tasas de mortalidad infantil (Cumming 2008).

2.5.4. Evaluación del problema del agua y el saneamiento 1990-2015

En año 2000, los Estados Miembros de las Naciones Unidas suscribieron la Declaración del Milenio, que condujo a los Objetivos de Desarrollo del Milenio (ODM) [(The Millennium Development Goals (MDG)]. El punto 7 de los dichos objetivos, se refería al tema del “*agua y el saneamiento*”. El Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) [(The United Nations Development Programme (UNDP)], en el 2015, evaluó una década mas tarde, los resultados alcanzados a nivel mundial.

En el informe UNICEF-OMS (WHO) (2015), se evalúan los resultados obtenidos. El *Programa Conjunto OMS/UNICEF de Monitoreo del Abastecimiento de Agua y del Saneamiento (PCM)*, empezó a hacer seguimiento del sector desde 1990 y ha seguido de cerca los cambios que han tenido lugar durante estos 25 años, en el cumplimiento de las metas del ODM (Tabla 2.3)

Tabla 2.3. Cobertura mundial en agua y saneamiento*

| | Fuentes de agua potable | Instalaciones de saneamiento |
|------|-------------------------|------------------------------|
| Año | % | % |
| 1990 | 76 | 54 |
| 2015 | 88 | 77 |

*Elaboración propia adapta de UNICEF-OMS (WHO)(2015)

Evaluación del ODM en relación con el agua potable

Los resultados mas significativos se resumen en las Figuras 2.21 (a y b), 2.22 y 2.23 :

- El 91% de la población mundial utiliza actualmente una fuente mejorada de agua potable.
- La meta mundial del ODM sobre agua potable se cumplió en 2010.
- 2.600 millones de personas han obtenido acceso a una fuente mejorada de agua potable desde 1990.
- En 2015, 663 millones de personas aún carecen de fuentes mejoradas de agua potable.
- Cinco regiones en desarrollo alcanzaron la meta sobre agua potable, pero Oceanía, África subsahariana, el Cáucaso y Asia Central , África del Norte, no la alcanzaron.
- El 96% de la población urbana mundial utiliza fuentes mejoradas de agua potable, frente al 84% de la población rural.

- De cada 10 personas que aún carecen de acceso a fuentes mejoradas de agua potable, 8 viven en zonas rurales.
- Los países menos adelantados no conquistaron la meta, pero un 42% de la población actual ha obtenido acceso a fuentes mejoradas de agua potable desde 1990.

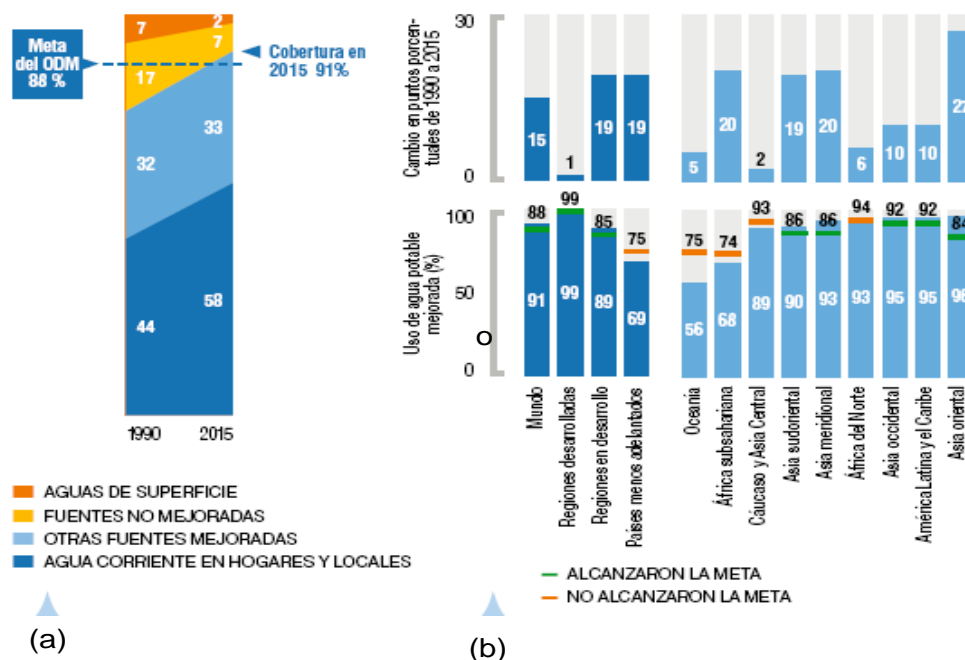


Fig. 2.21. (a) Cobertura mundial de agua potable y meta del ODM (%), 1990–2015. (b) Variación porcentual entre 1990 a 2015, así como el empleo de fuentes mejoradas de agua potable y meta del ODM en 2015. Elaboración a partir de [UNICEF-OMS (WHO)(2015)].

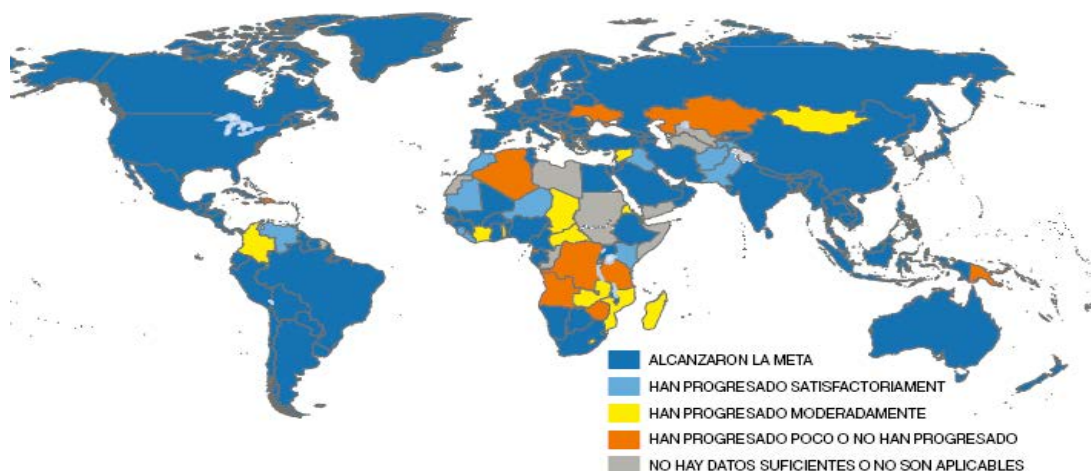


Fig. 2.22. Situación del ODM en relación con el agua potable 1990-2015. Fuente: UNICEF-OMS (WHO),2015.

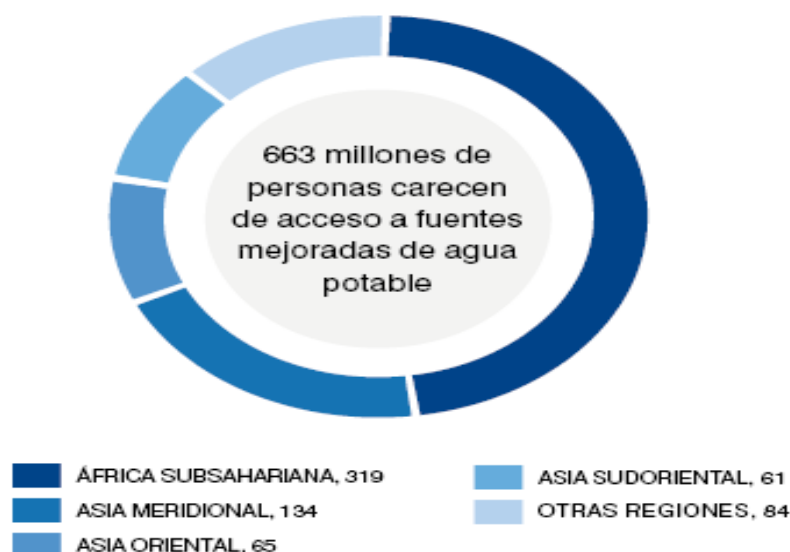


Fig. 2.23. Población distribuida por regiones que carece de fuentes mejoradas de agua potable en 2015. Fuente: UNICEF-OMS (WHO), 2015.

Evaluación del ODM en relación con el saneamiento

Los resultados mas significativos se resumen en las Figuras 2.24 (a y b), 2.25 y 2.26 :

- ❖ Al final de 2015 la meta mundial del ODM sobre saneamiento no se cumplió, faltando 700 millones de personas para alcanzar dicho objetivo.
- ❖ El 68% de la población mundial utiliza actualmente una instalación de saneamiento mejorada.
- ❖ Sólo cuatro regiones en desarrollo, cumplieron la meta sobre saneamiento: Asia oriental, África del Norte, Asia occidental y el Cáucaso y Asia Central.
- ❖ 2.100 millones de personas han obtenido acceso a una instalación de saneamiento mejorada desde 1990.
- ❖ 2.400 millones de personas aún carecen de instalaciones de saneamiento mejoradas en 2015.
- ❖ El 82% de la población urbana mundial y el 51% de la población rural utilizan instalaciones de saneamiento mejoradas.
- ❖ Siete de cada 10 personas que carecen de instalaciones de saneamiento mejoradas, y 9 de cada 10 personas que siguen defecando al aire libre viven en zonas rurales.
- ❖ Los países menos adelantados no cumplieron la meta relativa al saneamiento, y sólo el 27% de sus poblaciones actuales han accedido a un saneamiento

mejorado desde 1990.

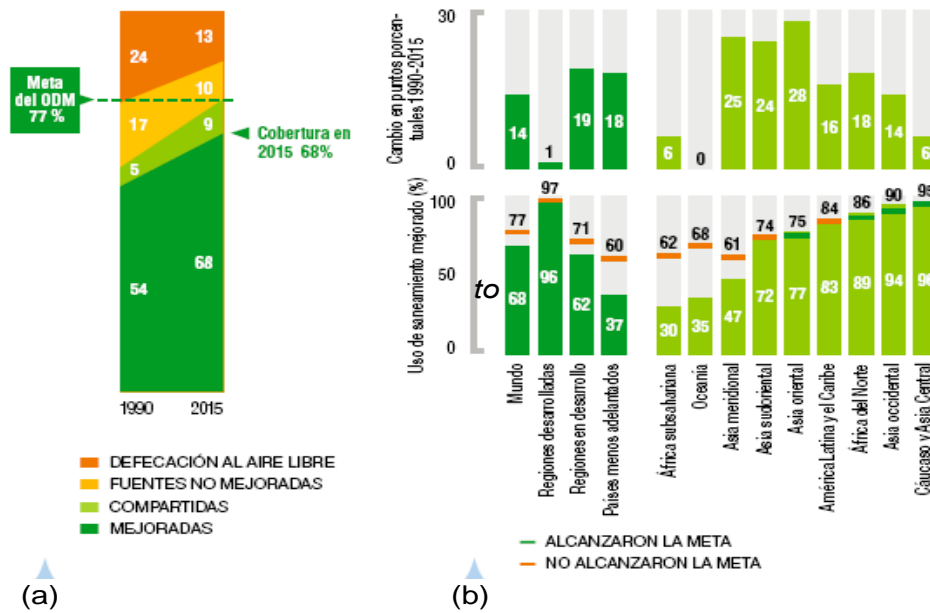


Fig. 2.24. (a). Situación de la cobertura mundial de saneamiento y objetivo porcentual del ODM (%), en el intervalo 1990 - 2015. (b) Utilización de los servicios de saneamiento mejorados y meta del ODM en 2015, así como su variación porcentual en el período 1990 – 2015. Fuente: UNICEF-OMS (WHO), 2015.

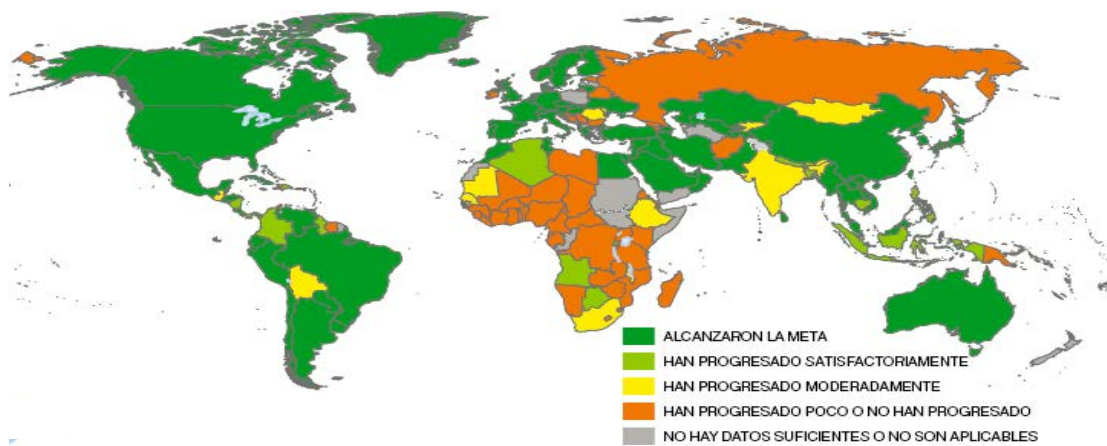


Fig. 2.25. Logros alcanzados a nivel mundial en relación al saneamiento y su comparación con la meta del ODM. Fuente: UNICEF-OMS (WHO), 2015.

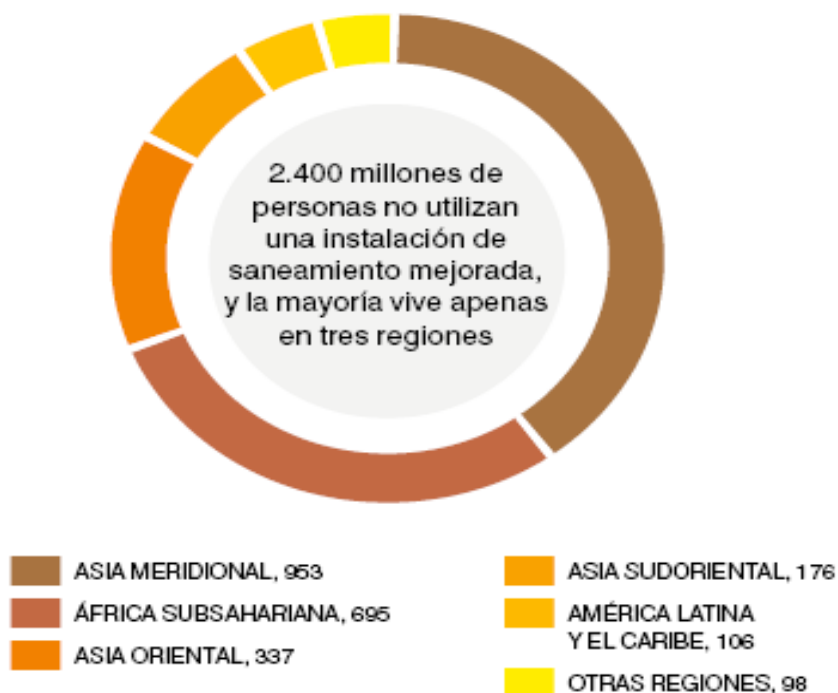


Fig. 2.26. Distribución por regiones de la población que carece de saneamiento mejorado en 2015. Fuente: UNICEF-OMS (WHO), 2015.

2.5.5. ¿Cuál será la evolución futura del problema del agua y el saneamiento?

Del análisis de lo expuesto anteriormente, vemos que se han producido adelantos significativos en materia del agua y no tanto así en el problema del saneamiento. La evolución futura de la situación, dependerá de muchos factores, pero existen serias dificultades en el horizonte que entorpecerán de forma clara estos avances, tales como el aumento de la población, la creciente urbanización, la aparición de grandes ciudades (“mega” y “giga” ciudades), el estrés hídrico, la actividad empresarial, el cambio climático, el agotamiento de los acuíferos, etc, entre otros (WBCSD, 2006).

En el año 2015 llegaron a término los Objetivos de Desarrollo del Milenio y será preciso elaborar una nueva agenda de desarrollo sostenible para el futuro. El *agua* es verdaderamente el núcleo del desarrollo sostenible. Está estrechamente vinculada al cambio climático, la agricultura, la seguridad alimentaria, la salud, la igualdad, el género y la educación, y ya existe un acuerdo internacional de que *“el agua y el saneamiento son esenciales para el logro de muchos objetivos de desarrollo sostenible”*. (WWAP, 2015).

CAPITULO III

EL AGUA DE ALTA PUREZA (UPW-HPW)

CAPÍTULO III

EL AGUA DE ALTA PUREZA (UPW-HPW)

3.1 Introducción

En el Capítulo 2, hemos visto como el problema de abastecimiento de agua para satisfacer la demanda de las múltiples actividades humanas (usos agrícolas, municipales, e industriales) constituye uno de los principales problemas con el que se enfrenta nuestra sociedad en XXI. Las necesidades del agua se especifican en términos de cantidad y calidad y estas son muy variables en función del destino finalista de su utilización, como el agua destinada a regadío, el agua potable destinada a la bebida, o el agua de uso industrial en sus diferentes grados de pureza.

Actualmente, es una evidencia que el avance tecnológico requiere en términos de calidad, un agua cada vez de “*mayor pureza*”, siendo este aspecto un factor limitante del futuro progreso. El desarrollo de la moderna industria farmacéutica, electrónica, así como la producción de energía, está ligada a la disponibilidad de agua de alta pureza. Los estándares de calidad son cada día más exigentes y su cumplimiento exige por una parte, disponer de la tecnología apropiada que permita obtener el agua de calidad deseada (Lee et al. 2016 ; Hu et al. 2016) y por otra, tener las técnicas analíticas que necesarias, para detectar los correspondientes límites de impurezas, que en los últimos años han pasado del ppm (mg/L), al ppb ($\mu\text{g/L}$) y ppt (ng/L) ($1\text{ppm} = 10^3\text{ppb} = 10^6\text{ppt}$) respectivamente. Los límites de detección de los analitos fueron descendiendo a lo largo de las últimas décadas. Esto ha sido posible gracias a la evolución de los métodos analíticos, desde la espectrometría de absorción atómica (AAS)(llama); espectrometría de absorción atómica electrotérmica (ET-AAS; HG-AAS)(cámara de grafito); espectrometría de emisión atómica (AES); espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES); espectrometría de emisión óptica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y espectrometría

de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), entre otras (Skoog et al.,2001). Los límites de detección pasan de los ppm de la AAS de llama , a los ppb y ppt del ICP-MS. La aplicación del plasma de radiofrecuencia acoplada por inducción (ICP- Inductive Coupled Plasma) ha permitido aumentar el límite de detección de múltiples especies, que se incluyen como impurezas en las muestras a de agua de alta pureza. La espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) es sin duda la técnica de crecimiento más rápido disponible hoy en día para la determinación oligoelementos, desde su comercialización en 1983. El ICP-MS tiene claras ventajas por sus características que permite la determinación multielemento, velocidad de análisis, límites de detección y capacidad isotópica., situando el límite de detección entre tres o cuatro órdenes de magnitud por debajo del ICP-OES (Thomas, 2004; Takeda et al, 2001).

A continuación se hace una revisión sobre el agua de ultrapura y el agua de calidad farmacéutica. Finalmente, se hará una prospectiva en relación con las posibilidades de las aplicaciones futuras de la *Nanofiltración (NF)*, en el acondicionamiento del agua potable, para la obtención del agua de calidad farmacéutica, uno de los objetivos de esta **Tesis Doctoral**.

3.2 El agua de alta pureza (UPW-HPW)

El Agua Ultrapura (UPW-Ultrapure Water; HPW-High Purity Water), es un término usado para referirse al agua destinada a los procesos industriales, en los que el agua debe ser significativamente más pura que la contemplada en las normas del agua potable. Las Normas de calidad del agua, dependerán en último término del destino final dependiendo del tipo de industria.

3.2.1 Importancia de la UPW y evolución histórica de las tecnologías

En los últimos años, la demanda de agua ultrapura (UPW) se ha incrementando exponencialmente, como consecuencia del aumento de las necesidades de su

uso en varias industrias, la farmacéutica, la electrónica, la generación de energía eléctrica, así como en los laboratorios químicos

3.2.1.1 Interés de agua de alta pureza

La producción global en la actualidad del agua ultrapura (UPW), es similar a la del agua potable obtenida a partir de agua de mar. Según un informe de Global Water Intelligence (GWI, 2013) la UPW ocupaba el 20% del mercado mundial del agua en 2011 y se espera un crecimiento de cerca de \$ 4000 millones en 2025

El gasto de capital de la industria de HPW para 2013-2017 es de \$ 20,901 millones para generación de energía; \$ 6600 millones para microelectrónica, y \$ 3811 millones para productos farmacéuticos, lo cual pone de manifiesto el enorme potencial de crecimiento de la industria HPW en todo el mundo (Gasson, 2014).

Según se recoge en un reciente informe de Market and Market (2016), el mercado del agua ultrapura podría alcanzar un volumen de negocio de unos 7150 millones de \$ USD en el 2020, con una tasa de crecimiento interanual del 7.8% entre 2015 y 2020. Se espera que la industria electrónica de los semiconductores, sea el sector de mayor consumo de agua ultrapura, seguida por la producción de energía y la industria farmacéutica (Market and Market ,2016).

El agua de alta pureza se obtiene a partir de distintas fuentes de agua, eliminando los componentes necesarios hasta alcanzar los límites establecidos en las normativas que definen su aplicación posterior. En este sentido, es preciso eliminar tanto componentes orgánicos como inorgánicos, así como agentes biológicos y microbiológicos. La contaminación orgánica se mide en términos de TOC (carbono orgánico total), los contaminantes aniónicos y catiónicos se expresan en términos de concentración (ppm, ppb ó ppt) y la contaminación microbiológica se representa como Unidades Formadoras de Colonias (UFC).

La innovación en la obtención de UPW está impulsada fundamentalmente por la industria farmacéutica y electrónica. La fabricación de semiconductores requiere UPW para producir los microprocesadores que se encuentran los ordenadores, teléfonos y la más variada electrónica presente en multitud de dispositivos que nos rodean. Es bien sabido que los tamaños de los microchips son cada vez

más pequeños y a consecuencia de ello, se precisa un aumento de la cantidad y calidad de agua utilizada en el proceso de fabricación, ya que el tamaño de las partículas que pueden causar defectos se hacen más pequeños y más difíciles de controlar (Algeo, 2014).

3.2.1.2 Características del agua de alta pureza

Las características de los diferentes tipos de aguas, inicialmente pueden establecerse en función de su *conductividad*, ya que esta magnitud nos informa de su contenido en sales, así como de su pureza. La medida física de la conductividad representa un modo de control muy rápido y efectivo para conocer el contenido mineral de una muestra de agua. Habitualmente la unidad de medida más común es el microsiemens/cm ($\mu\text{S/cm}$).

Existe una relación directa entre la conductividad y el contenido en sólidos totales (TDS) de una muestra que de forma aproximada puede expresarse como: TDS (como ppm de NaCl) = k (0,5) \times Conductividad ($\mu\text{S/cm}$). En el caso de aguas potables, el valor de la constante (**k**) debe calcularse experimentalmente, obteniendo dicho valor en base al contenido real de sólidos totales determinado gravimétricamente. Las Tablas 3.1 y 3.2 muestran algunos valores característicos de los diferentes tipos de aguas.

Tabla 3.1. Conductividad de las Aguas a 25°C (Adaptado de AQUARIUS)*

| Tipo de Agua | Conductividad ($\mu\text{S/cm}$) | Resistividad (ohm/cm) |
|--|------------------------------------|-----------------------|
| Agua Pura Absoluta (APW) | 0.055 | 18.3 Megohm/cm |
| Agua Destilada | 0.5 | 2.0 Megohm/cm |
| Agua Desmineralizada | 5 | 200 Kilohm/cm |
| Agua de Calderas de Vapor | 5 | 200 Kilohm/cm |
| Condensados | 5-75 | Raramente Usado |
| Agua de suministro de Cairns (Australia) | 40 | “ “ |
| Rio Brisbane (Wivenhoe-Australia) | 450 | “ “ |
| Agua de suministro de Oakey (Australia) | 1500 | “ “ |
| Torres de enfriamiento | 500-3000 | “ “ |
| Ind. de Calderas | 2500-5000 | “ “ |

* Adaptado de AQUARIUS: Aquarius Technology Pty. Ltd. AT_TB 008, Rev 3. March 2002.

Tabla 3.2. Impurezas del agua y la pureza del agua para diferentes tipos aguas*

| Tipos de Agua | Impurezas(mg/L) | Pureza (%) |
|----------------------|-------------------------|-------------------|
| El agua de mar | 30000 | 97 |
| El agua potable | 500 | 99,95 |
| Agua Montaña | 50 | 99.995 |
| Agua purificada | 1 | 99.9999 |

*Adaptado de Dabbah (2006) y Riedewald et al. (2012)

El agua de alta pureza puede definirse como aquella que cumple los siguientes requisitos: resistividad ≥ 10 megohm-cm ($M\Omega \cdot cm$); sílice (como SiO_2) $< 20 \mu g / L$. La Tabla 3.3, muestra estas características, así como la de otros tipos de aguas (Bennet, 2004).

Tabla 3.3. Clasificación de la calidad del agua. Adaptado de British Water (1986)*.

| Definición | Resistividad (megohm-cm) | Máximo microorganismos CFU/ml** | Máximo sólidos disueltos (TDS) (mg/L) | Sílice (como SiO_2) ($\mu g/L$) | Carbono Orgá.Total (TOC) (mg/L) |
|----------------------------|-------------------------------------|--|--|--|--|
| Agua desionizada | 0,05 | NE*** | 10 | 500 | NE*** |
| Agua Purificada | 0,2 | 10 | 1 | 100 | NE*** |
| Agua Apirógena | 0,2 | 1 | 1 | 100 | NE*** |
| Agua de alta pureza | 10,1 | 1 | 0,5 | 20 | NE*** |
| Agua ultrapura | 18 | 1 | 0,005 | 2 | 0,05 |

* Adaptado y tomado de Benner, 2004 y 2009

** Unidades Formadoras de Colonias

*** No Especificado

Por definición el agua ultrapura sólo contiene iones H^+ y OH^- en equilibrio. De acuerdo con la ley Kohlrausch, la conductividad límite de aniones y cationes son aditivas, por lo que la conductividad de una disolución, es igual a la suma de las contribuciones a la conductividad de los cationes y los aniones.

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

Λ_m^0 conductividad molar límite

ν_+ y ν_- son el número de moles de cationes y aniones,

λ_+^0 y λ_-^0 son las conductividades molares límite de los iones individuales.

La conductividad del agua pura, esta relacionada con las concentraciones por medio de la ecuación (Castellan, G.W. 1987)

$$K_w = (c_{H^+}) \lambda_{H^+}^0 + (c_{OH^-}) \lambda_{OH^-}^0$$

teniendo en cuenta que la conductividad molar equivalente límite para los iones H^+ y OH^- son respectivamente (Robinson and Stokes, 1959)

$$\lambda_{H^+}^0 = 349,81 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \quad \lambda_{OH^-}^0 = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

y en el caso del agua pura $(c_{H^+}) = (c_{OH^-}) = c_w \cdot (K_w)^{1/2}$

$$c_{w(\text{agua})} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

siendo (K_w) el producto iónico del agua, que a 25° tiene el valor de $1,008 \cdot 10^{-14}$ (Harned and Owen, 1958)

Por lo tanto, la conductividad teórica del agua a 25°C sería:

0,0548 $\mu\text{S/cm}$ = 0,055 $\mu\text{S/cm}$, que se correspondería con un resistividad de 18,3 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Mega ohmio * cm). Este es el máximo grado de pureza que se puede obtener y es el agua Tipo IE-1,3B de acuerdo a los estándares de la ASTM, como veremos en el apartado de Normativas para el agua de alta pureza.

Un ejemplo de la equivalencia entre la concentración (ppm), la conductividad ($\mu\text{S/cm}$) y la resistencia específica ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$), para las especies NaCl y CaCO_3 , puede verse en la Tabla 3.4 (Osmonics, 1997)

Tabla 3.4. Conductividad y resistencia específica para especies iónicas. Osmonics (1997).

| mg/L Sodium Chloride | Total Dissolved Solids mg/L CaCO ₃ | Specific Conductance MicroSiemens/cm | Specific Resistance ohms/cm | Grains per Gallon |
|----------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 0.05 | 0.043 | 0.105 | 9,523,800 | 0.0025 |
| 0.1 | 0.085 | 0.212 | 4,716,980 | 0.0049 |
| 0.2 | 0.170 | 0.424 | 3,558,490 | 0.0099 |
| 0.3 | 0.255 | 0.637 | 1,569,850 | 0.0149 |
| 0.4 | 0.340 | 0.848 | 1,179,240 | 0.0198 |
| 0.5 | 0.425 | 1.06 | 943,396 | 0.0248 |
| 0.6 | 0.510 | 1.273 | 785,545 | 0.0298 |
| 0.7 | 0.595 | 1.985 | 673,400 | 0.0347 |
| 0.8 | 0.680 | 1.696 | 589,622 | 0.0397 |
| 0.9 | 0.765 | 1.908 | 524,109 | 0.0447 |
| 1.0 | 0.85 | 2.12 | 471,698 | 0.0497 |
| 2.0 | 1.70 | 6.37 | 156,985 | 0.0994 |
| 4.0 | 3.40 | 8.48 | 117,924 | 0.1988 |
| 5.0 | 4.25 | 10.6 | 94,339 | 0.2485 |
| 6.0 | 5.10 | 12.73 | 78,554 | 0.2982 |
| 7.0 | 5.95 | 14.85 | 67,340 | 0.3479 |
| 8.0 | 6.80 | 16.96 | 58,962 | 0.3976 |
| 9.0 | 7.65 | 19.08 | 52,410 | 0.4473 |
| 10.0 | 8.5 | 21.2 | 47,169 | 0.4970 |
| 20.0 | 17.0 | 42.4 | 23,584 | 0.9941 |
| 30.0 | 25.5 | 63.7 | 15,698 | 1.4912 |
| 40.0 | 34.0 | 84.8 | 11,792 | 1.9883 |
| 50.0 | 42.5 | 106.0 | 9,433 | 2.4853 |
| 60.0 | 51.0 | 127.3 | 7,855 | 2.9824 |
| 70.0 | 59.5 | 148.5 | 6,734 | 3.4795 |
| 80.0 | 68.0 | 169.6 | 5,896 | 3.9766 |
| 90.0 | 76.5 | 190.8 | 5,241 | 4.4736 |

3.2.1.3 Evolución de las tecnologías para la obtención del agua de alta pureza

En la década de 1950, la HPW obtenida por destilación, tenía una resistividad de 16,0 megaohm*cm (MΩ*cm) a 25 ° C, por lo que el agua destilada no se considera agua ultrapura. Posteriormente la incorporación del intercambio iónico (IX-ion exchanger), permite obtener agua con un resistividad > 10 (MΩ*cm) (Calmon and Mindler, 1980)

En la década de 1970 se incluyeron intercambiadores de cationes y aniones seguidos de desionización en lecho mixto (MBDI- mixed-bed deionization) para la eliminación de las especies inorgánicas. La resistividad eléctrica fue el parámetro determinante de la calidad del agua en este período, produciendo agua con una resistividad comprendida entre $10\text{-}16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$,

En la década de los años 80, se acopla el intercambio iónico a la destilación, mejorando las características del agua obtenida, destinada a las calderas de vapor y a la industria farmacéutica (Singh, 2016).

Históricamente, el desarrollo de los sistemas de producción UPW ha seguido un camino paralelo con los avances en la tecnología de los procesos con membranas. (Ohmi, 1993; Wang, 2002; Harfst, 2011).

También en esta década se incorpora la ósmosis inversa (RO) en los sistemas de producción de UPW para disminuir el total de sólidos disueltos (TDS), partículas y carbono orgánico total (TOC), en lugar de los tradicionales sistemas de intercambio iónico de dos capas IX (two-bed IX systems).

Posteriormente se introdujo la ultrafiltración (UF) en la etapa final de los sistemas de producción de UPW, con el fin de filtrar macromoléculas y bacterias, garantizando así la pureza final del agua antes de su utilización (punto de uso). A partir de este momento, la UF con un tamaño de poro del orden de los 5000-10000 Da, se incorpora como una tecnología indispensable en los sistemas de producción de UPW. Finalmente en las últimas décadas, el acoplamiento de las tecnologías RO-MBDI-UF, constituyeron el enfoque principal en la obtención de UPW con el fin de garantizar el cumplimiento de las normativas cada vez más exigentes.

Un resumen esquemático de la evolución tecnológica en la producción del agua alta pureza desde la década de los años 70's, puede verse en la Fig. 3.1, (Lee et al. 2016).

Los requisitos fundamentales en la producción de HPW, incluyen la detección y el control de los contaminantes catiónicos y aniónicos, carbono orgánico total oxidable (TOC), partículas, así como la proliferación bacteriana (Singh, (2016).

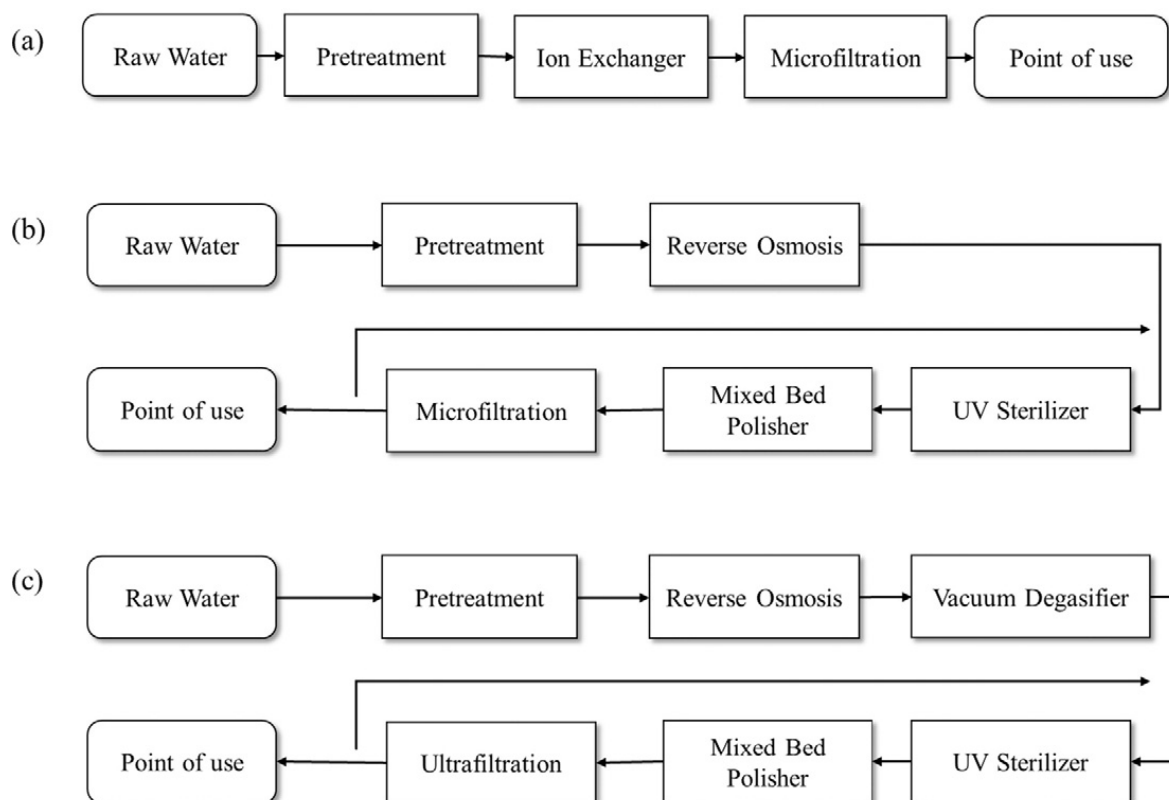


Fig. 3.1. Evolución histórica de los sistemas de producción de agua ultrapura UPW-HPW. :(a) Década de los años 70`s, aplicación del intercambio iónico (IX). (b) Principios de los años 80`s, incorporación de la osmosis inversa RO reemplazando al intercambio iónico de doble capa. (c) En los años 1980 se adapta la ultrafiltración (UF) como etapa imprescindible en el acondicionamiento final (pulido) antes del punto de uso. Fuente: (Lee et al. 2016).

El estado actual de las tecnologías de producción de UPW-HPW y los desafíos tecnológicos futuros para satisfacer las demandas crecientes del agua de alta pureza, se discuten en el siguiente epígrafe.

3.2.2 Obtención de Agua de Alta pureza

3.2.2.1 Etapas básicas en la obtención de UPW-HPW

En la mayoría de las plantas destinadas a la producción de agua de alta pureza, el agua de alimentación es agua potable suministrada por la red municipal, la cual ya ha sido sometida a un pretratamiento. Esta fuente de agua puede tener un contenido de sólidos totales en el rango de 200-1000 mg/L. En aquellos casos en los cuales se usen otros tipos de fuentes de agua, como la proveniente de

pozos, estanques, manantiales, ríos, aguas salobres o en última instancia agua de mar, será preciso incorporar una o varias etapas de pretratamiento en función del tipo de agua de alta pureza que se desea obtener.

La producción de UPW-HPW es un proceso complejo que precisa la utilización de una serie de tecnologías de purificación. Los sistemas convencionales de producción de UPW , consisten en tres etapas fundamentales:

- 1) Etapa de pretratamiento para eliminar sólidos en suspensión.
- 2) Etapa desmineralización posterior.
- 3) Etapa de acondicionamiento finalista para adaptar la calidad del agua a las exigencias normativas en cada caso.

Además, debido a la tendencia actual de minimizar los residuos y favorecer el reciclado y la reutilización, los recientes sistemas de producción UPW-HPW, incorporan un cuarta etapa (Fig. 3.2), (Libman, 2008).

Todas las tecnologías utilizadas están en serie, de forma que la salida de una etapa constituye la entrada en la siguiente. Los aspectos relativos a las tecnologías básicas, el objetivo y el equipamiento utilizado en la producción de agua de alta pureza se resume en la Tabla 3.5. (Lee et al. 2016)

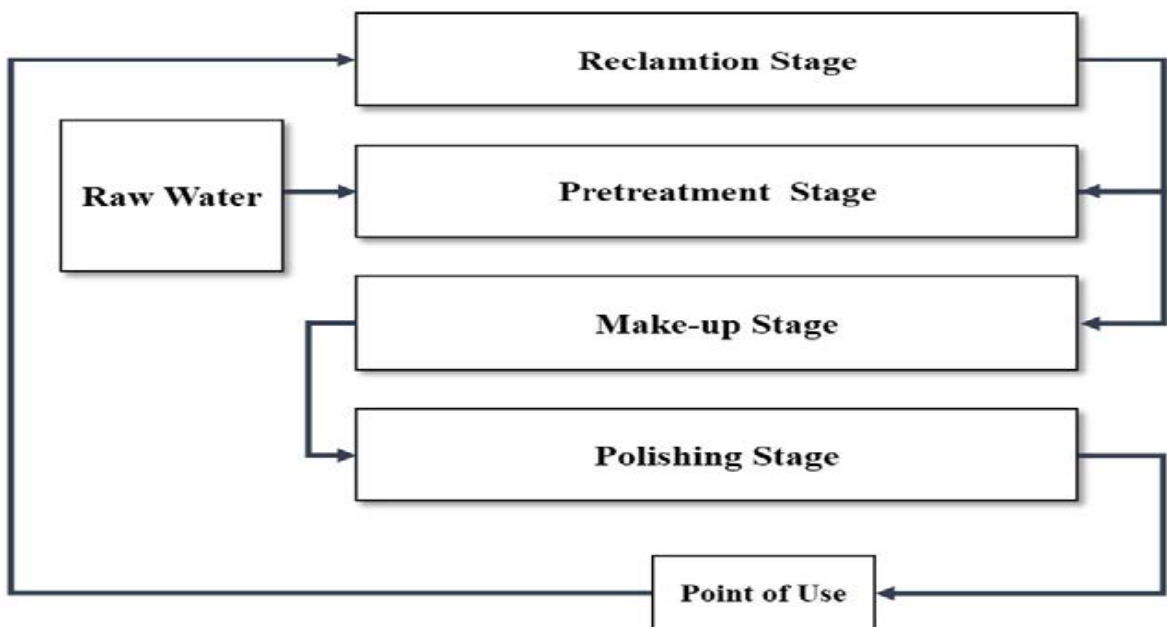


Fig.3.2. Proceso general para la producción de UPW. 1) Etapa del pretratamiento para eliminar los sólidos suspendidos. 2) Etapa de desmineralización. 3) Etapa de acondicionamiento final para alcanzar la calidad establecida en la norma de uso. 4) Etapa de recuperación de UPW utilizada después del punto de uso. Fuente: Lee et al. 2016.

Tabla 3.5. Tecnologías básicas utilizadas en la producción de agua de alta pureza UPW-HPW. Tomado de Lee et al, 2016.

| Basic technology | Purpose | Equipment |
|-------------------------|--|---|
| Solid-liquid separation | Removal of SS | Coagulation and filtration |
| | Pretreatment for membrane process | Coagulation and flotation |
| Membrane process | Removal of salts, organics, fine particles, bacteria and colloidal materials | Reverse Osmosis (RO) Ultrafiltration (UF) Microfiltration (MF) |
| Ion exchange adsorption | Removal of salts, organics and oxides Polishing of trace ions | Ion Exchanger (IX) Activated Carbon Filter (ACF) Electro-based Deionization Processes (EDI, EDR, CDI) |
| Oxidation and reduction | Removal of organics and bacteria | Ultraviolet (UV) Oxidation |
| Gas separation | Removal of dissolved gas (O ₂ , CO ₂) | Vacuum Degasifier Membrane Degasifier Catalytic Resin |

En los últimos 20 años, la ósmosis inversa RO ha reemplazado la desmineralización por intercambio iónico (IX) de doble capa (aniónica-catiónica) (DBIX), antes del acondicionamiento final (pulido) que habitualmente se hacía con intercambiadores iónicos de lecho mixto (MBIX) (Sing, 2015).

Los mayores costos operativos de los sistemas IX, combinados con menores costos de operación, hicieron posible que la ósmosis inversa (RO) fuera adoptada de manera definitiva en la producción de agua de alta pureza (UPW-HPW). El tratamiento con RO-IX es más rentable que el DBIX-MBIX, especialmente cuando los sólidos totales del agua de alimentación (TDS) es superior a 350 mg / L.

No existe una única tecnología que permita obtener el agua de alta pureza de manera simple, por lo que es necesario recurrir a sistema híbridos acoplados en serie. Estos sistemas incluyen la utilización de la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), intercambio iónico de lecho mixto (MBIX), acoplados a la

ósmosis inversa (RO) en etapas sucesivas, con diferentes configuraciones dependiendo de las aplicaciones finalistas del UPW. Para garantizar la pureza microbiológica, se utiliza el ozono o el tratamiento con radiación ultravioleta (UV). En los últimos años se ha incorporado la electrodesionización (EDI) que ha reemplazado con éxito a los clásicos intercambiadores de lecho mixto MBIX. La electrodesionización (EDI), combina electrodiálisis (ED) con intercambio iónico (IX), es decir, intercambio iónico moderado por electrodiálisis. Si bien la electrodiálisis (ED), se utiliza generalmente para reducir el nivel de salino desde 1.000 - 10.000 ppm, a unos pocos cientos de mg/L, la EDI se utiliza para purificar disoluciones que contienen entre 10-100 ppm hasta ≤ 1 ppm.

Los sistemas integrados RO+EDI, permiten disminuir sensiblemente los reactivos utilizados en los procesos, haciendo más sostenible la producción de HPW. (Dey, 2008; Wood, 2008). Con el sistema RO+EDI, se puede conseguir agua de alta pureza con una resistividad $\geq 18,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, utilizando como alimentación el permeado de la RO con una conductividad del orden de $1,0 \mu\text{S} / \text{cm}$.

Un resumen de las distintas etapas para obtener agua purificada de diferentes calidades, puede verse en la Fig. 3.3, (Wasserlab, 2016).

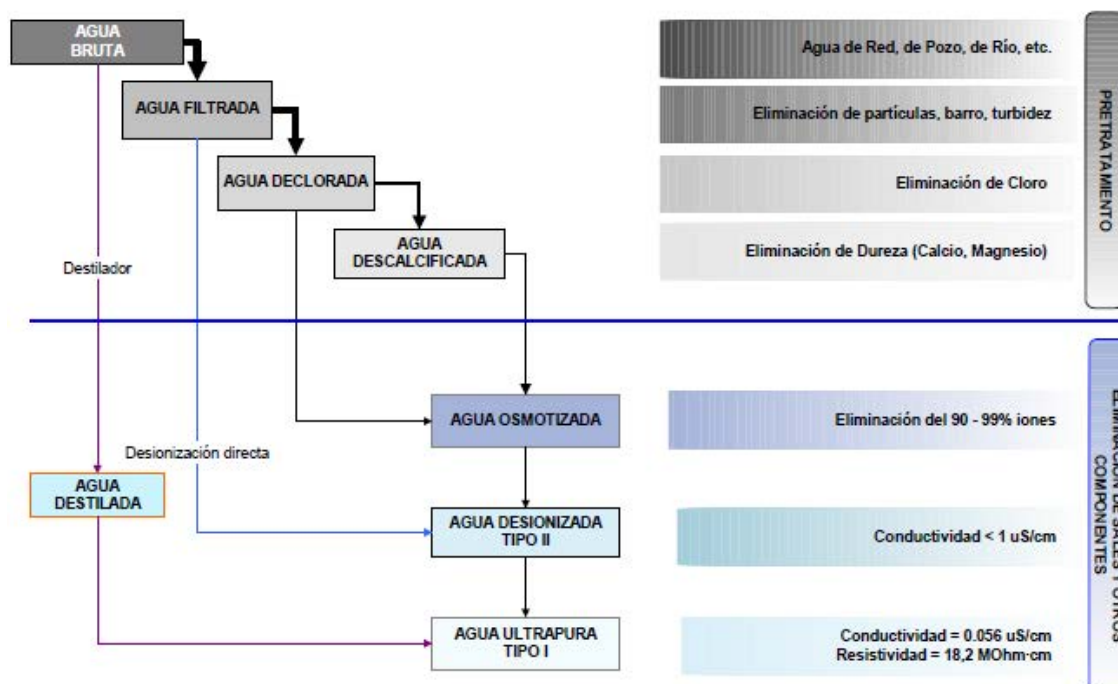


Fig. 3.3. Etapas en la purificación del agua. Fuente: Wasserlab, 2016.

El *Agua bruta* es la que se utiliza como fuente de alimentación del proceso.

El *Agua Filtrada*, se obtiene después de la eliminación de las partículas en suspensión, utilizando filtros convencionales (arena), o bien membranas con tamaño de poro del orden de las micras, como por ejemplo la microfiltración (MF). Con este proceso no se elimina la materia orgánica disuelta ni las sales.

El *Agua Declorada*, se obtiene generalmente a través de un proceso de adsorción utilizando diferentes agentes, siendo el carbón activo uno de los más empleados. Durante este proceso también se elimina parte de la materia orgánica disuelta.

El *Agua Descalcificada* se consigue utilizando descalcificadores que eliminan la dureza causada principalmente por los iones calcio y magnesio. Para ello se emplean resinas de intercambio iónico (IX).

El *Agua Osmotizada*: se consigue utilizando la osmosis inversa (RO/OI), que elimina prácticamente todo el contenido salino.

El *Agua Destilada* se consigue mediante destilación, la cual elimina tanto sólidos en suspensión, como materia orgánica no volátil y el contenido en sales. La conductividad final del agua obtenida suele ser menor de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

El *Agua Desionizada* se puede obtener por desionización directa, o bien en la etapa posterior al agua osmotizada, dependiendo de la calidad de agua de alta pureza que se desea obtener. Este proceso elimina sales empleando diferentes tecnologías tales como, el intercambio iónico (IX/IE), intercambio iónico de doble capa (aniónica-catiónica) (DBIX), intercambiadores iónicos de lecho mixto (MBIX), la electrodiálisis (ED), la electrodiálisis reversible (EDR), la electrodesionización (EDI), la electrodesionización continua (CEDI), así como nuevas tecnología emergentes como la desionización capacitiva (CDI- capacitive deionization) (Lee and Choi, 2013), o la electrodesionización sin membrana (MFEDI-membrane-free electrodeionization) (Su et al., 2016).

El *Agua purificada Tipo II*, debe tener una conductividad $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ y se obtiene con intercambio iónico en sus distintas modalidades indicadas anteriormente o también mediante ósmosis inversa (RO/OI).

El *Agua Ultrapura, Tipo I*, es la que tiene el mayor grado de pureza, acercándose al límite teórico de conductividad de 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Se consigue acoplando diversas tecnologías en la etapa final de acondicionamiento (pulido final), como por ejemplo RO+EDI (ósmosis inversa + electrodesionización).

3.2.3 Obtención de agua ultrapura para diferentes industrias

El agua de una pureza determinada, puede satisfacer las necesidades específicas de un cierto proceso industrial, o permitir fabricación de un determinado producto cuando se usa como reactivo. Por este motivo, el campo de aplicación industrial es muy amplio que va desde la fabricación de bebidas; agua para la industria del automóvil (baterías, anticongelantes, etc); también se utiliza en la industria de acabado de metales, para la limpieza de la superficie de metal antes de la operación de recubrimiento electrolítico; agua desionizada para usos domésticos (planchas de vapor); agua para laboratorios de análisis que precisan calidades muy diversas en función de las técnicas analíticas utilizadas (espectroscopia visible-UV, espectrometría de absorción atómica, cromatografía líquida (HPLC), etc); industria farmacéutica (agua purificada para cosméticos, enjuagues bucales, agua para inyección, etc); agua desionizada para calderas de presión media ; agua de alta pureza para calderas de alta presión; agua ultra pura para la industria electrónica, entre otras.

Por su interés económico y teniendo en cuenta el consumo finalista del agua de alta pureza, se describen a continuación de forma resumida, la producción de UPW-HPW en relación con las dos industrias más importantes, como son, la producción de energía y la fabricación de circuitos integrados. La producción de agua de calidad farmacéutica será comentada posteriormente en un apartado específico.

3.2.3.1 Producción de agua de alta pureza destinada a calderas de vapor para la generación de electricidad

3.2.3.1.1 La Producción de electricidad

Las centrales eléctricas utilizan agua de alta pureza en las calderas de alta presión, para producir vapor con el objeto de impulsar las turbinas y generar electricidad. En las centrales termoeléctricas se genera vapor a presiones entre 40-200 bar y la eficiencia en la producción de energía aumenta con la temperatura y la presión. La generación de electricidad se realiza en centrales de diferentes características, en función del tipo de combustible utilizado en la producción de

vapor: Centrales térmicas (carbón, gas, fuel), centrales nucleares, etc.. Un esquema de generación de energía eléctrica en una central térmica convencional puede verse en las Fig. 3.4; 3.5 ; 3.6 y 3.7.

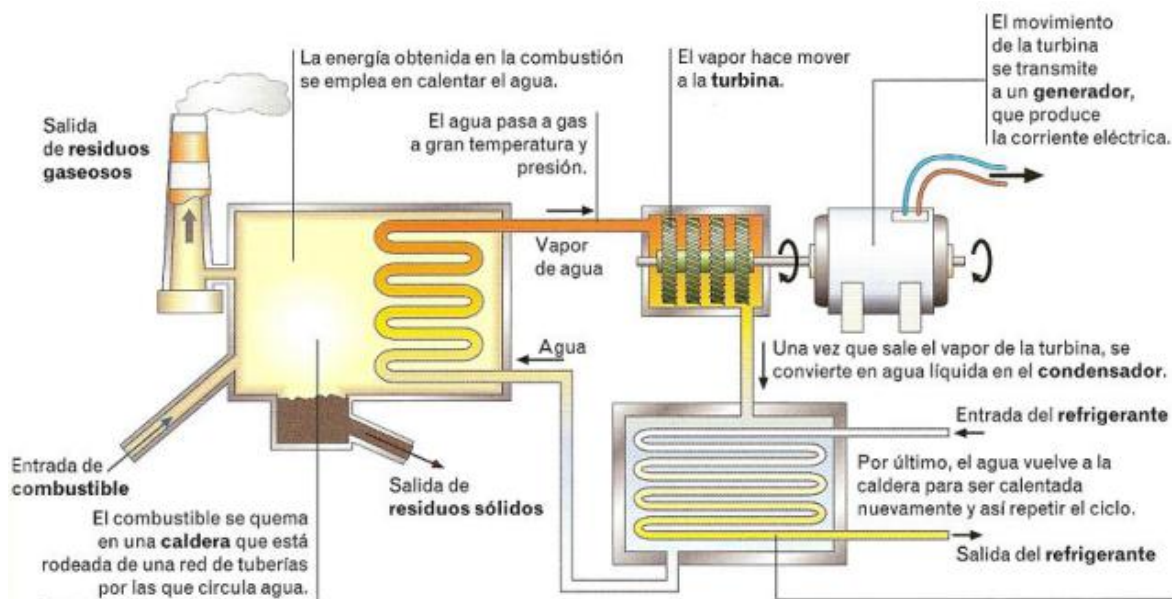
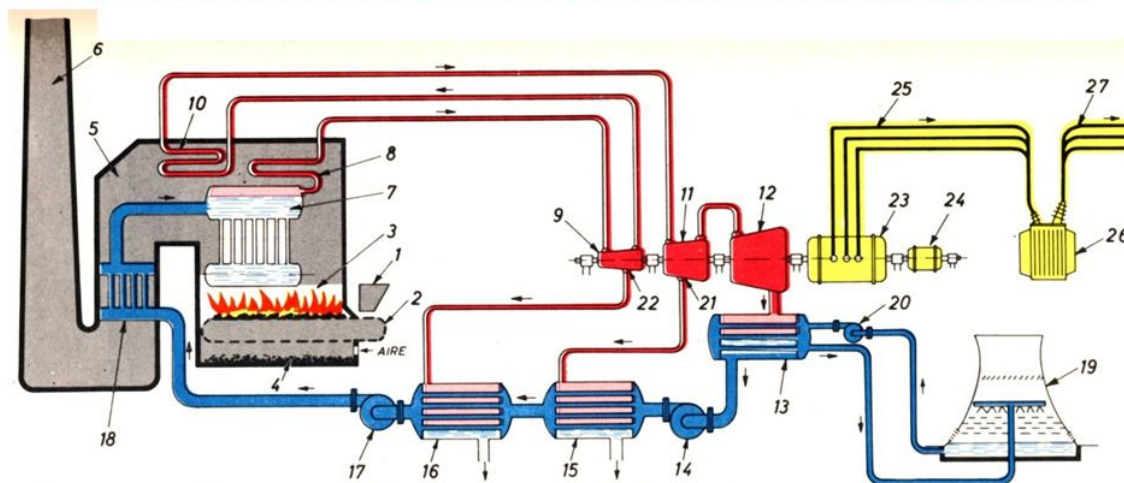


Fig. 3.4. Esquema de la producción de electricidad en una central térmica, mediante turbina de vapor.

REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UNA CENTRAL TÉRMICA DE VAPOR



Representación esquemática de una central térmica de vapor:

- 1- Cargador de carbón. 2- Rejilla, 3- Hogar. 4- Cenicero. 5- Conducto de humos. 6- Chimenea.
- 7- Caldera. 8- Sobrecalentador. 9- Turbina de alta presión. 10- Recalentador. 11- Turbina de media presión. 12- Turbina de baja presión. 13- Condensador 14- Bomba de extracción del condensador. 15-16- Precalentadores del agua de alimentación. 17- Bomba de alimentación de la caldera. 18- Economizador del agua de alimentación. 19- Torres de refrigeración.
- 20- Bomba de circulación del agua de refrigeración. 21-22- Extracciones de vapor para los circuitos primarios de los precalentadores del agua de alimentación. 23- Turbogenerador. 24- Excitatriz del turbogenerador. 25- Circuito de energía eléctrica a media tensión. 26- Transformador elevador. 27- Circuito de energía eléctrica a alta tensión.

42

Fig.3.5. Producción de electricidad en una central térmica. Fuente: Aranda Sierra, J.R. y Rodríguez Pozueta, M.A. (<http://slideplayer.es/slide/10799152/>)(2016).

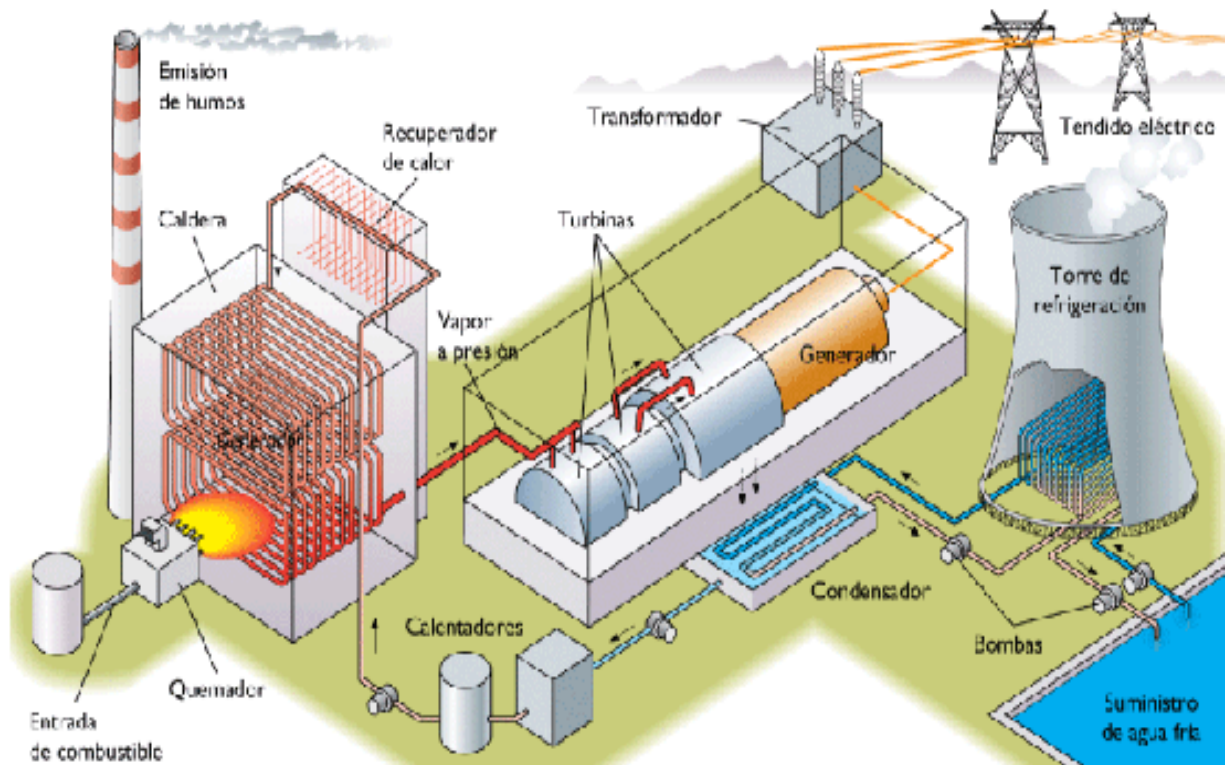


Fig. 3.6. Central Termoeléctrica Clásica con turbina de vapor

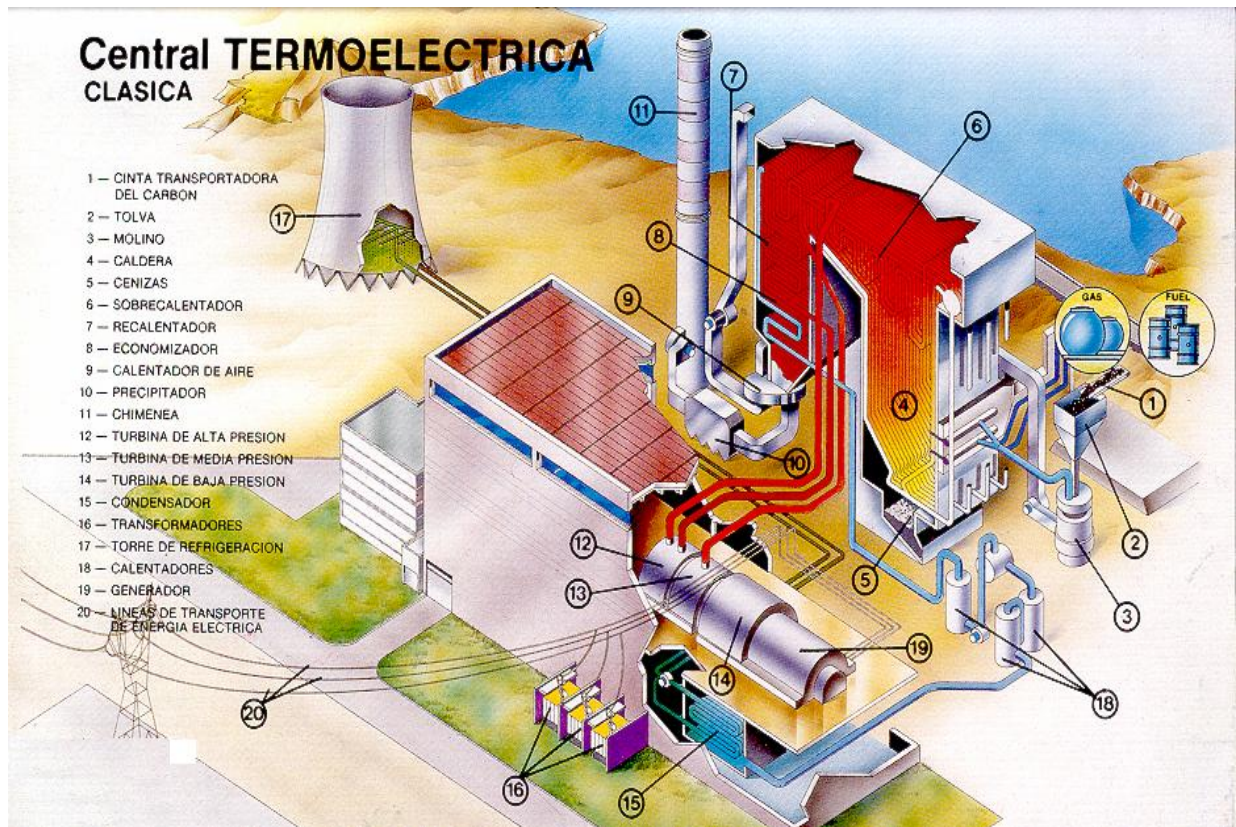
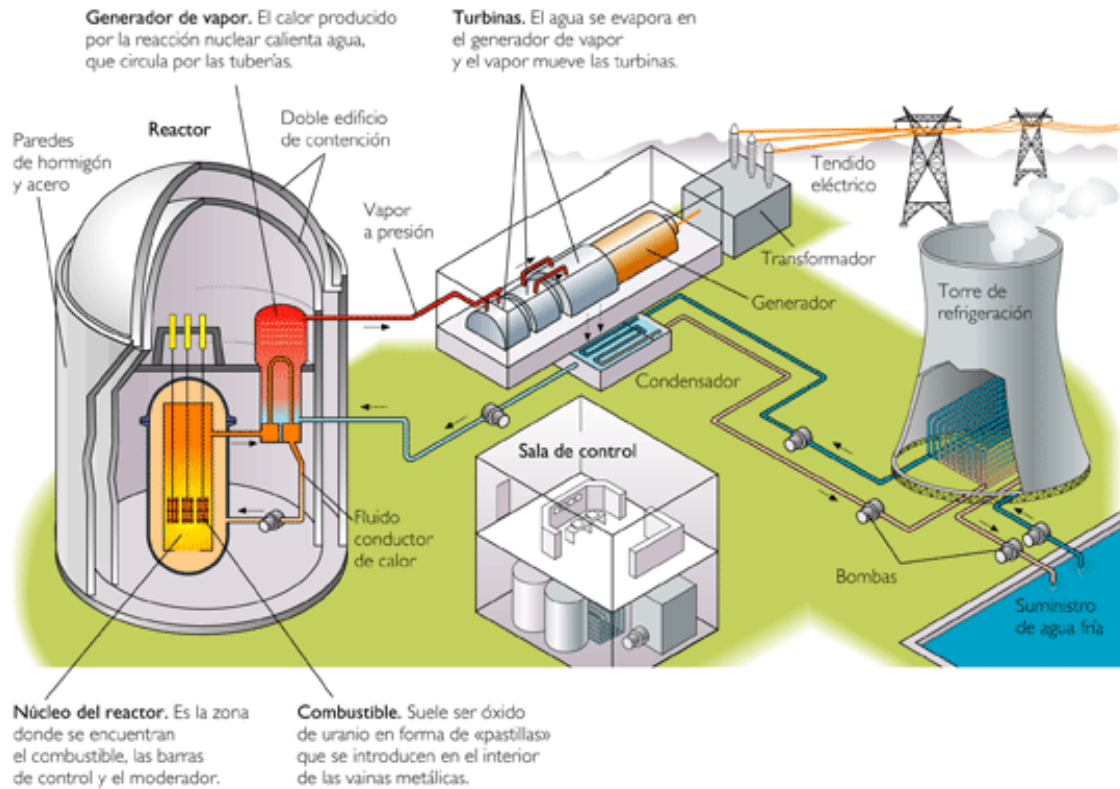
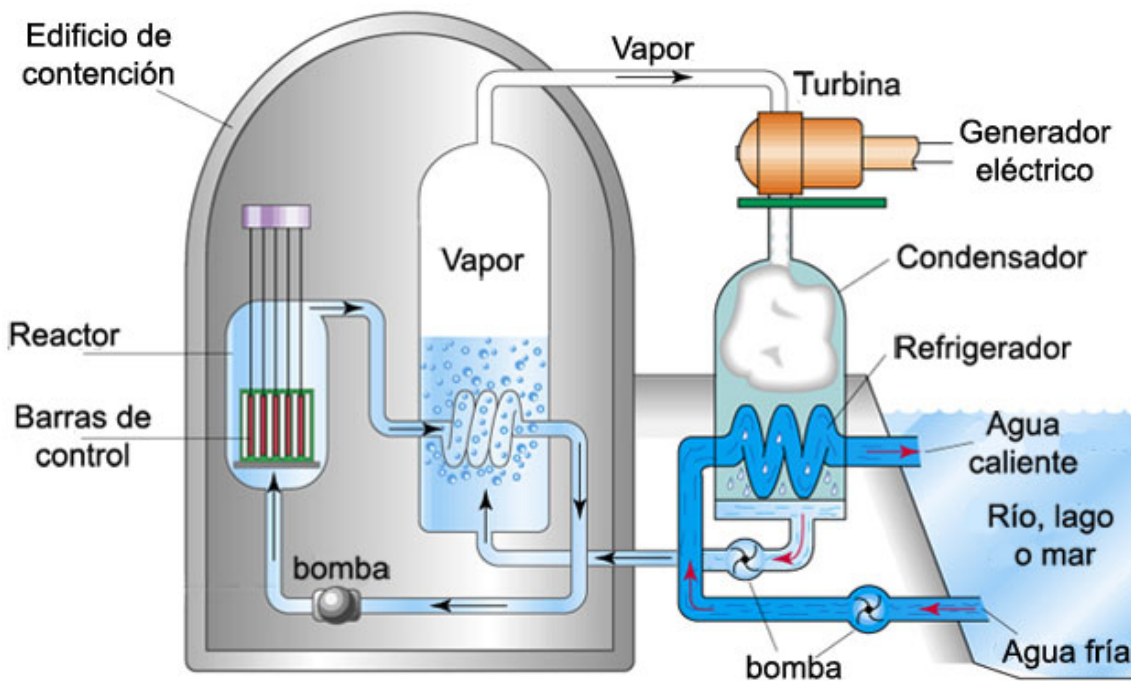


Fig.3.7. Central Termoeléctrica Clásica con turbina de vapor usando como combustible fuel o gas. Fuente: Aranda Sierra, J.R. y Rodríguez Pozueta, M.A. (<http://slideplayer.es/slide/10799152/>) (2016).

La producción de energía a eléctrica en una central nuclear, utilizando turbinas de vapor puede verse en las Fig. 3.8 (a y b) y la Fig.3.9.



(a)



(b)

Fig.3.8 (a,b). Reactores de Agua ligera para la producción de electricidad mediante turbina de vapor. <https://energia-nuclear.net/como funciona la energia nuclear.html> (2016).

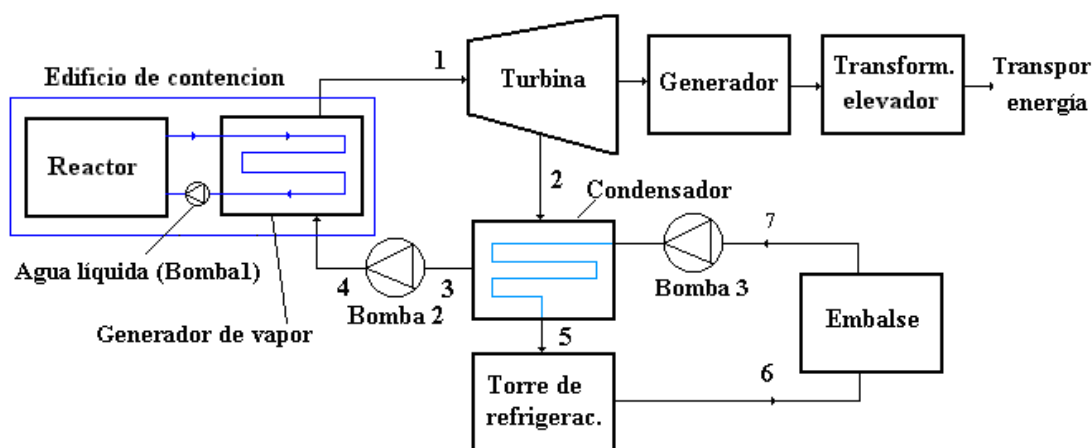


Fig.3.9. Esquema de la producción de energía eléctrica en una central nuclear, mediante turbina de vapor.

En todos los casos descritos anteriormente, la producción de energía eléctrica mediante turbina de vapor es similar, cambiando únicamente el tipo de combustible empleado en la producción de vapor. Se capta agua de una fuente externa, que posteriormente se convierte en agua de alta pureza con la tecnología apropiada. La energía calorífica generada en la central se utiliza en la producción de vapor de agua, que a su vez es impulsado a gran presión hacia la turbina de vapor. La energía calorífica se convierte, a su vez, en energía mecánica mediante turbinas y ésta en energía eléctrica mediante alternadores.

El uso de agua de alta pureza es imprescindible para prevenir la corrosión y los depósitos salinos en las partes internas de la turbina. El vapor de agua producido en la caldera es conducido a alta presión y con alta velocidad a través de unos tubos, llamado *toberas*, hasta la turbina; al llegar a la turbina golpea los *álabes* (*paletas*) y hace girar la turbina y su eje. El eje de la turbina se llama *rotor*. La caldera propiamente dicha no forma parte de la turbina, es un elemento externo a la turbina. A una fila de álabes se le llama *carrete*. La turbina está formada por varios carretes y cada carrete tiene varios álabes. Posteriormente, el giro del eje de la turbina se une solidariamente al eje de una dinamo, el cual con su movimiento producirá finalmente electricidad.

Una vez que el vapor sale de la turbina ha perdido su fuerza y parte de su energía, saliendo a una presión y temperatura mucho más baja, normalmente muy próximo a la saturación (casi agua). El vapor saliente se aprovecha condensándolo y se vuelve a llevar a la caldera, para posteriormente volver a

calentarlo y utilizarlo de nuevo en el circuito. El sistema funciona como un circuito cerrado de vapor-líquido. De esta forma aprovechamos el calor y la presión residual del vapor a la salida de la turbina. Un esquema de una turbina de vapor de alta presión y su funcionamiento puede verse en las Fig.3.10 y 3.11 y una turbina industrial se muestra en la Fig. 3.12.

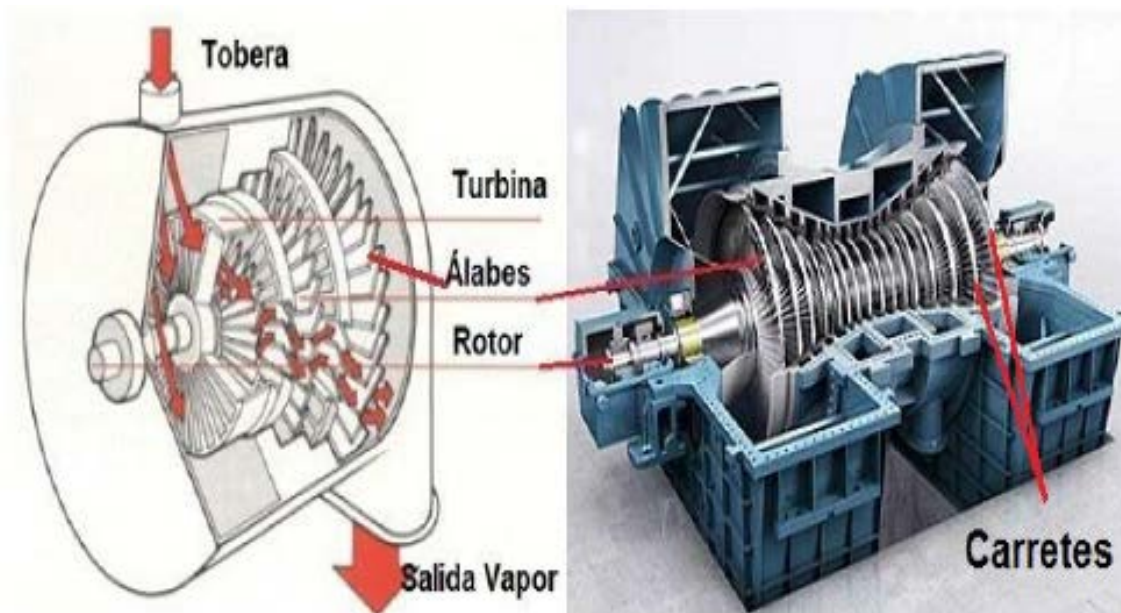


Fig.3.10. Esquema de una turbina de vapor de alta presión. Fuente: <http://www.areatecnologia.com/mecanismos/turbina-de-vapor.html> (2016).

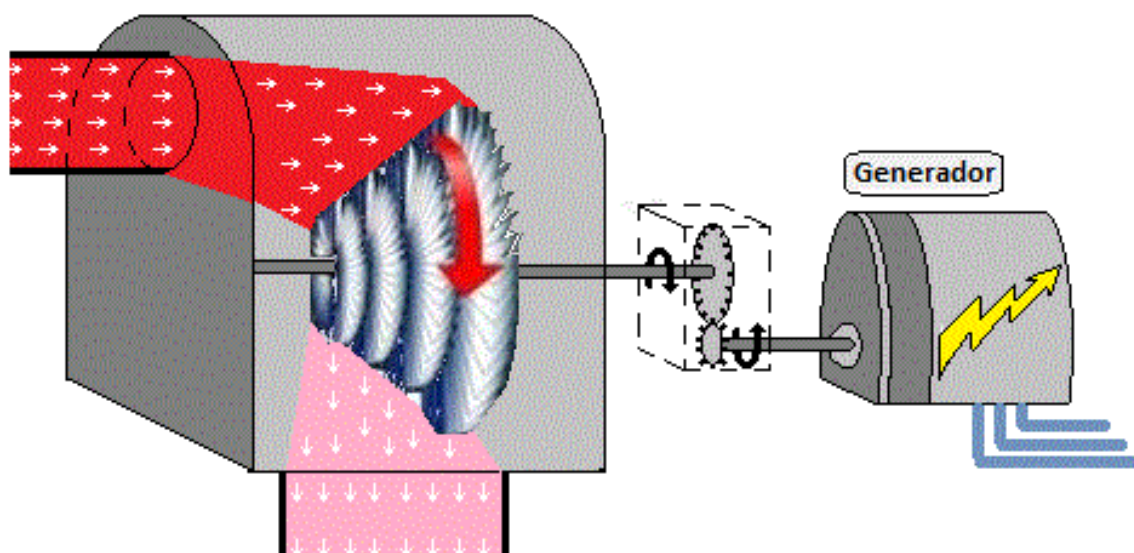


Fig.3.11. Turbina de vapor de alta presión acoplado a la dinamo para la producción de electricidad. Fuente: <https://instrumentacionhoy.blogspot.com.es/2014/12/disenio-de-una-planta-de-energia-equipos.html> (2015).



Fig.3.12. Turbina industrial de vapor de grandes dimensiones.
Fuente: <http://www.xiderex.com.mx> (2015).

Más del 70 % de la energía eléctrica generada en el mundo se produce diariamente con turbinas de vapor. Los tamaños son muy variables pudiendo llegar hasta los 2.000.000 de HP (1.500.000 kW).

La producción global de energía estará dominada por la producción de electricidad a partir del carbón, el gas natural y la energía nuclear, siendo de momento el carbón la fuente más importante. Como la producción de energía eléctrica de origen térmico, genera un consumo intensivo de agua y de acuerdo con las estimaciones de un incremento de la demanda de un 70%, esto va a tener como consecuencia que las necesidades de agua dulce (agua azul) sufrirán un incremento del orden del 20% en el año 2035 (WWAP, 2015). Como ejemplo, es interesante considerar la producción de electricidad en USA, donde el consumo de agua se utiliza mayoritariamente en los sistemas de refrigeración de las centrales térmicas. Según el informe del USGS (Kennny et al. U.S. Geological Survey 2005) el uso en el sector termoeléctrico llegó al 49 % del total del agua utilizada para todos los fines. Con el objeto de mitigar este grave inconveniente, es preciso fomentar la cultura del reciclado y la reutilización de las corrientes de agua generadas en el proceso.

3.2.3.1.2. Importancia del control de calidad del agua en la producción de energía eléctrica mediante turbinas de vapor.

Por sus características el agua de alta pureza debe cumplir unas exigencias de calidad muy estrictas para evitar problemas de funcionamiento en la turbina. La *American Society of Mechanical Engineers (ASME)*, publica a nivel internacional datos relativos a las características que debe tener tanto el agua de suministro a las calderas, como el vapor que alimenta las turbinas en función de sus características. Tiene un comité específico “*Research Committee on Water & Steam in thermal Systems*”

https://community.asme.org/research_committee_water_steam_thermal_systems/w/wiki/5619.subcommittee-on-water-technology.aspx

y publica documentos técnicos sobre el tema: “*ASME Consensus Documents on Feedwater, Boiler Water, Steam, and Lay-up of Boiler Systems*”

<https://www.asme.org/products/books/consensus-documents-feedwater-boiler-water-steam>.

Por ejemplo, las características que debe cumplir el agua de alimentación a las calderas de alta presión que operen entre 1000-2000 psig, se recogen en la Tabla 3.6, (Cohen , ASME, 1989).

Tabla 3.6. Características de agua de alimentación a calderas. Adaptada a partir de (ASME)*

| P(psig) | Fe (mg/L) | Cu (mg/L) | Dureza Total (mg/L) | SiO ₂ (mg/L) | Alcalinidad total(mg/L) | Conductividad μS/cm) |
|-----------|-----------|-----------|---------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1001-1500 | 0,010 | 0,010 | 0,0 | 2 | 0+++ | 150 |
| 1501-2000 | 0,010 | 0,010 | 0,0 | 1+ | 0++++ | 100 |

*ASME Research Comité on Water Termal Power System.

+++ Cero en los casos de sodio libre o alcalinidad del hidróxido potásico.

Los principales parámetros involucrados en el tratamiento del agua de alimentación de una caldera, así como sus implicaciones, son los siguientes (Oelker, 2016).

- **Conductividad.** La conductividad del agua permite controlar de manera muy eficaz la cantidad de sales (iones) disueltas en el agua.

- **Dióxido de carbono.** Favorece la corrosión al igual que el oxígeno. La corrosión en las líneas de retorno de condensado generalmente es causada por el CO₂, que al disolverse en el agua genera ácido carbónico.
- **Alcalinidad.** Representa la cantidad de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos y silicatos o fosfatos en el agua. La alcalinidad del agua de alimentación es importante, ya que, representa una fuente potencial de depósitos.
- **pH.** Su control es esencial para prevenir la corrosión (bajos pH) y los depósitos (pH alto).
- **Dureza.** Esta representada fundamentalmente por los iones Ca y Mg. Su presencia favorece la formación de depósitos y afecta a la transferencia de calor.
- **Oxígeno.** El oxígeno presente en el agua favorece la corrosión de los componentes metálicos de una caldera y sus efectos aumentan con la presión y la temperatura.
- **Hierro y cobre.** Originan depósitos que afectan a la transferencia de calor.
- **Sílice.** La sílice presente en el agua de alimentación puede formar incrustaciones duras (silicatos) o de muy baja conductividad térmica (silicatos de calcio y magnesio).
- **Fosfato.** El fosfato se utiliza para controlar el pH y dar protección contra la dureza.
- **Sólidos disueltos (TDS).** Los sólidos disueltos la cantidad de sólidos disueltos en el agua. De forma global se detectan por la medida de la conductividad.
- **Secuestrantes de oxígeno.** Los secuestrantes de oxígeno corresponden a productos químicos (sulfitos, hidrazina, hidroquinona, etc.) utilizados para eliminar el oxígeno residual del agua.

La complejidad del tratamiento del agua en una central térmica para la producción de energía eléctrica es muy elevada. Las aportaciones en este campo por la industria japonesa son relevantes, como las realizadas por varios grupos de trabajo de la firma *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. (MHI)*, <https://www.mhi.com/company/aboutmhi/> , tanto en lo que se refiere al control de

calidad del agua (Tsubakizaki, et al. 2013), como a la simulación de su calidad (Nishi, et al. 2014).

Una representación general del sistema de agua / vapor utilizado en centrales térmicas, se muestra en la Fig. 3.13 (a) y otro sistema simplificado se observa en la Fig.3.13(b). En el sistema general, el circuito principal está integrado por el agua que circula como condensado, seguido por el agua de alimentación de la caldera, el agua de la caldera (en la caldera) y el vapor (en la turbina), y finalmente regresa como condensado. Cuando la calidad del agua se altera, sus efectos se dejan sentir aguas abajo afectando al conjunto de sistemas de calderas / turbinas, causando serios problemas en el futuro. Los otros sistemas relacionados con el suministro de agua, se representan encerrados en rectángulos con líneas discontinuas y son los siguientes:

- (1) Sistema de tratamiento de aguas residuales para el suministro de agua altamente purificada obtenida después del tratamiento de aguas brutas tales como agua industrial.
- (2) Sistemas de dosificación química y de calidad de agua (NH_3 e hidracina- N_2H_4) con el objeto de vigilar y ajustar la calidad del agua para la prevención de la corrosión. El amoníaco (NH_3), es el agente acondicionador más común en el ciclo vapor / agua, ya debido a su volatilidad y disociación relativamente débil, proporciona sólo una alcalinización moderada contrarrestando las impurezas aniónicas de la turbina. La hidracina ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), se usa en muchos ciclos de vapor / agua donde se requiere un ambiente reductor, eliminando así el oxígeno residual del agua. Se descompone rápidamente a temperaturas superiores a 400°C y, por lo tanto, la hidrazina está presente en el vapor sólo en plantas con temperaturas de vapor más bajas o cuando se inyecta directamente en el vapor.
- (3) Sistema de tratamiento de condensado para purificar el agua circulante en una planta.
- (4) Sistema de tratamiento de aguas residuales generadas en la planta, con el objeto de reciclar parte de las mismas y poder así reutilizar algunas corrientes incorporándolas de nuevo al circuito (paso1). Este aspecto cada día tiene mayor importancia, debido al problema mundial de la escasez del agua, permitiendo así que la generación de electricidad sea un proceso más sostenible, rompiendo así

el “dilema del binomio Agua / Energía”, comentado ampliamente en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral.

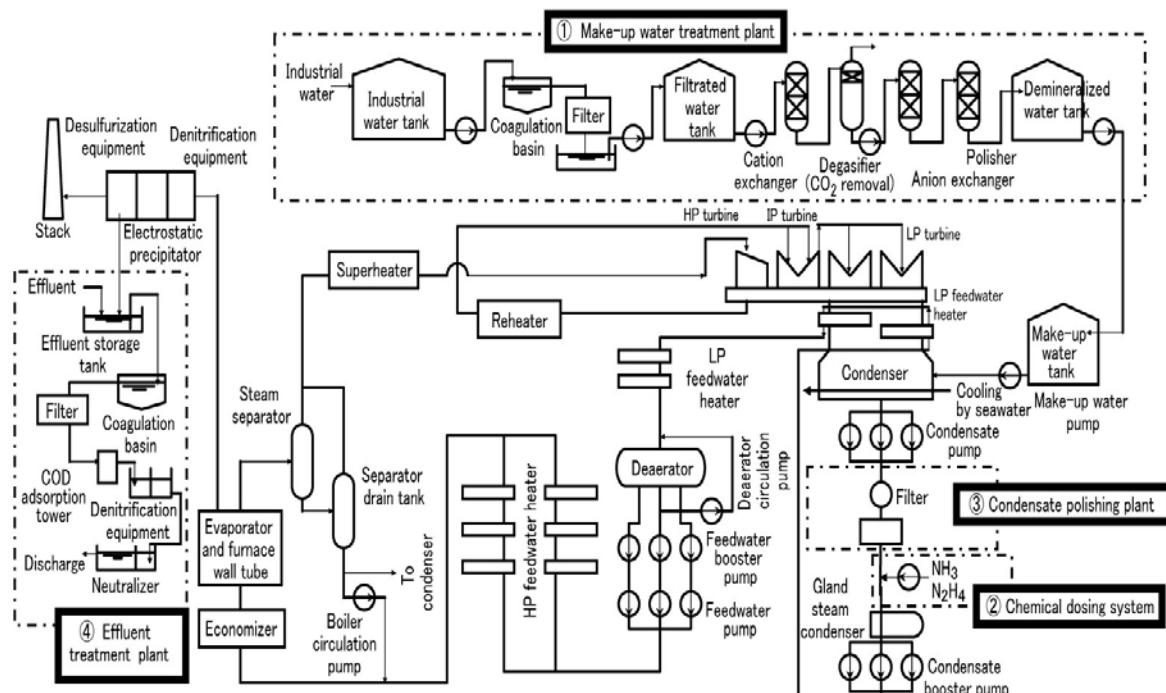


Fig.3.13(a). Sistema general de circuitos de agua en centrales térmicas (Tsubakizaki, et al. 2013).

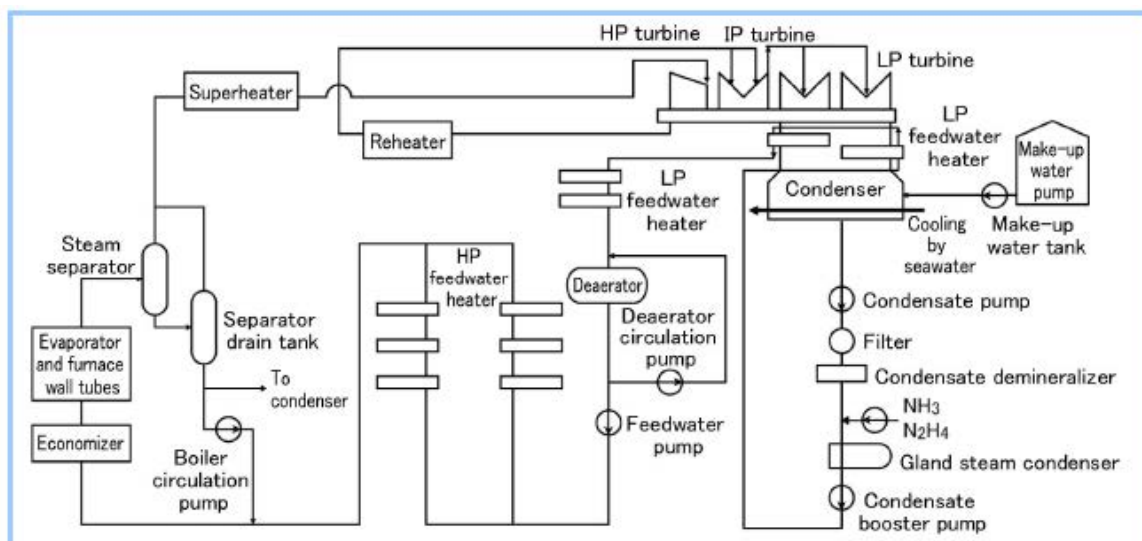


Fig.3.13(b). Sistema simplificado del circuito principal del agua en centrales térmicas (Nishi, et al. 2014).

Un problema que aparece con frecuencia en los circuitos del agua, está originado por las fugas que tienen lugar en los tubos generadores de vapor en la caldera. Algunos de estos problemas inducidos por el agua y su localización se muestran en la Fig.3.14. Así vemos descensos en la presión en la caldera de vapor; aumento de la corrosión acelerada por el caudal (FAC); corrosión debida a las impurezas como las resinas de intercambio iónico y productos químicos (por

ejemplo, ácido clorhídrico) del desmineralizador; aparición de incrustaciones; decrecimiento de la eficiencia en la turbina de vapor; ataques del amoníaco en los tubos de enfriamiento en el condensador, etc. Por estos motivos el control de la calidad del agua es cada vez más importante.

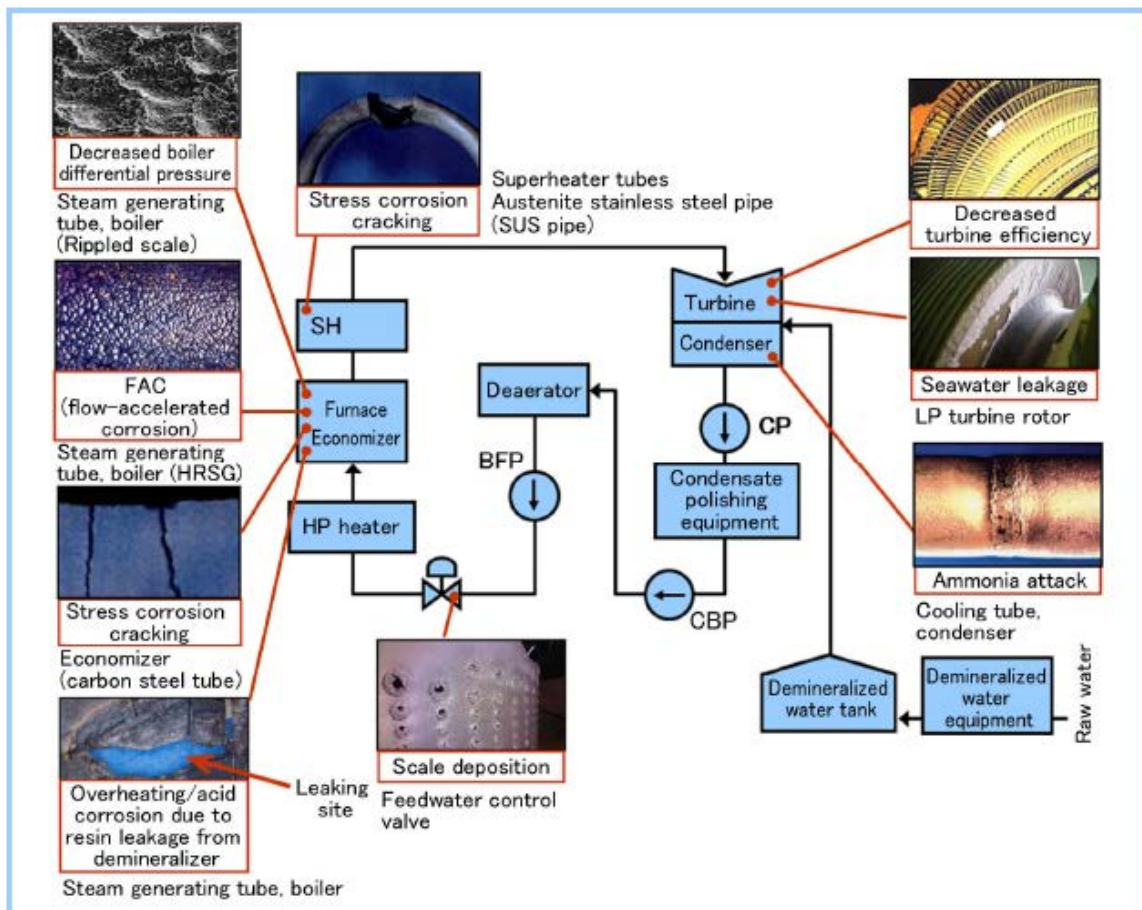


Fig.3.14.. Problemas inducidos por el agua y su localización (Nishi, et al. 2014).

La evolución histórica de los tratamientos del agua en las centrales térmicas productoras de energía eléctrica desde la década de los años 50's. hasta finales del s. XX puede verse en la Fig.3.15 (Tsubakizaki, et al. 2013). La presión de entrada del vapor a la turbina ha evolucionado en este período desde aproximadamente 60 bar a 250 bar y la potencia instalada ha pasado de 35 MW en el año 1955 a más de 1000 MW a partir del año 1975. En la década de los años 60's, se adoptaron dos mejoras significativas. Por una parte se incorporó el tratamiento con volátiles a base de amoníaco e hidracina ($\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_4$) (all-volatile treatment - AVT), los cuales desaparecen a elevadas temperaturas, proceso desarrollado en Europa, y a partir de esa fecha se estableció de forma generalizada. A mediados de 1965, se introdujo un tratamiento con bajo

contenido de fosfato (pH bajo) para evitar incrustaciones en la superficie interna de los tubos generadores de vapor. Con estas medidas, se vieron minimizados en gran medida los problemas de corrosión e incrustaciones.

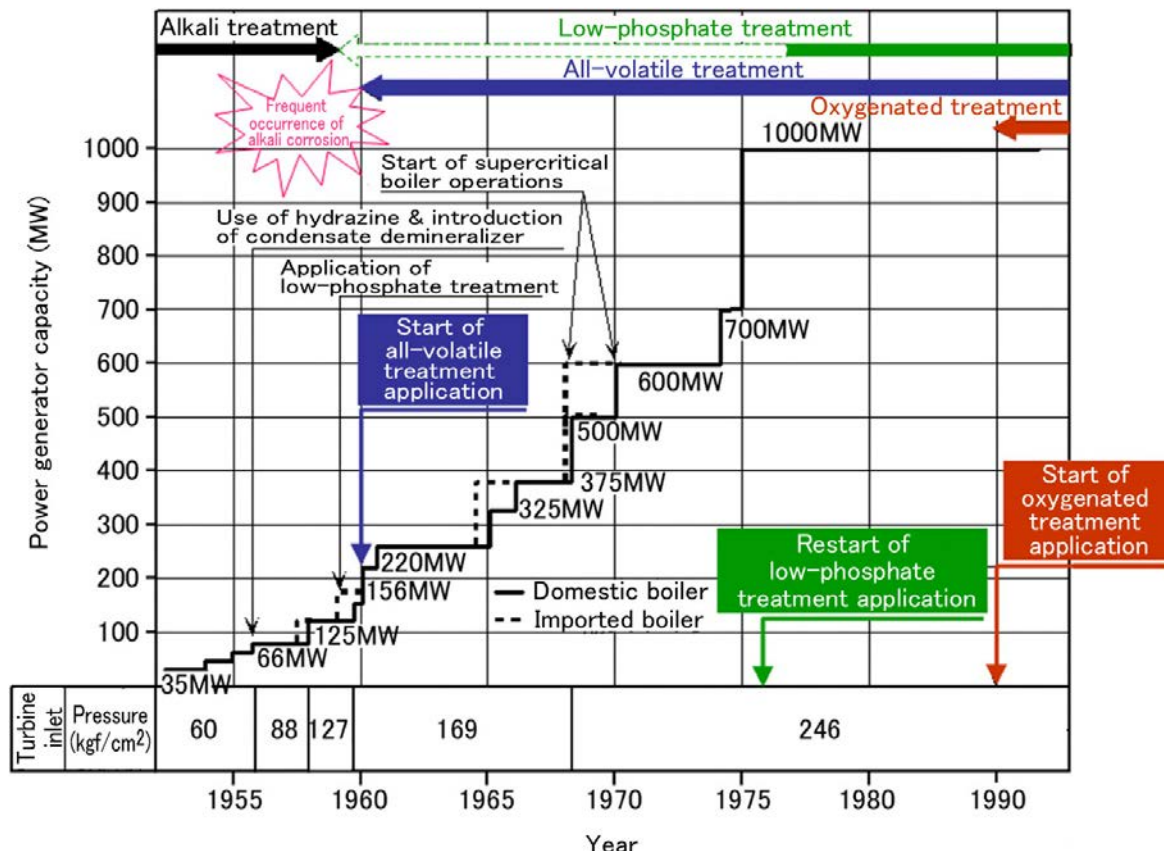


Fig.3.15. Evolución histórica de los tratamientos del agua en centrales térmicas (Tsubakizaki, et al. 2013).

Los retos y la experiencia acumulada a lo largo de los años han permitido mejorar los tratamientos del agua y poder obtener así vapor de mejor calidad.

En cuanto al vapor, este debe cumplir también unos requisitos muy rigurosos, para evitar daños en los componentes de la turbina de alta presión. Los efectos que producen los diferentes parámetros, son similares a los indicados anteriormente para la caldera.

Para un estudio muy detallado de los mismos, sus límites críticos, así como de otros aspectos de interés relativos al suministro de vapor a alta presión, puede consultarse la obra de Dooley and Petrova (IAPWS 2013), documento técnico de

trabajo de la *Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS)* at its meeting in London, UK, 1–6 September 2013.

A continuación se recogen las características del vapor a la entrada de la turbina y que cubren todas las partes aguas abajo de las turbinas (Tablas 3.7 y 3.8).

Tabla 3.7. Pureza de vapor para turbinas con vapor sobrecalentado, aplicable al vapor a temperaturas por debajo de 600 ° C. Fuente: IAPWS, 2013.

| Parameter | Unit | Normal / Target Values |
|--|-------|------------------------|
| Conductivity after cation exchange @ 25 °C | µS/cm | < 0.20 |
| Sodium as Na | µg/kg | < 2 |
| Silica as SiO ₂ | µg/kg | <10 |

Tabla 3.8. Pureza de vapor para turbinas con vapor saturado sin sobrecalentamiento. Fuente: IAPWS, 2013.

| Parameter | Unit | Normal / Target Values |
|--|-------|------------------------|
| Conductivity after cation exchange @ 25 °C | µS/cm | < 0.30 |

Los valores normales o objetivos recogidos en las Tabla 3.7 y Tabla 3.8 representan la experiencia acumulada del Grupo de Trabajo de Química del Ciclo de Potencia (PCC) de la IAPWS (*IAPWS Power Cycle Chemistry (PCC) Working Group*), con representación de 17 países. Los valores anteriores representan el estado actual del conocimiento y la investigación en todo el mundo para evitar los mecanismos de daño en las turbinas de vapor de alta presión y garantizan el funcionamiento fiable de las plantas a largo plazo.

3.2.3.1.3 Tecnologías utilizadas en la obtención de agua de alta pureza

Un esquema típico del proceso de producción de agua ultrapura (UPW-HPW) para generadores de vapor en calderas, se representa en la Fig.3.16 (Sing, 2015)

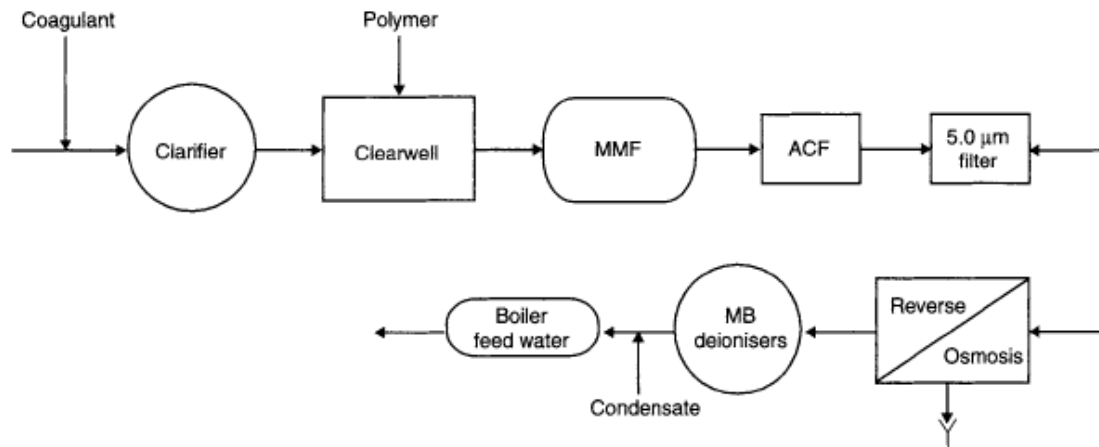


Fig.3.16. Diagrama de flujo de un proceso híbrido de membranas, para el tratamiento del agua para calderas (Sing, 2015).

Inicialmente se realiza un acondicionamiento del agua de partida mediante coagulación, clarificación y desinfección (cloración). Posteriormente se hace un filtrado convencional mediante filtros multicapa (MMF- Multimedia Filter). Es un sistema que utiliza dos o más tipos de medios de filtración que pueden variar en términos de composición, tamaño y densidad. Los MMF están configurados con materiales de densidad variable colocados en serie de menor a mayor densidad, lo que proporciona una gran estabilidad al conjunto en las etapas de filtrado y retrolavado posterior en contracorriente para la limpieza del filtro. Un ejemplo de filtro MMF comercial se puede ver en las Fig.3.17(a,b).

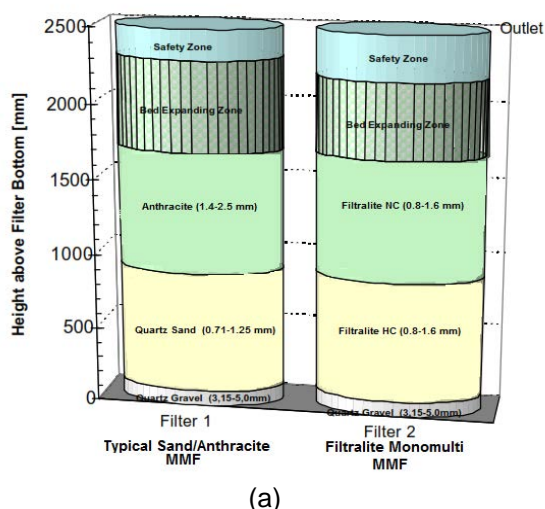


Fig.3.17. Esquema (a) y equipo comercial de un filtro multicapa (MMF) (b).

Fuente (a): <http://www.sapphire-water.ca/wp-content/uploads/2015/12/Typical-MMF.png>

Fuente (b): <http://www.organoasia.com/main/our-services/ultra-pure-and-demineralized-water-treatment-system/filtration/>

A continuación se procede a la decloración y a la eliminación de compuestos orgánicos, utilizando para ello generalmente un filtro de carbón activado (ACF-

Activated Carbon Filter), el cual a través de un proceso de adsorción, fija cloro y materia orgánica (Fig.3.18).



Fig.3.18. Equipos comerciales de carbón activo.

Fuente: <http://www.organoasia.com/main/our-services/ultra-pure-and-demineralized-water-treatment-system/filtration/>

Posteriormente, como pretratamiento y medida de seguridad antes de la ósmosis inversa, se utiliza un proceso de microfiltración (MF) con tamaño de poro menor de 5 micras. El acondicionamiento final se hace con un equipo de ósmosis inversa que eliminará gran parte del contenido mineral (98-99%). Esta etapa puede conformarse en uno o dos pasos, dependiendo de la calidad de agua ultrapura (UPW) requerida.

Como etapa finalista del acondicionamiento del agua ultrapura (pulido final), se utilizan intercambiadores iónicos de lecho mixto (MBIX), para eliminar contaminantes como el sodio, dependiendo del nivel de pureza requerido.

Con el objeto de optimizar la operación, en la etapa previa de la alimentación de la caldera, se inyecta el condensado de vapor procedente de la turbina, para compensar así pérdidas debidas a la evaporación, purgas o fugas del sistema.

3.2.3.1.4 Aplicaciones industriales

Un ejemplo de un caso de estudio relativo a la producción de agua de alta pureza para la producción de electricidad en planta de ciclo combinado de 550 MW en New Jersey (EE.UU.), se muestra en la Fig.3.19, (Sing, 2016).

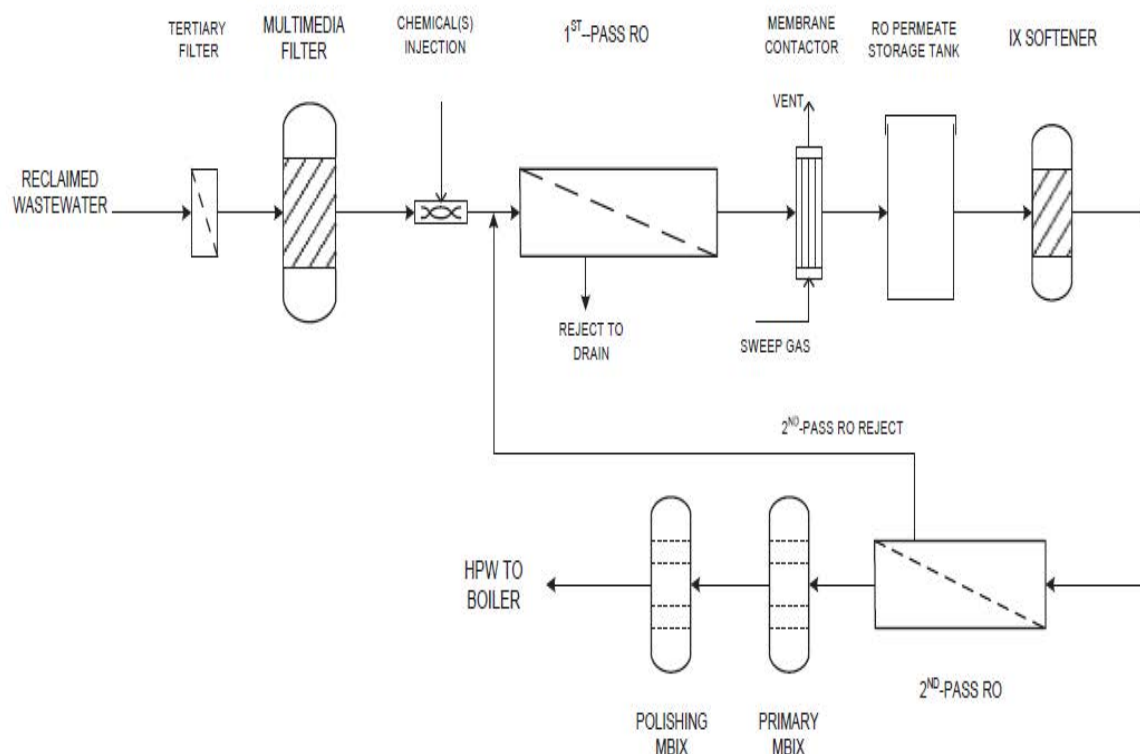


Fig.3.19. Producción de agua de alta pureza para la producción de electricidad, (Sing, 2016).

Como ya se comentó con anterioridad, la tecnología asociada a la producción de energía eléctrica mediante turbina de vapor, es una gran consumidora de agua. Se estima que para la producción de un megawatio.hora (MW*h) de electricidad, es preciso utilizar 2m³ de agua de alta pureza. El caso indicado representa un ejemplo típico de reciclado y reutilización de las fuentes de agua procedentes de las plantas municipales de tratamiento de aguas residuales, consiguiendo con ello hacer más sostenible el binomio Agua/Energía, cumpliendo así las normativas medioambientales, cada día más exigentes.

Las operaciones implicadas en dicho proceso son las siguientes:

- 1) Línea de corriente de alimentación procedente de las aguas residuales municipales recuperadas, con un caudal de 110 m³/h.
- 2) Filtración terciaria.
- 3) Filtración multimedia (MMF).

- 4) Tratamiento químico en línea para ajuste de pH y adición de bisulfito de sodio como agente reductor al agua filtrada, eliminando el cloro libre. Se microfiltra a través de 5 micras y se bombea a la unidad RO (primer paso).
- 5) Primer paso de Osmosis inversa (RO/OI) con el objeto de producir agua purificada como perneado, rechazando el 98% de los componentes presentes. El rechazo de esta etapa se envía a drenaje. Esta primera etapa de RO opera con una recuperación de 70% (Caudal de perneado/Caudal de alimentación).
- 6) Posteriormente el perneado pasa a través de un banco de desgasificadores de membrana, que eliminan el CO₂ disuelto para reducir la carga iónica sobre las resinas aniónicas de los desionizadores (MB) aguas abajo, almacenándose en un tanque intermedio.
- 7) El permeado de la primera etapa de RO/OI, se pasa a través de una unidad de intercambio iónico (IX), para facilitar el acondicionamiento del agua y posteriormente se envía a la segunda etapa de RO.
- 8) Segundo paso de ósmosis inversa (RO/OI), mediante el cual se reducirá aún más la concentración de especies en el agua purificada. Como el contenido mineral es mínimo, esta unidad puede trabajar con una recuperación de hasta el 90%. El rechazo de esta 2ª etapa, se recicla a la cabeza del proceso y se mezcla con la alimentación de la 1ª etapa de RO/OI.
- 9) Acondicionamiento final (pulido finalista), mediante dos intercambiadores iónicos de lecho mixto (MBIX) situados en serie, primario y secundario (pulido final).
- 10) El sistema de tratamiento de agua descrito, suministra 70 m³ / h de agua de alta pureza al generador de vapor, con una conductividad <0,2 µS / cm; sílice < 10 µg / L y Na < 1 µg / L, cumpliéndose así la normativa de la (IAPWS, 2013). La reutilización del agua recuperada redujo la dependencia de la planta de energía del agua municipal, con un ahorro aproximado de 2200 (m³ / d) de agua potable, a la comunidad local.

3.2.3.2 Producción de agua de alta pureza para la Industria Electrónica

El desarrollo de la microelectrónica es actualmente uno de los sectores de tecnología punta más importantes, por sus implicaciones en diversos sectores industriales como las telecomunicaciones, con el gran avance de la telefonía móvil; la industria vinculada a los ordenadores y proceso de datos; el mundo digital; la industria aeroespacial; la industria automovilística; la industria de armamento; así como la salud y el sector de entretenimiento, entre otros.

La fabricación de productos electrónicos requiere agua de alta pureza en grandes cantidades, ya que la mayoría de las etapas de fabricación están relacionadas con la UPW.

Un proceso de fabricación típico consume de 3 a 60 millones de litros de UPW al día, por este motivo la producción en gran escala, así como el control de calidad de la UPW son los retos fundamentales para el avance de este sector de alta tecnología (Libman, 2008).

El agua de alta pureza empleada en la actual industria microelectrónica, requiere al menos una resistividad $>18 \text{ M}\Omega$ (a 25° C), así como un nivel muy bajo de contaminantes, lo que representa un gran desafío para el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a la purificación de agua para la obtención de UPW-HPW (Dey and Thomas, 2003)

3.2.3.2.1 La industria de semiconductores (chips)

Con el objeto de ver la importancia del agua de alta pureza desde el punto de vista técnico y económico, se describe a continuación de forma breve, la industria encargada de la fabricación de los semiconductores, elementos fundamentales de los circuitos integrados de uso universal en multitud de dispositivos electrónicos.

Un chip semiconductor (también conocido como "semiconductor" o "chip") es un pequeño dispositivo electrónico compuesto por miles de millones de componentes que almacenan, mueven y procesan datos. Estas funciones son posibles gracias a las propiedades únicas de los materiales semiconductores, como el silicio y el germanio, que permiten el control preciso del flujo de corriente eléctrica. Este gran

desarrollo fue posible con la aparición del transistor en 1947, que reemplazó a los viejos tubos de vacío (Fig.3.20). *Shockley, Bardeen y Brattain*, fueron galardonados con el Premio Nobel 1956 de Física por su descubrimiento. Con la invención del transistor, se reconoció la extraordinaria utilidad de los semiconductores. La invención del transistor, un simple dispositivo semiconductor capaz de regular el flujo de la electricidad, fue seguido por el desarrollo del circuito integrado (IC), en 1958. Actualmente los circuitos integrados más avanzados, contienen varios cientos de millones de componentes en un área del orden de los cm^2 .



Fig. 3.20. Tubo de vacío y transistor.
Photo: Nobelprize.org

Los circuitos avanzados contenían tantos componentes y conexiones que eran prácticamente imposibles de construir. Este problema era conocido como la “*tiranía de los números*”. En el verano de 1958 *Jack Kilby* en Texas Instruments encontró una solución a este problema y junto a *Robert Noyce*, diseñan el primer circuito integrado (IC) utilizando transistores, con lo cual se inicia la revolución en el mundo de la electrónica. Por este gran descubrimiento, Kilby recibe en el año 2000 el Premio Nobel de Física (Fig. 3.21) (The Nobel Prize in Physics 2000).



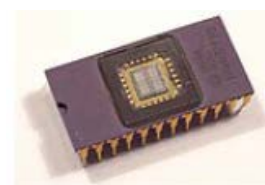
Jack S Kilby
Photo: Texas Instruments



Kilbys first chip
Photo: Texas Instruments



Robert Noyce
Photo: Intel Museum Archives



Circuito integrado
Photo: Nobelprize.org

Fig. 3.21. Jack S. Kilby y Robert Noyce. Muestra de un chip y un circuito integrado.

Una cuestión importante con la que se enfrentan los fabricantes de semiconductores, son los límites físicos asociados al tamaño, el cual puede dificultar el ensamblaje de más transistores en un dispositivo de una manera económica. El tamaño de estos chips está en constante evolución, habiendo pasado desde de 90 nm ($90 \cdot 10^{-9}$ m) hace unos pocos años, hasta a menos de 10 nanómetros (nm) en la actualidad. La empresa Intel de USA, uno de los líderes mundiales en la fabricación de semiconductores, participa en un proyecto cuyo objetivo es alcanzar los 5 nm en 2019. Estamos llegando casi a tamaño atómico. Como ejemplo comparativo, pensemos que el diámetro del átomo de carbono es aproximadamente de 0,1 nm. Esta escala de tamaños presenta grandes desafíos para la fabricación. Cada reducción en el tamaño se considera un paso hacia una nueva generación en la tecnología de fabricación, que generalmente representa una duplicación de la densidad de los transistores en una oblea de silicio, creando semiconductores cada vez más potentes.

En este desarrollo tecnológico, juega un papel muy importante el agua de alta pureza, que se utiliza en varias etapas de lavado y enjuague de la superficie de las obleas de silicio durante el proceso de fotolitografía como veremos más adelante. Un documentado estudio sobre la situación de la industria de los semiconductores fue publicado recientemente por Platzler and Sargent (2016).

Según Gordon Moore, cofundador de Intel Corporation, estableció la llamada "Ley de Moore", de acuerdo con la cual, *<<el número de transistores en un circuito integrado denso, se duplicará cada 18 meses a dos años, haciendo que los semiconductores sean más pequeños, más rápidos y más baratos>>*. Esta observación sobre el ritmo de desarrollo y reducción de costos en las velocidades de los chip, se han mantenido durante décadas (Tweney, 2010; Shankland, 2012).

Mercado mundial de semiconductores y aspectos económicos

Desde el punto de vista económico, la fabricación de semiconductores ocupa un lugar muy relevante a nivel mundial. Las empresas de semiconductores con

sede en Estados Unidos, representaron alrededor de la mitad de las ventas mundiales de semiconductores en 2015 (SIA, 2016). La mitad de las 20 mayores empresas de semiconductores por ingresos en 2015, tienen su sede en Estados Unidos: Intel, Qualcomm, Micron, Texas Instruments, Broadcom, Apple, SanDisk, NVIDIA, Advanced Micro Devices y On Semiconductor (IHS, 2016).

Las ventas mundiales de semiconductores alcanzaron los 336.000 millones de dólares en 2015, un 15,0% más que en 2012, según cifras de World Semiconductor Trade Statistics (WSTS, 2016; SIA 2016) (Fig 3.22). Del total el 49,6 % correspondieron a las industrias del sector ubicadas en USA y el 50,4 % al resto del mundo. Esto indica un liderazgo fuera de toda duda a los EE.UU, lo que le da una gran supremacía tecnológica en multitud de campos industriales.

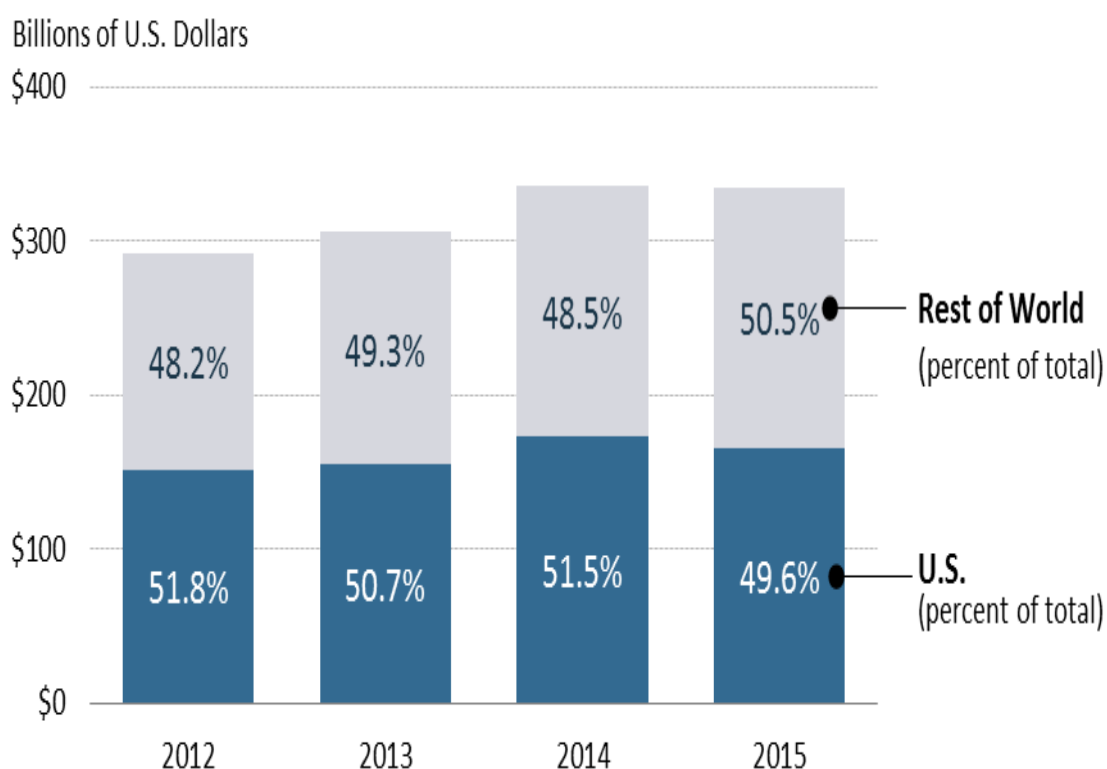


Fig.3.22. Ventas de la Industria de Semiconductores en todo el mundo y los EE.UU. Fuente: WSTS, 2016.

Por sectores, la industria de la comunicación va a la cabeza del uso de los semiconductores con un 34,4%, seguida por los ordenadores (PC) (30,6%); el

restante 35%, se reparte entre otros sectores industriales y la administración, consumibles domésticos y la industria del automóvil (Fig.3.23) (SIA, 2015).

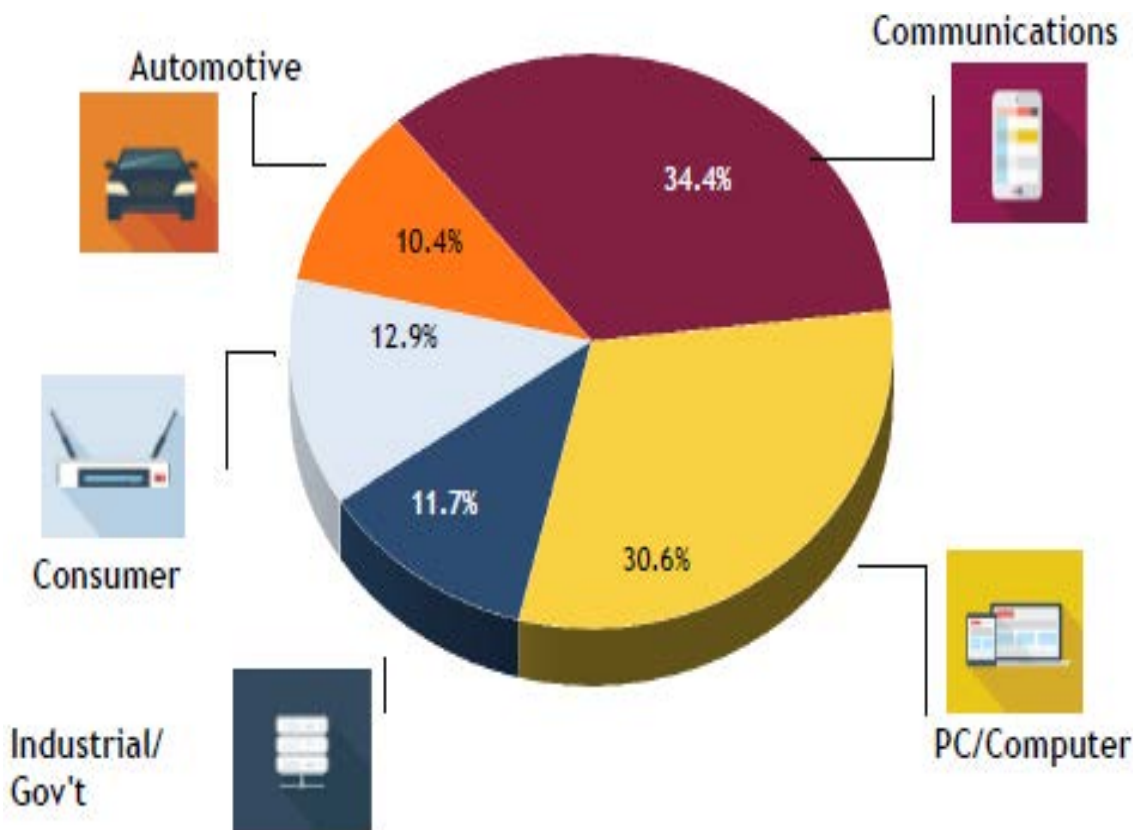


Fig.3.23. Mercado Global de Semiconductores (Total \$ 336 Mil Millones) y porcentaje de demanda por sectores. Fuente: SIA, 2015.

Un aspecto clave en la industria de semiconductores, es disponer de la oblea de Silicio ultrapura, la cual va aumentando de diámetro en función del avance tecnológico. En los últimos años se ha pasado de una oblea de 200 mm de diámetro a otra de 300 mm (12 pulgadas), que en la actualidad es la mayor comercializada. A medida que aumenta el diámetro de la oblea, la capacidad de almacenamiento de chip crece, así la oblea de 300 mm tiene una capacidad de almacenamiento 2,25 veces superior a la de 200 mm.

El mercado mundial de fabricación de oblea de 300 mm a fecha de diciembre de 2014 se muestra en la Fig.3.24, (IC Insig (2014) .

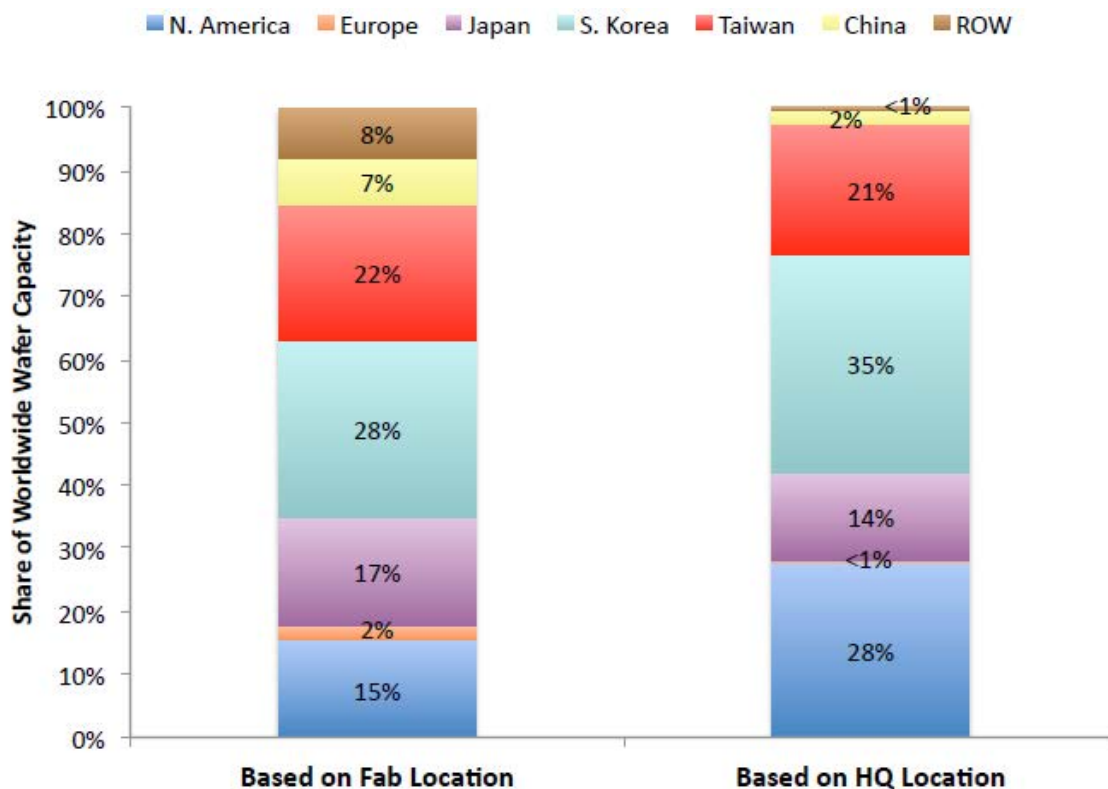


Fig.3.24. Capacidad de producción de la oblea de 300 mm en función del lugar de fabricación (Fb) y ubicación de la sede de la empresa que controla dicha fabricación (HQ) a fecha de diciembre de 2014. Fuente: (IC Insig, 2014). Nota: ROW (Resto del mundo).

La Fig.3.24, muestra que las compañías con sede (headquarter-HQ) en Corea del Sur (entre ellas Samsung y SK Hynix), actualmente representan el 35% de la capacidad global de fabricación de las obleas de 300 mm. Solamente la empresa Samsung controla cerca del 24% de toda la capacidad de fabricación de oblea de 300mm del mundo.

En función de la localización de las empresas, vemos como las situadas en Corea del Sur, producen el 28 % del mercado mundial. Además las empresas Samsung y SK Hynix, también fabrican en los EEUU y China.

Actualmente, las empresas taiwanesas gestionan el 21% de la capacidad mundial de la fabricación de obleas de 300 mm. La mayor parte de la capacidad de la oblea de 300mm en Taiwán, es propiedad de empresas taiwanesas, con la única excepción de la empresa estadounidense Micron.

La Fig. 3.24, también muestra que el 15% de la capacidad fabricación de las obleas de 300 mm en el mundo se encuentra en Norteamérica, y que el 28% de

la capacidad global de fabricación de obleas 300mm está controlada por empresas con sede en Norteamérica. La Tabla 3.9, muestra la situación a fecha de diciembre de 2015, con ligeras variaciones con relación al año anterior. El 50 % de la capacidad mundial de fabricación, se encuentra localizada entre Corea de Sur y Taiwán (IC Insights 2015).

Tabla 3.9. Capacidad mundial de fabricación de obleas de 300 mm. Fuente: (IC Insights 2015)

| 300mm Equivalent Wafer Capacity by Country/Region | |
|---|------|
| Country/Region | 2015 |
| South Korea | 26% |
| Taiwan | 24% |
| Japan | 18% |
| North America | 13% |
| China | 8% |
| Europe | 3% |
| Rest of World (ROW) | 9% |

Las empresas de semiconductores continúan realizando importantes inversiones en actividades de investigación y desarrollo, totalizando 34.000 millones de dólares en 2015 (Day Jones 2016).

En cuanto a los aspectos económicos relacionados con el mercado del agua de alta pureza en el sector de la microelectrónica, se espera que en el intervalo 2013-2017, el volumen de negocio alcance los \$ 6600 millones (Gasson, 2014).

Fabricación de chips

La producción de chip se basa hoy en la fotolitografía. En la fotolitografía se irradia luz UV de alta energía a través de una máscara óptica (negativo), sobre una oblea de silicio cubierta con una película fotosensible. La máscara describe las partes del chip y la luz UV sólo alcanzará las áreas no cubiertas en la máscara. Cuando se desarrolla la película, se eliminan las áreas golpeadas por la luz. Ahora el chip tiene áreas desprotegidas y áreas protegidas que forman un patrón que es el primer paso para los componentes finales del chip. Este proceso se ilustra en la Fig.3.25 (The Nobel Prize in Physics 2000) y la Fig. 3.26, (May and Spanos 2006).

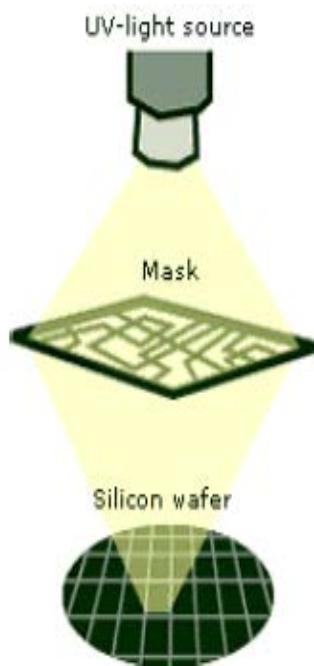


Fig.3.25 Producción de chips

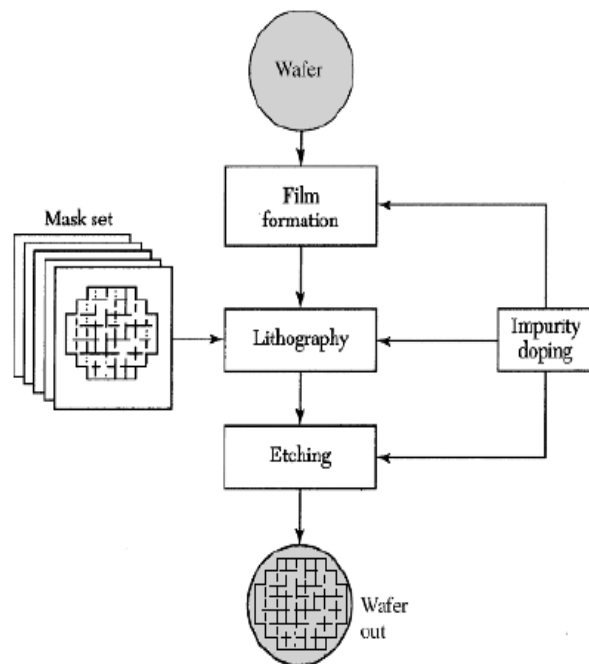


Fig.3.26 Diagrama de flujo general en un proceso de fabricación de circuitos integrados (IC).

Un esquema del proceso fotolitográfico puede verse en la Fig.3.27 (Rabaey et al. 2002).

Ciclo del Proceso Fotolitográfico

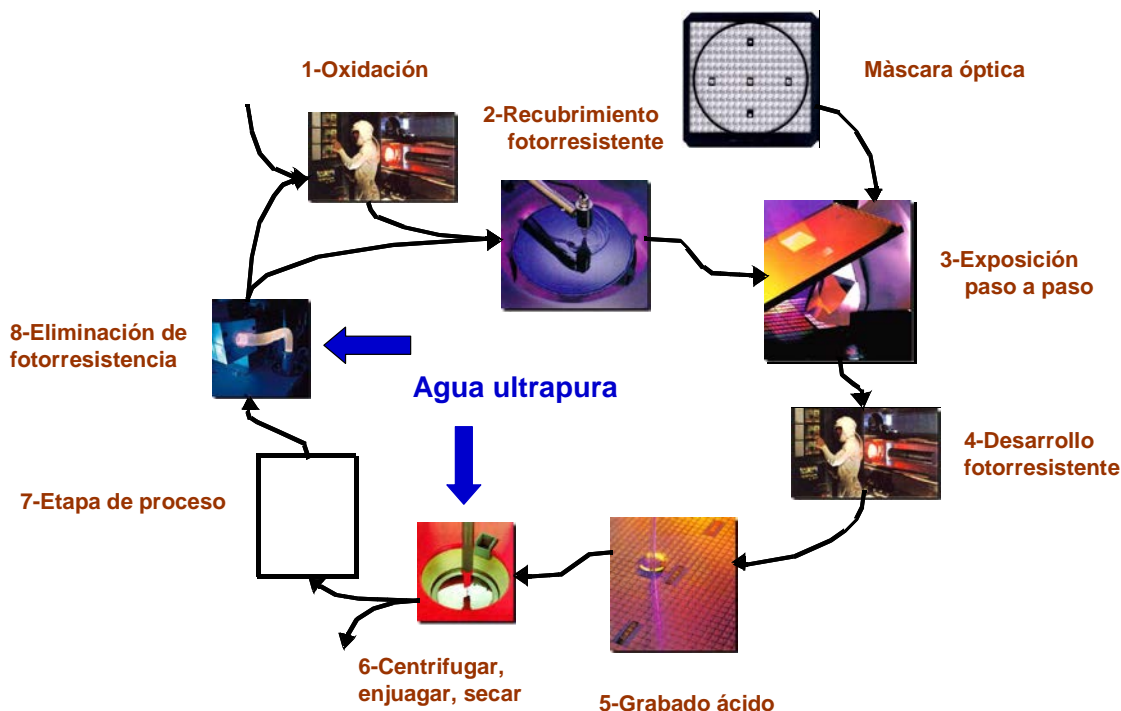


Fig.3.27. Fases del proceso fotolitográfico. Esquema adaptado a partir de Rabaey et al. (2002).

En cada etapa de procesamiento, se enmascara una cierta área en el chip usando una máscara óptica apropiada, la cual se puede aplicar selectivamente a las restantes regiones. La técnica para realizar este enmascaramiento selectivo, denominada fotolitografía, se aplica durante todo el proceso de fabricación, en el cual están implicadas diferentes operaciones, las cuales se indican a continuación:

1. *Oxidación.* En este paso opcional se deposita una fina capa de SiO₂ sobre la oblea completa exponiéndola a una mezcla de oxígeno de alta pureza e hidrógeno a ± 1000 ° C. El óxido se utiliza como una capa de aislamiento y también forma puertas de transistores.

2. *Recubrimiento fotorresistente.* Se aplica uniformemente un polímero fotosensible (similar al látex) mientras se hace girar la oblea hasta alcanzar un grosor de aproximadamente 1 μm . Este material es originalmente soluble en un disolvente orgánico, pero tiene la propiedad de que los polímeros se reticulan cuando se exponen a la luz, haciendo que las regiones afectadas sean insolubles.

Un fotorresistor de este tipo se denomina negativo. Un fotorresistor positivo tiene las propiedades opuestas; Originalmente insoluble, pero soluble después de la exposición.

3. *Exposición paso a paso*. Se sitúa cerca de la oblea de silicio, una máscara de vidrio (o retículo), que contiene los patrones que queremos transferir al silicio. La máscara es opaca en las regiones que queremos procesar, y transparente en las otras (asumiendo una fotorresistencia negativa). La máscara de vidrio se puede considerar como el negativo de una capa del microcircuito. A continuación, la combinación de máscara y oblea se expone a la luz ultravioleta. Cuando la máscara es transparente, el material fotorresistente se vuelve insoluble.

4. *Desarrollo de la fotorresistencia y horneado*. Las obleas se introducen en una solución ácida o de base para eliminar las áreas no expuestas de la fotorresistencia. Una vez que se ha retirado el material fotorresistente expuesto, la oblea es "cocida al horno" a baja temperatura para endurecer la fotorresistencia restante.

5. *Grabado ácido*. Se elimina selectivamente el material de las áreas de la oblea que no están cubiertas por fotorresistencia. Esto se logra mediante la aplicación de muchos tipos de ácidos, bases y disoluciones cáusticas, en función del material que se va a eliminar. Debido a la naturaleza peligrosa de algunos de estos disolventes, la seguridad y el impacto ambiental es una preocupación primordial.

6. *Centrifugado, enjuague y secado (SRD)*. Es una etapa crítica en la cual se limpia la oblea con agua ultrapura (UPW) y se seca con nitrógeno. La escala microscópica de los dispositivos semiconductores modernos significa que incluso la partícula más pequeña de polvo o suciedad puede destruir los circuitos. Para evitar que esto suceda, las etapas de procesamiento se realizan en salas ultralimpias. Las impurezas residuales podrían causar cambios severos en la conductividad o averías accidentales que eventualmente reducen el rendimiento del producto (Takeda et al., 2001).

7. *Diversas etapas del proceso*. El área expuesta puede ahora someterse a una amplia gama de diferentes etapas del proceso, tales como implantación de metales o iones, grabado por plasma etc.

8. *Eliminación de fotorresistencia*. Para ello se usa un plasma de alta temperatura para eliminar selectivamente la fotorresistencia restante sin dañar las capas del dispositivo.

Finalmente, se obtiene la oblea que contiene los chip que posteriormente se pueden separar de forma individual (Fig.3.28). Una ampliación detallada relativa a los procesos de fabricación de semiconductores puede consultarse en (GAPS, 2015).

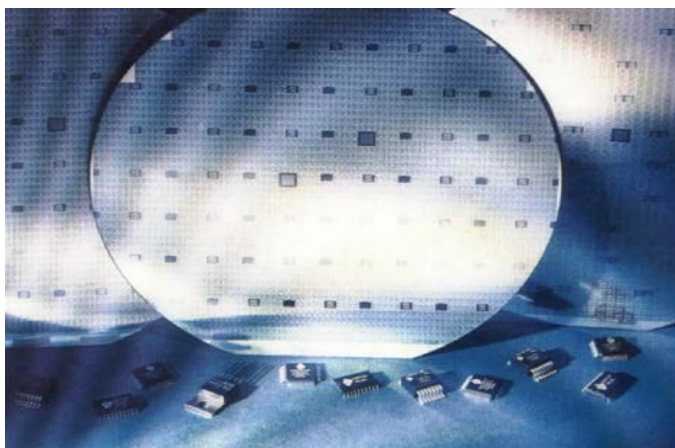


Fig.3.28. Aspecto final de la Oblea, antes de cortar los circuitos integrados individuales (IC's). Fuente: GAPS , 2015.

3.2.3.2.2 *Importancia y características del agua utilizada en la fabricación de circuitos integrados*

El agua ultrapura (UPW-HPW) juega un papel fundamental en todo el proceso de fabricación de circuitos integrados, como puede verse en la Fig.3.29, y se requieren grandes volúmenes de la misma (Lee et al. 2016) [10-Le]. Durante el proceso productivo, se utilizan además del agua, más de cien productos químicos diferentes, tanto orgánicos como inorgánicos (GASP, 2016).

Por este motivo se generan también grandes cantidades de aguas residuales que contienen multitud de componentes, como ácidos y bases, compuestos orgánicos, metales pesados, etc., por lo cual será necesario implementar un complejo proceso de recuperación, reciclado y reutilización del agua, con el objeto de hacer el sistema productivo más sostenible (Fig. 3.30) (GWI 2015).

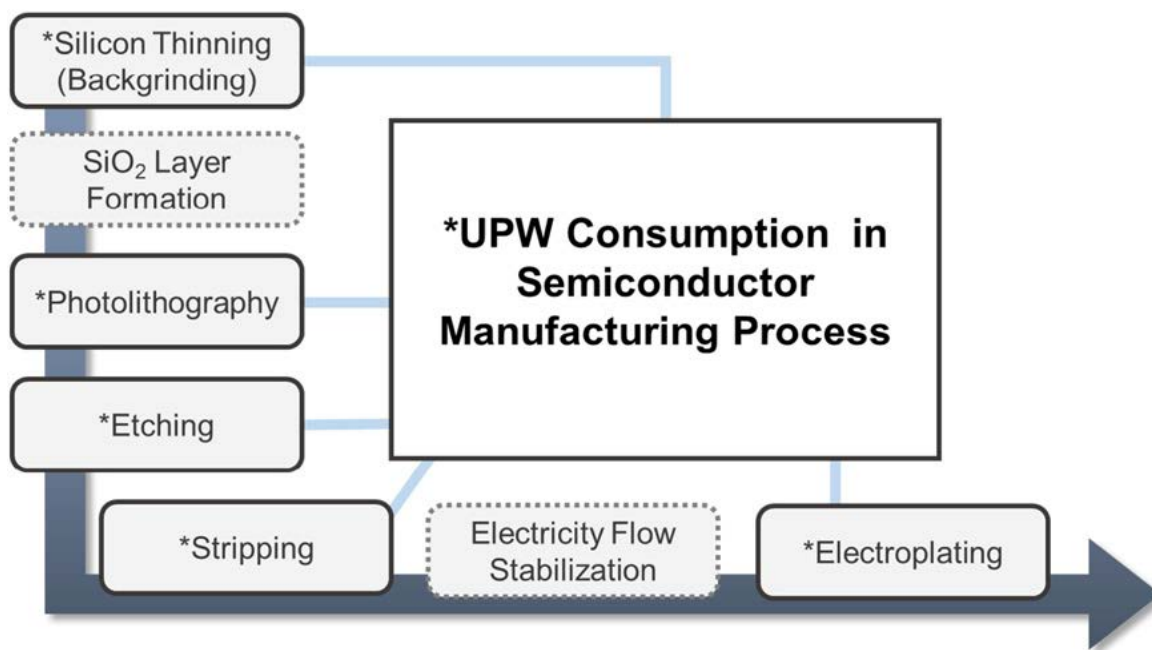


Fig. 3.29. El uso de UPW durante el proceso de fabricación de semiconductores. Fuente: GWI,(2016), in (Lee et al. 2016).
<https://www.globalwaterintel.com/research/industrial/microelectronics>; in (Lee et al. 2016)

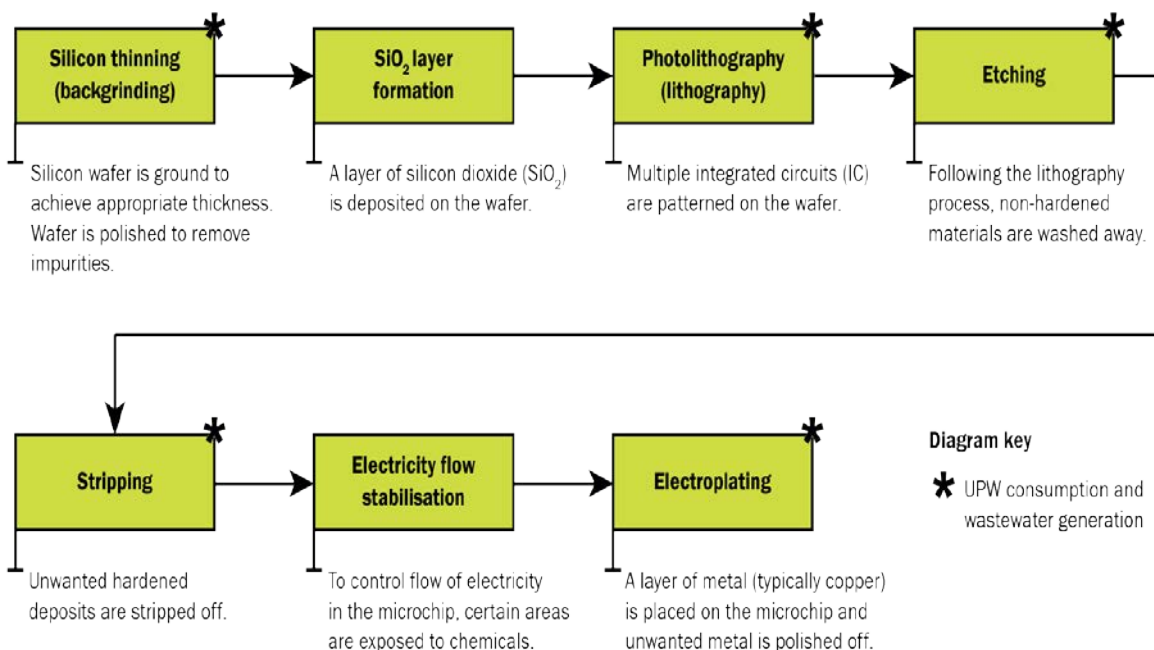


Fig.3.30. Utilización del agua ultrapura y generación de aguas residuales durante la fabricación de circuitos integrados. Fuente: GWI, 2015.

A medida que los dispositivos se hacen más pequeños y las plantas de fabricación se hacen más grandes, aumenta la cantidad de agua ultrapura

necesaria, así como las exigencias normativas sobre su calidad. Estas exigencias guardan relación directa con la capacidad de memoria de almacenamiento en los dispositivos, y esta a su vez, depende de las dimensiones críticas de los dispositivos. En la actualidad los dispositivos son cada vez más complejos y tienen dimensiones críticas de 0.18 y 0.13 μm , fabricados en obleas de 300 mm. El límite de detección de los sistemas de inspección se ha mantenido por delante de la dimensión crítica de los dispositivos en los circuitos integrados (IC's). Los sistemas de inspección de obleas actualmente en el mercado, pueden detectar defectos tan pequeños como 80 nm (0,080 μm) (Fig 3.31), (Keefer et al. 2002).

El aumento de la capacidad de almacenamiento de los dispositivos, guarda una relación directa con el tamaño de los circuitos, de esta forma entre el año 1980 y el año 2000, esta capacidad paso de 16K a 1G. En este período la dimensión crítica paso de 10 μm a 0,1 μm (Fig.3.31) (Keefe et al. 2002). Las especificaciones de calidad del agua ultrapura también se han modificado como veremos a continuación.

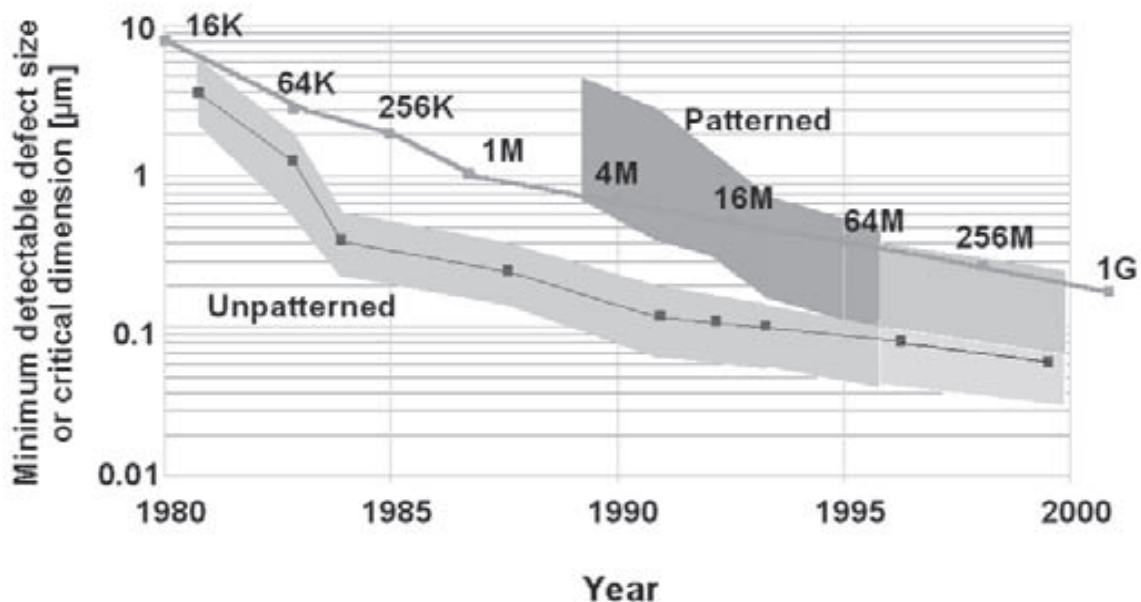


Fig.3.31. Representación de la dimensión crítica (μm) de los circuitos integrados (línea superior) que determina las especificaciones de los límites de detección para los sistemas de inspección de defectos (bandas anchas). Fuente: Keefer et al. 2002. *Figura 1.*

La demanda de agua ultrapura también crecerá en el futuro, con la implantación de nuevas fábricas productoras de microchip en el mundo como aparece en el mapa (Fig.3.32) (GWI, 2015)

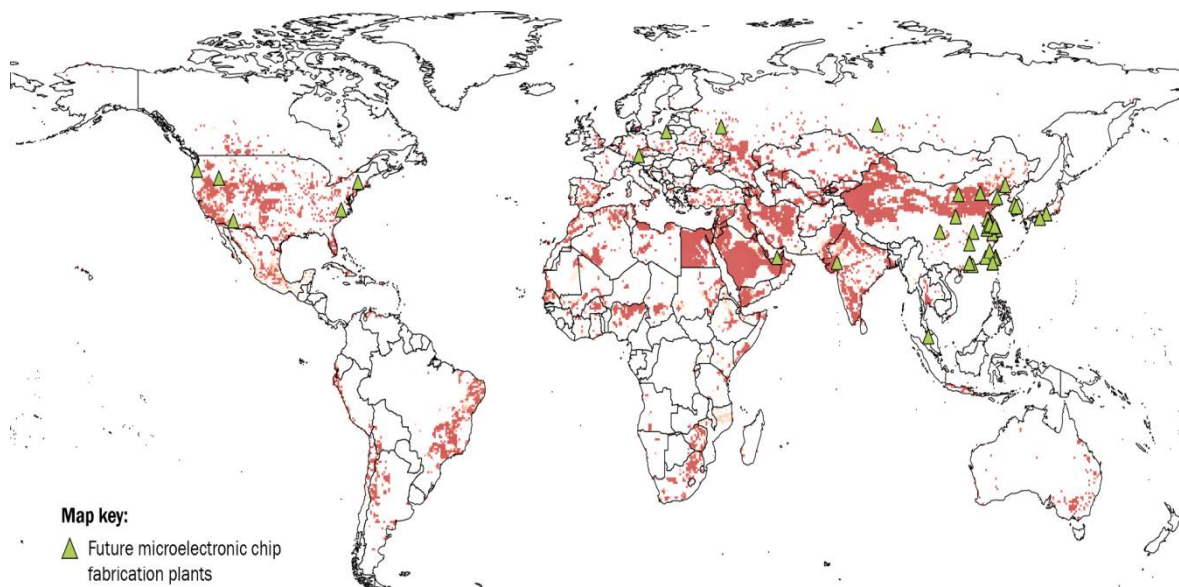


Fig.3.32. Futuras plantas de fabricación de chip. Fuente: GWI, 2015.

Especificaciones de calidad para el agua ultrapura (UPW-HPW)

La norma de calidad más exigente para el agua ultrapura (UPW-HPW), es sin lugar a duda la establecida por la *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, con el nombre *D 5127*, que se va actualizando periódicamente. Esta actualización responde a la necesidad de contar con agua ultrapura cada vez mas exigente, ya que guarda una relación directa con la minituarización de los circuitos electrónicos y sus límites de impurezas, como se ha señalado anteriormente. Otras organizaciones internacionales, también publican estándares para el agua ultrapura como la *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*; y la *Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI)* que es una organización comercial de fabricantes de equipos y materiales utilizados en la fabricación de dispositivos semiconductores. Entre otras actividades, la SEMI actúa como centro de intercambio de información para la generación de normas y directrices.

Uno de los criterios de diseño para la UPW de grado microelectrónico utilizados por la norma ASTM D 5127 es la geometría de ancho de línea del semiconductor (linewidth, μm), que a su vez está relacionada con la disminución del tamaño de los chip. A medida que se reduce aquella, se requiere una mayor pureza de agua. Atendiendo a este criterio, la ASTM D 5127 del año 2007, establecía para el agua, seis clases de aguas, siendo la más exigente la *Tipo E-1.2*, para el ancho de línea comprendido en el intervalo de 0.18-0.09 μm , como puede verse en la Tabla 3.10. En la misma norma referida al año 2013 (ASTM D5127-13), vigente en la actualidad, (Tabla 3.11); el intervalo de ancho de línea se ha reducido a la tercera parte y aparece un nuevo tipo de agua más pura, la *Tipo E-1.3B*. En esta nueva norma, las exigencias sobre la calidad del agua se han hecho más restrictivas en cuanto a los límites para el aluminio, calcio y sodio, donde la reducción alcanza un 50(%). También se ha disminuido notablemente la presencia de partículas en función de su tamaño, contemplándose solamente en la norma (D5127-13), las mayores de 0.05 μm , debido al descenso de la tolerancia en las mediciones, como consecuencia de la reducción de tamaño de los circuitos integrados. El análisis comparativo entre las dos normas ASTM, se indica en la Tabla 3.12.

Tabla 3.10. Requisitos para el agua en el punto de distribución (PD) en las industrias de electrónica y semiconductores, ASTM D5127-07.

| Parameter | Type E-1 | Type E-1.1 | Type E-1.2 | Type E-2 | Type E-3 | Type E-4 |
|---|----------|------------|------------|----------|----------|----------|
| Linewidth (microns) | 1.0-0.5 | 0.35-0.25 | 0.18-0.09 | 5.0-1.0 | >5.0 | — |
| Resistivity, 25°C (On-line) | 18.1 | 18.2 | 18.2 | 16.5 | 12 | 0.5 |
| TOC ($\mu\text{g/L}$) (on-line for <10 ppb) | 5 | 2 | 1 | 50 | 300 | 1000 |
| On-line dissolved oxygen ($\mu\text{g/L}$) | 25 | 10 | 3 | — | — | — |
| On-Line Residue after evaporation ($\mu\text{g/L}$) | 1 | 0.5 | 0.1 | — | — | — |
| On-line particles/L (micron range) | | | | | | |
| 0.05-0.1 | | 1000 | 200 | — | — | — |
| 0.1-0.2 | 1000 | 350 | <100 | — | — | — |
| 0.2-0.5 | 500 | <100 | <10 | — | — | — |
| 0.5-1.0 | 200 | <50 | <5 | — | — | — |
| 1.0 | <100 | <20 | <1 | — | — | — |
| SEM particles/L (micron range) | | | | | | |
| 0.1-0.2 | 1000 | 700 | <250 | — | — | — |
| 0.2-0.5 | 500 | 400 | <100 | 3000 | — | — |
| 0.5-1 | 100 | 50 | <30 | — | 10 000 | — |
| 10 | <50 | <30 | <10 | — | — | 100 000 |
| Bacteria in CFU/Volume | | | | | | |
| 100 mL Sample | 5 | 3 | 1 | 10 | 50 | 100 |
| 1 L Sample | | | 10 | | | |
| Silica - total ($\mu\text{g/L}$) | 5 | 3 | 1 | 10 | 50 | 1000 |
| Silica - dissolved ($\mu\text{g/L}$) | 3 | 1 | 0.5 | — | — | — |

Tabla 3.11. .Requisitos para el agua en el punto de distribución en las industrias de electrónica y semiconductores, ASTM D5127-13*

| Parameter | Type E-1 | Type E-1.1 | Type E-1.2B | Type E-1.3B | Type E-2 | Type E-3 | Type E-4 |
|--|----------|------------|-------------|-------------|----------|----------|----------|
| Linewidth (μm) | 1.0-0.5 | 0.35-0.25 | 0.18-0.09 | 0.065-0.032 | 5.0-1.0 | > 5.0 | - |
| Resistivity ($\text{M}\Omega \text{ cm}$), 25 °C | 18.1 | 18.2 | 18.2 | 18.2 | 16.5 | 12 | 0.5 |
| TOC ($\mu\text{g/L}$) | 5 | 2 | 1 | 1 | 50 | 300 | 1000 |
| On-line dissolved oxygen ($\mu\text{g/L}$) | 25 | 10 | 3 | 10 | - | - | - |
| On-line particles (ea)/L | | | | | | | |
| >0.05 μm | | | | 500 | | | |
| 0.05-0.1 μm | | 1000 | 200 | N/A | - | - | - |
| 0.1-0.2 μm | 1000 | 350 | <100 | N/A | - | - | - |
| 0.2-0.5 μm | 500 | <100 | <10 | N/A | - | - | - |
| 0.5-1.0 μm | 200 | <50 | <5 | N/A | - | - | - |
| 1.0 μm | <100 | <20 | <1 | N/A | - | - | - |
| Bacteria in CFU/100 mL sample | 5 | 3 | 1 | N/A | 10 | 50 | 100 |
| Silica - total ($\mu\text{g/L}$) | 5 | 3 | 1 | 0.5 | 10 | 50 | 1000 |
| Silica - dissolved ($\mu\text{g/L}$) | 3 | 1 | 0.5 | 0.5 | - | - | - |

Tabla 3.12. Variaciones significativas entre las normas ASTM (D5127-07 // D5127-13) *

| Parámetro | ASTM: D5127-07 | ASTM: D5127-13 |
|----------------------------------|----------------|----------------|
| Ancho de línea (μm) | 0.19-0.09 | 0.065-0.032 |
| Aluminio ($\mu\text{g/L}$) | 0.005 | 0.001 |
| Calcio | 0.002 | 0.001 |
| Sodio | 0.005 | 0.001 |
| Nº de partículas | | |
| $\geq 0.05 \mu\text{m}$ (50 nm) | | 500 |
| 0.05-0.1 | 200 | N/A** |
| 0.1-0.2 | <100 | N/A |
| 0.2-0.5 | <10 | N/A |
| 0.5-1.0 | <5 | N/A |
| 1.0 | <1 | N/A |
| Bacterias(CFU)*** | 1 | N/A |
| Sílice total ($\mu\text{g/L}$) | 1 | 0.5 |

* Elaboración propia a partir de D5127-07 y D5127-13

** N/A: No Aplicable ; *** CFU (Unidades Formadoras de Colonia)

Las exigencias en cuanto al agua ultrapura (UPW), contempladas en la normas SEMI F63's y ITRS para un ancho de banda de 0.065 μm , similar a la contemplada en la norma ASTM D5127-13, se muestran en las Tablas 3.13 y 3.14.

Tabla 3.13. Recomendaciones contempladas en las normas de la SEMI F63's para el agua ultrapura (UPW). Fuente: Blackford, 2012.

| <i>Typical Linewidth</i> | <0.065 MICRONS | |
|---|----------------------------------|--|
| PARAMETER | PERFORMANCE | Limit of Detection (RL ^{#2}) |
| Resistivity on-line @ 25°C (Mohm-cm) | > 18.18 | ±0.2 |
| Temperature Stability, (K) | ±1 | Not Applicable ^{#3} |
| Temperature Gradient, (K/10 min) | < 0.1 | Not Applicable ^{#3} |
| TOC on-line (ppb) | < 2 | 0.05 |
| Dissolved Oxygen on-line (ppb) | < 10 | ±0.2 |
| Dissolved Nitrogen on-line (ppm) | 8-18 | ±0.3 |
| Dissolved Nitrogen Stability (ppm) | ± 2 | ±0.3 |
| Residue after evaporation on-line (ppt) | to be determined see § 10.6.1 | |
| On-line Particles > 0.05µ size, (#/L) | <500 | <500 |
| Bacteria (CFU/L) | | |
| 1 L Sample | < 1 | 1 |
| 10 L Sample | < 1 | 1 |
| Silica | | |
| Silica — total (ppb) | <0.5 | <0.5 |
| Silica — dissolved (ppb as SiO ₂) | <0.5 | <0.1 |
| Ions & Metals (ppt) | | |

Tabla 3.14. Recomendaciones contempladas en las normas de la ITRS, para el año 2011 y siguientes, en relación al agua ultrapura (UPW). Fuente: Blackford, 2012.

| Year of Production | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Flash ½ Pitch (nm) (un-contacted Poly)(f) | 28 | 25 | 23 | 20 | 18 | 15.9 |
| DRAM ½ Pitch (nm) (contacted) | 40 | 36 | 32 | 28 | 25 | 22.5 |
| MPU/ASIC Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm) | 38 | 32 | 27 | 24 | 21 | 18.9 |
| MPU Printed Gate Length (nm) †† | 35 | 31 | 28 | 25 | 22 | 19.8 |
| MPU Physical Gate Length (nm) | 24 | 22 | 20 | 18 | 17 | 15.3 |
| Critical particle size (nm) [1] | 25 | 22.5 | 20 | 17.9 | 15.9 | 14.2 |
| Ultrapure Water [29] | | | | | | |
| Resistivity at 25°C (MOhm-cm) | 18.2 | 18.2 | 18.2 | 18.2 | 18.2 | 18.2 |
| Total oxidizable carbon (ppb) [22] | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Critical Organics as C (ppb) [41] | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD |
| Non-polar Organics as C (ppb) [41] | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD |
| Polar Protic Organics as C (ppb) [42] | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD |
| Polar Aprotic Organics as C (ppb) [42] [43] | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD |
| Bacteria (CFU/liter) [38] | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Total silica (ppb) as SiO ₂ [18] | <0.3 | <0.3 | <0.3 | <0.3 | <0.3 | <0.3 |
| Colloidal Silica (ppb) s SiO ₂ (add note) | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD | TBD |
| Number of particles >critical particle size (see above) (#/L) [26] | 4000 | 4000 | 4000 | 4000 | 4000 | 4000 |
| Number of particles >critical particle size (see above) (#/L) [26] | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| Dissolved oxygen (ppb) (contaminant based) [16] | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Dissolved nitrogen (ppm) [10] | 8-18 | 8-18 | 8-18 | 8-18 | 8-18 | 8-18 |
| Metals (ppt each) (Co, Cr,Ga,Ge,Mn,Mo,Sr,Ti.) | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Critical metals (ppt, each) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| (Ag,Al,Au,Ba,Ca,Cu,Fe,Hf,K,Li,Mg,Na,Ni,Pt,Zn) | | | | | | |
| Other critical ions (ppt each) [24] | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 | <50 |

Después de este análisis, podemos indicar que la norma más exigente es la ASTM D5127-13 que contempla un agua ultrapura (UPW) con una resistividad de 18,2 MΩ cm, un TOC de 1 µg / L, sin bacterias y 0,5 µg / L de sílice.

Uno de los mayores desafíos en la producción de UPW es el control de partículas. La Norma de la ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) definió tamaño crítico de partícula, como la mitad del tamaño del nodo, llamada "partícula asesina", que puede originar un cambio muy importante en las características de los semiconductores (Libman, 2014).

Como se indica en la Tabla 3.14, este tamaño se ha reducido prácticamente a la mitad en los últimos cinco años, de 2011 a 2016, pasando de 25 nm (0.015 µm) a 14,2 nm (0.0142 µm) y se espera que este tamaño se reduzca aun más, llegando prácticamente 10 nm (0.010 µm) para el año 2019. Todos estos datos suponen un reto impresionante para muchas ramas de las actuales tecnologías, que incluyen los métodos para determinar el tamaño de partículas, los métodos analíticos, así como las nuevas tecnologías para la obtención de agua ultrapura.

3.2.3.2.3 Tecnologías utilizadas en la obtención de agua de alta pureza (UPW) para la industria electrónica

Los requisitos fundamentales en la producción de agua de alta pureza (UPW), incluyen la detección y el control de los contaminantes de tipo orgánico, que pueden ser simplificados en términos de carbono orgánico total (TOC); compuestos inorgánicos (catiónicos y aniónicos) que pueden ser controlados a través de la conductividad o resistividad; partículas; así como la proliferación bacteriana detectables como unidades formadoras de colonias (CFU).

La producción de UPW por la industria electrónica, requerirá una serie de tecnologías, algunas de las cuales serán coincidentes con las utilizadas en otro tipo de industria que precise también agua ultrapura y otras más específicas en función de la normativa ASTM comentada anteriormente. Desde un punto de vista general, un sistema convencional de producción de UPW, consiste en tres etapas fundamentales:

- 1) Etapa de pretratamiento para eliminar sólidos en suspensión.

- 2) Etapa desmineralización posterior.
- 3) Etapa de acondicionamiento finalista (pulido) para adaptar la calidad del agua a las exigencias normativas en cada caso.

Es probable que las tecnologías individuales utilizadas en el paso 1 y 2, sigan siendo las mismas en el futuro previsible. Sin embargo, el conjunto de operaciones para la etapa 3, utilizadas en un sistema UPW, dependerá de una serie de factores tales como:

- a) Calidad del agua de alimentación.
- b) Ancho de línea del dispositivo.
- c) Requisitos de producción y niveles de confianza del usuario final.
- d) Preocupación medioambiental por ciertos contaminantes utilizados en la línea de fabricación de semiconductores.

Muchas de las tecnologías implicadas en la etapas anteriores, pueden ser utilizadas de forma conjunta o bien individualmente, la Fig.3.33 ilustra el proceso anterior (GWI, 2016).

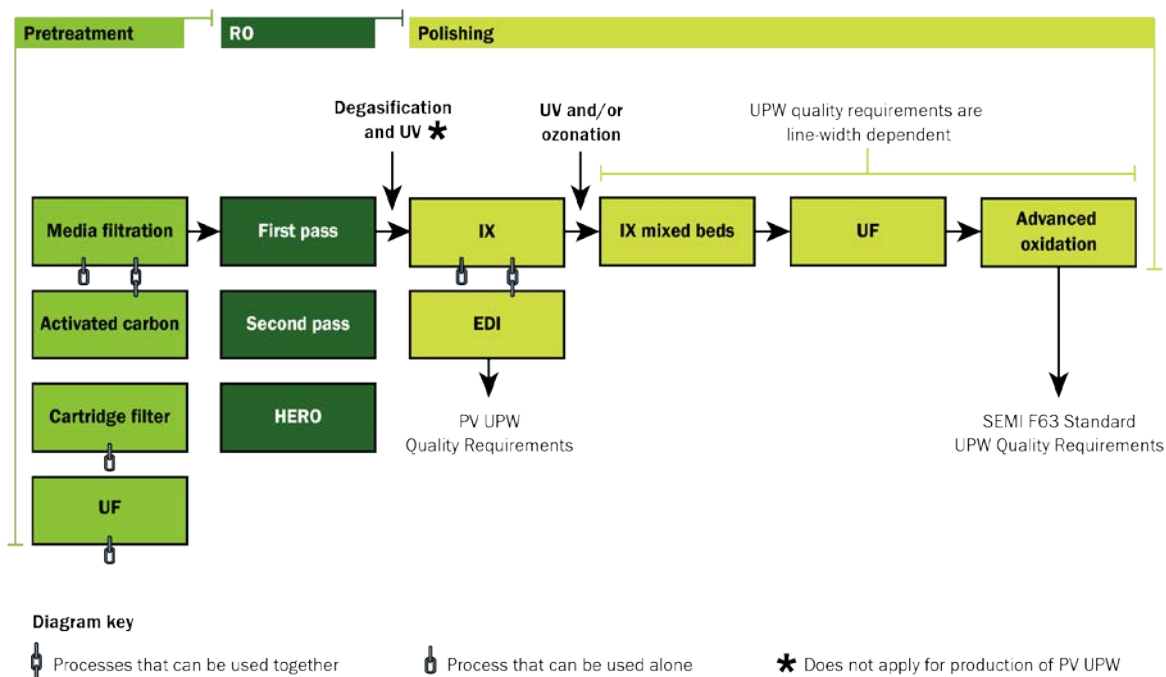


Fig.3.33. Tecnologías que pueden ser utilizadas juntas o separadas en la producción de UPW en la fabricación de semiconductores. Fuente: GWI, 2016.

Etapa 1. Vemos como en la etapa de pretratamiento, de forma conjunta o separada, se puede utilizar medios filtrantes con carbón activado, o bien ultrafiltración (UF).

Etapa 2. La desmineralización se puede hacer con ósmosis inversa (RO/OI) de un solo paso o de doble paso, en función de las especificaciones finales de la UPW. También si es necesario se puede utilizar el proceso avanzado de ósmosis inversa de alta eficiencia (*HEROTM- High Efficiency Reverse Osmosis*), desarrollado por General Electric Company. Este nuevo sistema trabaja con elevadísimas recuperaciones (caudal de permeado/caudal de alimentación) del orden del 90-98%. Por otra parte el permeado tiene una calidad mucho más alta en comparación con las tecnologías tradicionales de tratamiento de agua. Las posibles ventajas del proceso HERO, se pueden concretar entre otros en los siguientes puntos (GE 2016):

- *Prolonga la vida útil de la membrana en 4 a 6 años, reduciendo los costos operativos.*
- *Diseño robusto que permite manejar elevadas variaciones del agua de alimentación.*
- *Funcionamiento continuo con una recuperación superior al 90%.*
- *Poco o ningún bio-fouling y ensuciamiento orgánico, en comparación con un RO convencional.*
- *Permite cumplir las normas especificadas en las normas, ASTM, la SEMI F63's y ITRS.*

Etapa 3 de acondicionamiento (pulido inicial), con ella se pretende cumplir las exigencias normativas de calidad. Inicialmente se puede avanzar en la desmineralización final utilizando intercambio iónico (IX), solo o bien acoplado a la electrodesionización (EDI), con la cual se puede rebajar el contenido salino por debajo de 1 ppm. La pureza microbiológica se puede garantizar mediante la ozonización o bien la radiación ultravioleta (UV). Posteriormente, dependiendo del ancho de línea, se puede completar las características finales del agua

ultrapura mediante una nueva desmineralización con intercambio iónico de lecho mixto (MBIX)(pulido finalista). La ultrafiltración (UF) final, como etapa imprescindible en el antes del punto de uso. Se hace con membranas de tamaño de poro que rechace moléculas con peso entre 5.000-10.000 dalton. Para garantizar las exigencias en cuanto al TOC de las normas SEMI F63 ó ASTM D5127-13 (< 2-1 ppb), se puede utilizar finalmente oxidación avanzada.

Las tecnologías comentadas anteriormente, pueden acoplarse en otra secuencia diferente, en función de las características finales del agua de alta pureza que se desea conseguir. También desde hace unos años se está potenciando el reciclado y la reutilización de las aguas residuales generadas en las distintas etapas de fabricación de los semiconductores y hoy día es una prioridad absoluta, con el objeto de hacer sostenible el ciclo del agua (Fig.3.34) (Lee, 2016).

Debido a la gran cantidad de reactivos que utiliza (aproximadamente un centenar), *no* se ha desarrollado un proceso específico para el tratamiento de las aguas residuales de la industria electrónica. Los contaminantes incluyen agentes inorgánicos como ácidos (ácido fluorhídrico (HF), ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) o ácido fosfórico (H₃PO₄)); bases como el hidróxido amónico (NH₄OH); agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y multitud de agentes orgánicos y metales pesados(Cu, Co, Ni, Ti, etc)

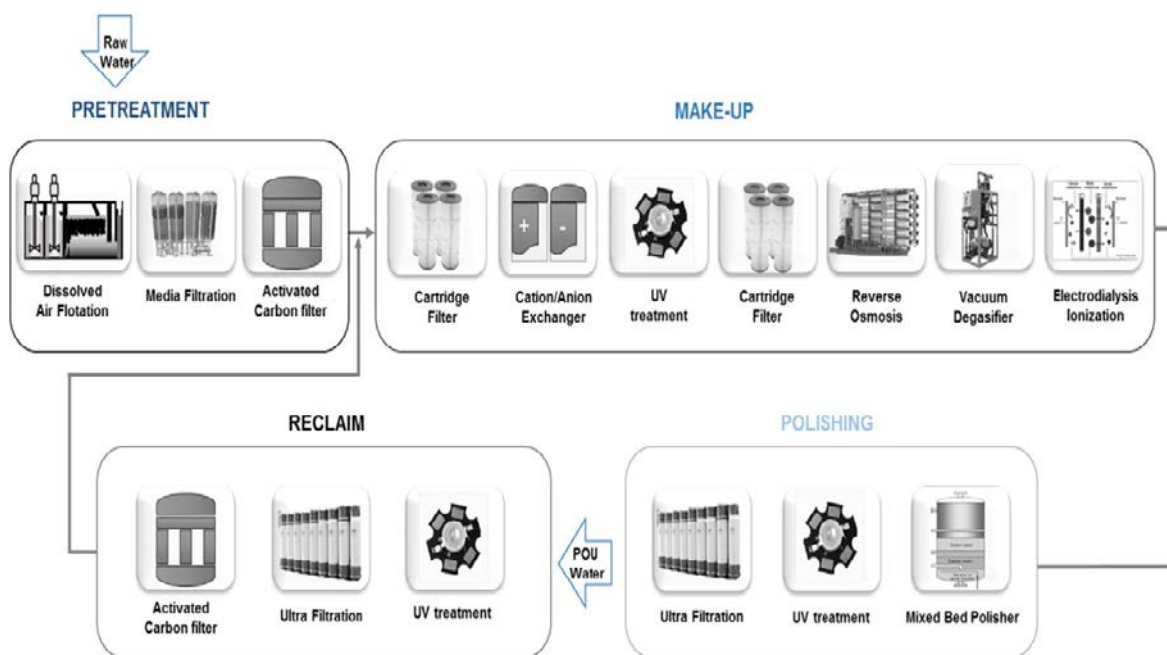


Fig.3.34. Diagrama de flujo de un sistema de tratamiento para la producción de agua ultrapura (UPW) en una factoría de semiconductores. La planta de tratamiento utiliza un proceso híbrido de membranas que implica una combinación de RO-MBDI-UF. Fuente: Lee et al. 2016.

El proceso anterior consta de tres etapas clásicas de proceso:

- 1) Pretratamiento. Filtrado convencional mediante filtros multicapa (MMF- Multimedia Filter) y un filtro de carbón activado (ACF- Activated Carbon Filter), el cual a través de un proceso de adsorción, fija cloro y materia orgánica.
- 2) Primer acondicionamiento (maquillaje). Microfiltración (MF)($<5\mu\text{m}$). Intercambio iónico (IX). Radiación ultravioleta (UV) para garantizar la ausencia microbiológica., seguida de otra etapa de microfiltración, como protección a la etapa siguiente de ósmosis inversa (RO/OI), con la cual se realiza una primera desmineralización. La eliminación finalista de compuestos iónicos, se realiza con electrodiálisis (ED) o electrodesionización (EDI), con ella se consigue eliminar sólidos muy por debajo de 1ppm.
- 3) Acondicionamiento final (pulido). Se realiza con intercambio iónico de lecho mixto (MBIX) (pulido finalista). Nuevo tratamiento antimicrobiano con radiación ultravioleta (UV) y ultrafiltración (UF) final, para garantizar la pureza del agua de alta pureza (UPW), antes del punto de uso (POU).
- 4) Etapa nueva de reciclado y reutilización, enviando el agua tratada a la cabeza del proceso, antes de la primera etapa de acondicionamiento, garantizando así la sostenibilidad del proceso.

3.2.3.2.4 *Aplicaciones industriales y soluciones comerciales*

La secuencia de tratamientos en casos concretos de una aplicación industrial, dependerá del tipo final de agua ultrapura que se deseamos conseguir. En el apartado anterior hemos visto que de un modo general siempre hay tres etapas básicas de acondicionamiento y una etapa posterior de reciclado :

- 1) Pretratamiento.
- 2) Acondicionamiento inicial (maquillaje).
- 3) Acondicionamiento finalista (pulido).
- 4) Recuperación, reciclado y reutilización de las aguas residuales.

Las mayores diferencias en los tratamientos aplicados para conseguir agua de alta pureza (UPW), en la fabricación de semiconductores (chip), dependerá del

ancho de línea que se adopte en dicho proceso que va desde 5.0 a 0.035 μm . Dependiendo de este factor, la norma más exigente de la ASTM D5127-13, vigente actualmente, contempla hasta siete tipos de aguas diferentes en cuanto a las exigencias normativas (Tabla 3.11). En consecuencia, los tratamientos en la etapa final de acondicionamiento (pulido final) serán diferentes y para ello se deberán aplicar las tecnología necesarias para conseguir un agua de alta pureza que cumpla con las exigencias de la norma.

Aplicación industrial

A continuación se presenta un caso de estudio de obtención de agua de alta pureza, que se corresponde con la clase E-1.2B, de la norma ASTM D5127-13, en una fábrica USA destinada a la fabricación de semiconductores (Fig. 3.35) (Singh, 2015).

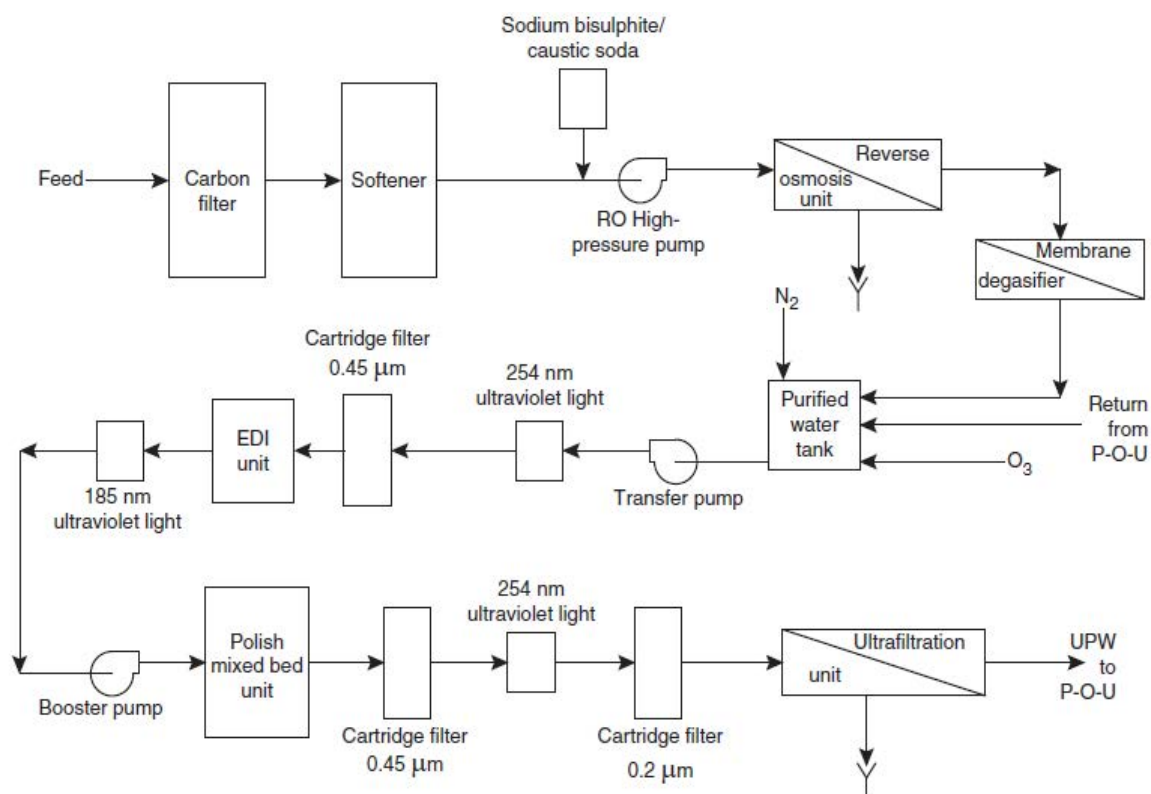


Fig.3.25. Figura 3.45 Diagrama de flujo de un proceso híbrido para la obtención de agua ultrapura destinada a la fabricación de semiconductores, en USA. Fuente: Singh, 2015.

El diagrama que se describe, es un típico proceso híbrido de membranas que consta de las siguientes etapas:

1) Etapa de Pretratamiento

El agua de alimentación inicial tiene las siguientes características:

Caudal : 15 m³/h
Sólidos totales (TDS) = 492 mg / l
Bicarbonato = 183 mg / l;
Cloruro = 61 mg / l;
Sulfato = 83 mg / l;
Sílice = 14 mg / l;
Potasio = 3 mg / l;
Sodio = 147 mg / l.

El agua es bombeada a través de un filtro de carbón activo (FAC) para eliminar cloro residual y materia orgánica y posteriormente se albanda utilizando resinas de intercambio iónico (IX), reduciendo la dureza total a < 2 mg/L. Posteriormente se filtra empleando microfiltración (MF) con tamaño nominal de poro <5 micras, para eliminar los posibles finos de la resina, antes de la etapa siguiente de ósmosis inversa y se almacena en un tanque intermedio.

2) *Etapa de acondicionamiento primario (maquillaje).*

Se realiza con ósmosis inversa de dos pasos, de tal forma que el permeado de la primera etapa de RO es la alimentación de la segunda etapa de RO. Las membranas utilizadas son compuestas de poliamida aromática (TFC- Thin Film Composite), de configuración espiral y con un rechazo nominal del 99%.

A la primera etapa de RO llega un caudal nominal de 16 m³/h. y se bombea a una presión de 35 bar. En esta unidad se obtienen 12 m³/h de permeado, con una recuperación del 75% [(12/16)*100], los restantes 4 m³/h de rechazo son enviados al desagüe. El permeado del primer paso se envía como alimentación al segundo paso, realizándose previamente un ajuste de pH con NaOH pasando el pH de 5,4 a 7,5-8,3. A pH alcalino, el gas CO₂ libre en agua se convierte en iones bicarbonato, que son fácilmente rechazados por las membranas.

La segunda etapa de RO produce de forma global 9 m³/h de permeado con una recuperación del 69% [(9/13)*100]. Después de este segundo paso de RO, se logra reducir la conductividad inicial de la alimentación desde 6.0 μ S / cm a menos de 0.2 μ S / cm en el permeado, correspondiente a un rechazo global de ~ 97%. El permeado obtenido se almacena en un tanque intermedio para el posterior acondicionamiento (pulido).

3) *Acondicionamiento finalista (pulido)*

Este proceso se hace en dos etapas secuenciales. Primeramente el agua purificada una vez privada de gases y tratada con radiación ultravioleta UV(254 nm), se pasa a través de un microfiltro esterilizante de 0,45 μm, para

posteriormente alimentar a la unidad de electrodesionización (EDI), con la que se reduce la concentración de sólidos a $< < 1\text{ppm}$. Posteriormente se trata de nuevo con luz ultravioleta UV de mayor intensidad a 185 nm, con lo cual se consiguen dos beneficios, destrucción microbiana y disminución sensible del TOC ($< 1\text{ppb}$), antes de entrar en la segunda etapa de acondicionamiento.

Posteriormente se hace el pulido final con intercambio iónico de lecho mixto (MBIX). Nueva filtración esterilizante a $0,45\ \mu\text{m}$, tratamiento antimicrobiano con radiación ultravioleta (UV) a 254 nm con lo cual eliminamos las posibles trazas de TOC, Nueva microfiltración a $0,2\ \mu\text{m}$ y ultrafiltración final (UF- MWCO de $< 10.000\ \text{Da}$), para garantizar la calidad del agua de alta pureza (UPW), antes del punto de uso (POU). El agua ultrapura final, cumple con la norma y su resistividad es de $18,2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$ a 25°C . La UPW se controla continuamente analizando sílice, oxígeno disuelto, recuento de partículas y TOC además de resistividad antes de que fluya al punto de uso (POU) a $15\ \text{m}^3 / \text{h}$.

Aplicación comercial

A continuación se describe el proceso comercial de obtención de agua de alta pureza (UPW) instalada en una planta de fabricación de obleas, ubicada en Escocia (UK). El sistema propuesto fue desarrollado por la empresa americana *GE Water & Process Technologies* (<https://www.gewater.com/>), denominado comercialmente como “GE DeltaFlow ®” (Fig. 3.36) (GE, 2016).



Fig.3.36. Planta de producción de agua ultrapura para la fabricación de obleas (wafer), (GE, 2016).

Básicamente consta de las siguientes etapas (Fig.3.37):

(1) *Etapa de Pretratamiento*

(2) *Etapa de acondicionamiento (maquillaje y pulido): Ciclo DeltaFlow*

(3) *Etapa de suministro agua ultrapura (pulido final): Bucle de UPW*

Las etapas (1) y (2) forman una unidad compacta que proporcionan en contiguo agua ya acondicionada a la etapa (3), que es la encargada de mantener finalmente operativo el suministro de agua ultrapura (UPW) a la planta de fabricación de obleas.

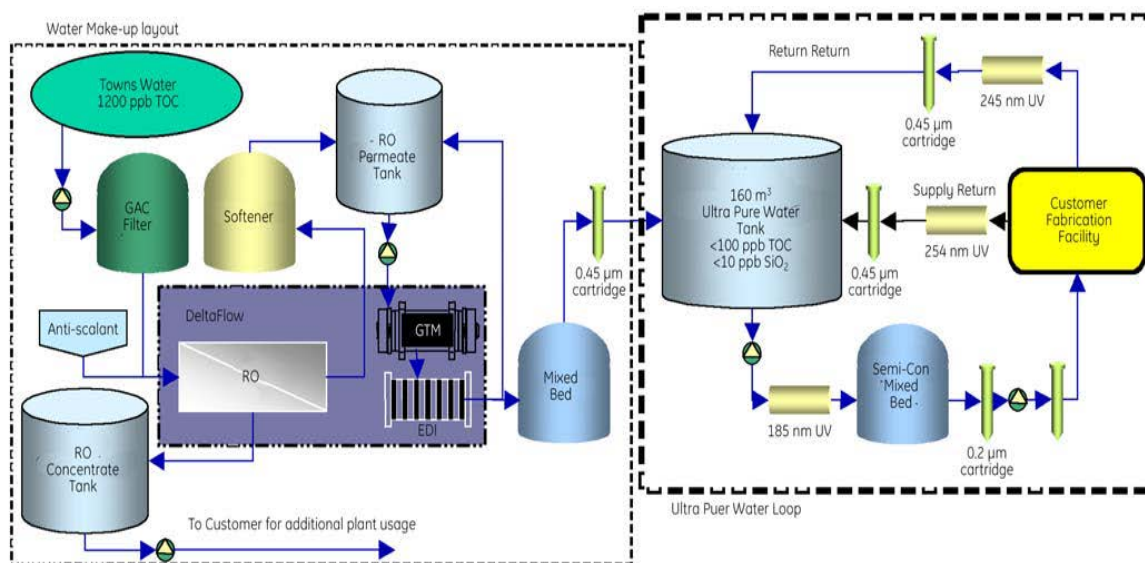


Fig.3.37. Etapas para la producción de agua de alta pureza.

(1) *Etapa de Pretratamiento*

El agua de alimentación es agua de la red municipal, con un contenido inicial de 1200 ppb de carbono orgánico total (TOC); es pretratada con carbón activado para la eliminación de cloro libre (muy dañino para las membranas de RO), dosificándose a continuación anti-escalante, para prevenir depósitos de calcio, hierro y bario. Posteriormente el agua pretratada entra en el ciclo DeltaFlow.

(2) *Etapa de acondicionamiento (maquillaje): Ciclo DeltaFlow*

- El sistema DeltaFlow está integrado por un equipo de ósmosis inversa (RO) de una o varias etapas en función de las características del agua de alimentación.
- Una unidad desgasificadora para la eliminación de dióxido de carbono y oxígeno disuelto utilizando un equipo de

membranas de transferencia de gas GTM® (GasTransfer Membrana) (Macklin, and Haas, 2016).

- La configuración de la unidad es de fibra hueca de polipropileno hidrófoba, con la fase gaseosa dentro de la fibra, permeable al gas y impermeable al agua. Cada fibra tipo hilo, tiene un diámetro exterior de 300 micras con poros permeables a los gases de 0,05 micras.
- Una unidad de electrodesionización (EDI) para la desmineralización extrema con el objeto de conseguir agua de alta pureza de máxima calidad. Está formada por un equipo de de membranas eléctricamente estimuladas que permite refinar aguas para procesos industriales. Los sistemas de EDI de *GE Water*, utilizan membranas de intercambio iónico de alta capacidad para eliminar no sólo las sales residuales, sino también las especies acuosas ionizables como el dióxido de carbono, el sílice, el amoníaco y el boro. La EDI presenta una ventaja sobre el resto de los procesos de intercambio iónico más tradicionales eliminando la necesidad de utilizar caros y peligrosos productos químicos en el proceso de regeneración de resina de intercambio iónico.

La corriente de salida del sistema DeltaFlow si no cumple ciertas especificaciones, es retornada de nuevo al tanque de permeado de la ósmosis inversa (RO) para ser tratada de nuevo. La corriente apta, sufre una posterior desmineralización final (como seguridad), en una unidad de lecho mixto (MBIX), pasando a continuación a través de un microfiltro esterilizante de 0,45 µm, almacenándose finalmente en el tanque de agua ultrapura (UPW), con una calidad de : TOC <100 ppb y SiO₂ <10 ppb pulida por lechos mixtos a calidad de agua desmineralizada (DI) antes de entrar en el tanque de almacenamiento UPW.

(3) Etapa de suministro agua ultrapura (pulido final): Bucle de UPW

El agua ultrapura se almacena en un depósito de 160 m³ Este tanque se mantiene en una atmósfera de nitrógeno para evitar la penetración de oxígeno. El agua ultrapura se bombea constantemente alrededor del bucle UPW para evitar así una

posible proliferación microbiana. Este lazo está integrado por los siguientes elementos :

- Unidades de UV de 185 nm y 254 nm para reducción de TOC.
- Desionizadores de seguridad para el pulido final (UPMB- Ultra Pure mixed beds) obteniendo agua ultrapura UPW con una resistividad $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.
- Microfiltración absoluta con cartuchos 0,2 y 0,1 μm para la reducción de partículas y posible contaminación microbiológica.

La UPW así obtenida, se introduce en el circuito de fabricación y posteriormente es devuelta por dos líneas separadas que son tratadas con luz UV de 254 nm para control biológico y con filtros de cartucho absolutos de 0,45 μm para el control de partículas, retornando al tanque de almacenamiento.

El segundo sistema, bucle de agua ultrapura UPW, produce el agua que se utiliza en el proceso de producción de la oblea. El bucle UPW tiene un caudal de 90 m^3 / h . Esto asegura en todo momento un caudal constante de agua ultrapura a la línea de suministro, evitando así el crecimiento biológico en la superficie de las tuberías dentro del bucle.

3.2.3.3 Producción de agua de alta pureza (UPV) en otras industrias

Bennet (2004), analiza varios casos de estudio de soluciones comerciales aplicadas con el objeto de obtener aguas de alta pureza, llevadas a cabo empresas de varios sectores industriales: *BP Solar* (Frederick Maryland, USA , 2001), *Anglian Water Services (AWS)* (Greatham and Seal Sands, area de Teesside, UK, 2001); *British Sugar's CHP* (Bury St Edmunds, UK, 1998) y la *Diablo Canyon (DCPP)* (central eléctrica en California, USA, 1992).

Dependiendo del origen del agua de alimentación, se han utilizado diferentes tecnologías tales como la electrodesionización (EDI), el intercambio iónico mixto (MBIX) (mezcla de resinas catiónicas y aniónicas) y la ósmosis inversa (RO). Posiblemente el acoplamiento EDI con la RO utilizada como pretratamiento, sea la solución de mayor futuro, aunque dependerá de las características del agua de alimentación y de los requerimientos normativos del agua de alta pureza final.

CAPITULO IV

EL AGUA DE CALIDAD FARMACÉUTICA

(WPU)

CAPÍTULO IV

EL AGUA DE CALIDAD FARMACÉUTICA (WPU)

4.1 La Industria Farmacéutica

La industria farmacéutica a nivel global, es uno de los sectores industriales de alta tecnología más dinámico del mercado y por sus implicaciones con la salud, una de las industrias clave del desarrollo mundial. Algunos datos avalan su importancia en la economía global, incluyendo el sector biotecnológico y el de la distribución farmacéutica (DTTL, 2016)

El agua de alta pureza es clave en la etapa de fabricación de muchas especialidades farmacéuticas, bien de forma directa como materia prima, o coadyuvante de los procesos de fabricación. Se espera que para el 2016 el volumen de negocio del agua de alta pureza en el sector farmacéutico alcance 3800 millones de dólares, lo cual pone de manifiesto el enorme potencial de crecimiento de la industria de WPU en todo el mundo (Gasson, 2014).

Las ventas mundiales de productos farmacéuticos podrían llegar a 1,4 billones de dólares en 2019 y el crecimiento del gasto farmacéutico debería coincidir con el crecimiento del gasto sanitario en un promedio del 4,3 por ciento durante el período 2015-2019, con una recuperación de la tendencia ascendente desde el año 2015 (Fig. 4.1) (DTTL, 2016).

Las ventas de medicamentos asociados al sector biotecnológico, tales como vacunas, medicamentos obtenidos por ingeniería genética (hormonas, incluyendo anticuerpos monoclonales y productos recombinantes, etc.) y otros medicamentos biotecnológicos, se estimaban en 289.000 millones de dólares en 2014 y se prevé que crezcan hasta 445.000 millones de dólares en 2019 (Fig.4.2). Además, las ventas de este sector aumentarán del 23% en 2014 a 26 por ciento en 2019 (Fig. 4.3) (DTTL-LSHC, 2015).

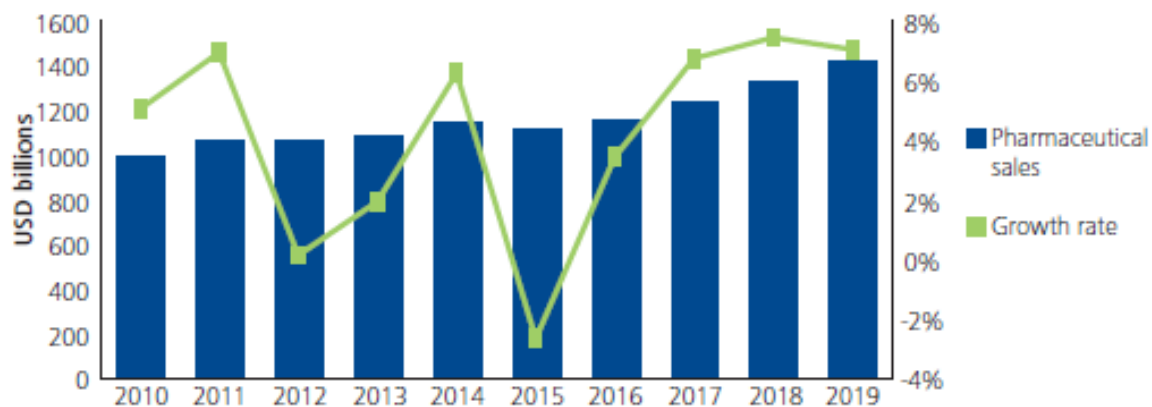


Fig.4.1. Ventas del segmento farmacéutico a nivel mundial y evolución de su tasa de crecimiento. Fuente: DTTL, 2016.

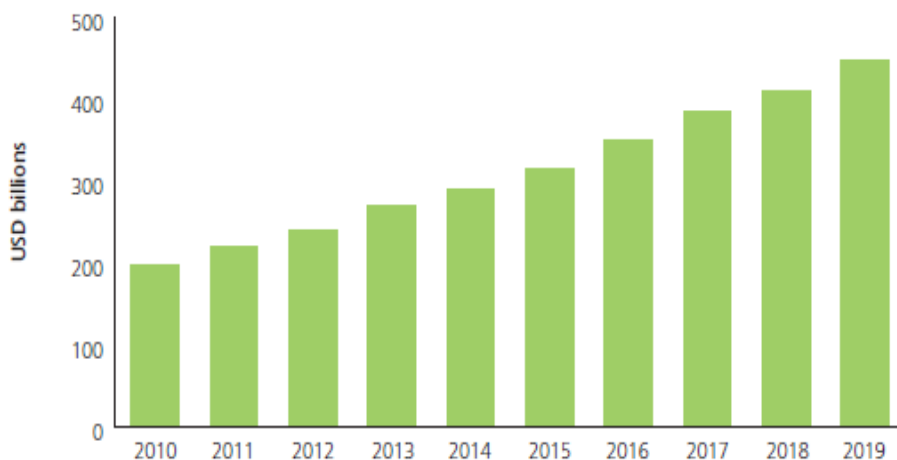


Fig.4.2. Estimación de la evolución global del mercado biotecnológico. Fuente: DTTL-LSHC, 2015.

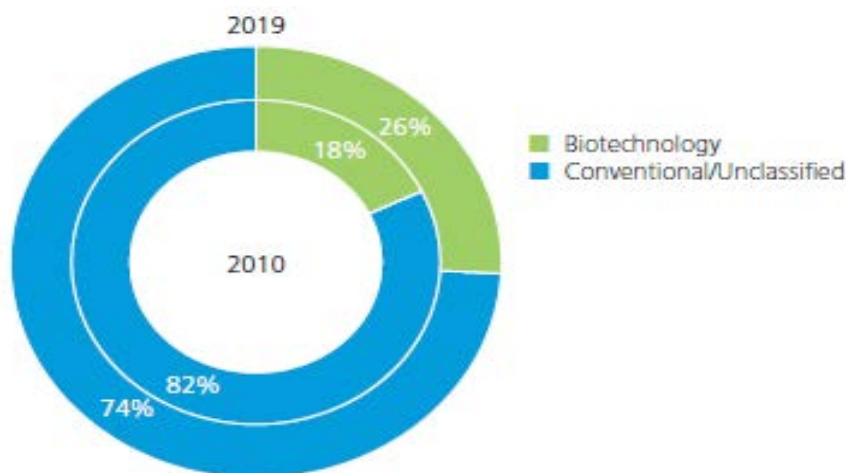


Fig.4.3. Porcentaje de ventas de medicamentos convencionales y los obtenidos mediante biotecnología en el período 2010-2019. Fuente: DTTL-LSHC, 2015.

Las ventas del sector farmacéutico mundial a precio de coste (fábrica), correspondiente al año 2015, fue de 715.992 millones de euros (794.393 millones de dólares). La distribución por grandes área geográficas puede verse en la Fig.4.4. El mercado norteamericano (Estados Unidos y Canadá) siguió siendo el

mercado más grande del mundo con una cuota del 48,7%, muy por delante de Europa y Japón (EFPIA, 2016)

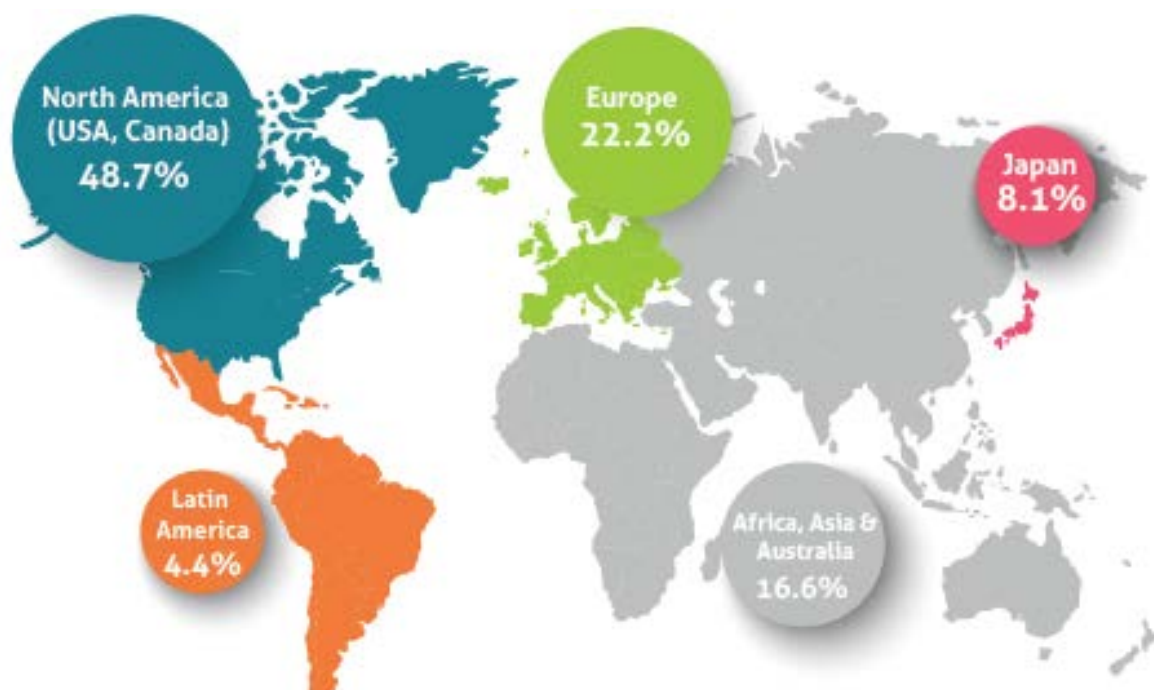


Fig.4.4. Desglose de las ventas a precio de coste del mercado farmacéutico mundial relativas al año 2015. Fuente : IMS Health (MIDAS), May 2016 (data relate to the 2015 audited global retail and hospital pharmaceutical market at ex-factory prices), in: EFPIA, 2016.

Nota: Europe incluye: Turquía, Rusia y Ucrania

4.2 El Agua de calidad farmacéutica (WPU)

El agua de calidad farmacéutica (WPU-Water Pharmaceutical Use), se utiliza ampliamente en la industria farmacéutica como materia prima para la fabricación de múltiples formas farmacéuticas, productos farmacéuticos activos (PAP) y productos intermedios, así como disolvente o reactivo analítico. Por estos motivos debe reunir unos requisitos de pureza muy estrictos, que vienen especificados en las Farmacopeas de referencia: *The United States Pharmacopoeia (USP)*, *The European Pharmacopoeia (Ph Eur/EP)* y *la The Japanese Pharmacopoeia (JP)*, entre otras. Así por ejemplo la USP39, en el documento General Chapter <1231> *WATER FOR PHARMACEUTICAL PURPOSES*, se recogen los aspectos más importantes en todo lo relativo al agua de calidad farmacéutica (USP39, 2017; EP, 2016)

Por lo que respecta a España, la Farmacopea Europea se traslada a nuestro ordenamiento jurídico a través de la *Orden SSI / 23/2015, de 15 de enero, por la que se aprueba la quinta edición de la Real Farmacopea Española y la segunda edición del Formulario Nacional* (BOE nº 18, de 21 de enero de 2015, pg. 4272-4278). De acuerdo con la Ley 29/2006, de 26 de julio (Jefatura del Estado «BOE» núm. 178, de 27 de julio de 2006 Referencia: BOE-A-2006-13554) se establece que la Real Farmacopea Española está constituida por las monografías contenidas en la Farmacopea Europea del Consejo de Europa y, en casos justificados, por las monografías peculiares españolas.

4.2.1 Clasificación de los tipos de aguas WPU

Del análisis de los diferentes tipos de aguas para aplicaciones farmacéuticas (WPU) recogidos en las farmacopeas de referencia (USP, EP y JP), se observa que se mencionan dos tipos que podríamos decir *básicos*, que aparecen referenciadas en las tres Farmacopeas, como son , el “*agua purificada (WP)*” y el “*agua para inyección (WFI)*”. La Farmacopea Europea (EP) contempla un nuevo tipo, el “*agua altamente purificada (HPW)*”. La Farmacopea Americana (USP) contiene hasta 10 tipos de aguas, incluidas las derivadas de las anteriormente denominadas como básicas.

Las equivalencias de los diferentes tipos de aguas para usos farmacéuticos, contemplados en las tres Farmacopeas, se indican en la Tabla 1 (Hernández-Cardoso, 2011) y los diferentes tipos de aguas contenidos en la USP38 (2015) aparecen en la Fig.4.5.

A continuación se indican las características de los tipos básicos de aguas para usos farmacéuticos.

Tabla 2.3. Distintos tipos de agua en diferentes farmacopeas*

| | Water Type | USP 34 | EP 6.3 | JP XV |
|----|---|---------------|---------------|--------------|
| 1 | Water for Injection (bulk) | + | + | + |
| 2 | Water for Injection/sterilized (containers) | + | + | + |
| 3 | Highly Purified Water (bulk) | | + | |
| 4 | Purified Water (bulk) | + | + | + |
| 5 | Purified Water (containers) | + | + | |
| 6 | Sterile Purified Water (bulk) | | | + |
| 7 | Sterile Purified Water (containers) | + | | |
| 8 | Bacteriostatic Water for Injection (containers) | + | | |
| 9 | Sterile Water for Inhalation (containers) | + | | |
| 10 | Sterile Water for Irrigation (containers) | + | | |
| 11 | Water for Hemodialysis (bulk + containers) | + | + | |
| 12 | Water (tap, well) | | | + |
| 13 | Pure Steam | + | | |

*Hernández-Cardoso (2011)

4.2.1.1 Agua purificada (WP)

El agua purificada se utiliza como excipiente para la formulación de productos no inyectables, que no entran en contacto con la sangre. Debe ser químicamente pura, pero no tiene que ser biológicamente ultra pura. El *Agua purificada (WP)*, debe cumplir con los requisitos de pureza química iónica y orgánica y debe ser protegida de la contaminación microbiana. La calidad mínima de la fuente o el agua de alimentación para la producción de agua purificada es el agua potable, que se obtiene generalmente a partir de un abastecimiento público. El concepto de **“potable”** se aplica al agua que cumple con los requisitos establecidos en las legislaciones de referencia como la EPA (EE.UU.), UE, Japón y la OMS, así como las contempladas en el ordenamiento jurídico de los distintos países.

Esta fuente de agua, puede purificarse usando las operaciones básicas que incluyen generalmente filtración, desionización, destilación, intercambio iónico, ósmosis inversa u otros procedimientos de purificación adecuados.

4.2.1.2 Agua para inyección (WFI)

El agua para inyección debe cumplir con los requisitos de pureza química del agua purificada y, además, debe cumplir con los requisitos de pureza biológicos estrictos, ya que este tipo de agua entra en contacto con la sangre. En la industria farmacéutica se utiliza como un excipiente en la producción de preparaciones parenterales, por lo que debe controlarse estrictamente el contenido de endotoxinas

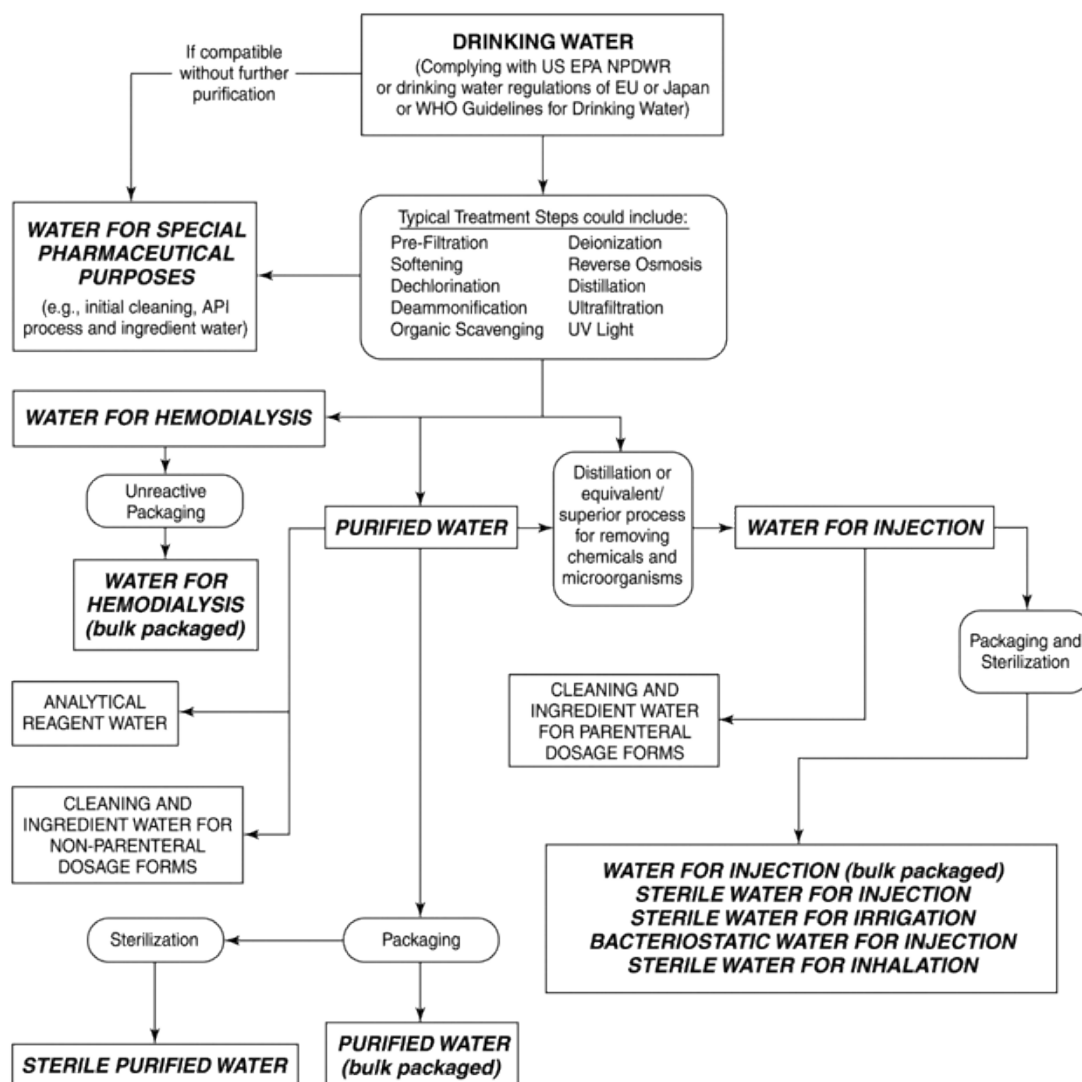


Fig. 4.5. Distintos tipos de aguas para aplicaciones farmacéuticas contempladas en la (USP38).

4.2.1.3 Agua para hemodiálisis (WFH)

Es un agua que se utiliza para aplicaciones de hemodiálisis, principalmente la dilución de las disoluciones de los concentrados de hemodiálisis. Se produce a partir de agua potable con las especificaciones indicadas anteriormente y además, sufre una posterior purificación con el objeto de reducir aún sensiblemente los componentes químicos y microbiológicos. Este tipo de agua no contiene agentes antimicrobianos añadidos y no está diseñada para ser inyectada.

4.2.1.4 Agua altamente purificada (WHP)

Este tipo de agua sólo aparece contemplada en la Farmacopea Europea (EP) y debe cumplir el mismo estándar de calidad que el agua para inyecciones (*WFI*), incluyendo el límite establecido para las endotoxinas, sin embargo el tratamiento para su obtención puede ser diferente. Las tecnologías utilizadas en la preparación del *HPW* son una combinación de la osmosis inversa de doble paso (RO) acoplado a otras técnicas como la ultrafiltración (UF) y la desionización (IX).

4.3. Producción de agua de alta pureza para la Industria Farmacéutica

La producción de agua ultrapura (*WPU*) para la Industria Farmacéutica, es un proceso complejo en el cual están implicadas varias tecnologías de purificación, que incluye entre otras la ultrafiltración (UF), la ósmosis inversa (RO) y el intercambio de iónico (IX). La tecnología de la ósmosis inversa (RO) incorporada desde hace años, es la que está ocupando día a día una mayor importancia en dichos procesos. Como la RO tiene un papel crítico en la producción de WPU cada día están adquiriendo mayor interés tecnológico, la búsqueda de los efectos sinérgicos de otras tecnologías, para mejorar el rendimiento en los sistemas de producción de agua ultrapura.

El control de la calidad microbiológica del agua es importante para muchas de sus aplicaciones. La especificación microbiana necesaria para un determinado tipo de agua depende de su uso.

4.3.1. Características del agua de usos farmacéutico (WPU)

Las características del agua de calidad farmacéutica (WPU), integradas por el agua purificada (PW), el agua para inyección (WFI), el agua para hemodiálisis (WFH), y el agua altamente purificada (WHP), así como los requisitos que deben cumplir los distintos tipos de aguas, están contempladas en las diferentes Farmacopeas de los distintos países y publicaciones especializadas, que a modo de ejemplo pueden verse en las Tablas 4.1 y 4.2 (Bennett, 2009 y 2007). No obstante como referentes universales se usan los criterios establecidos en la The United States Pharmacopoeia (USP), The European Pharmacopoeia (Ph Eur/EP) y la The Japanese Pharmacopoeia (JP), entre otras.

La USP y la EP han adoptado normas similares para la calidad de las aguas de uso farmacéutico sobre las clases **PW y WFI**. Con la publicación de la cuarta edición del EP en 2002, se introduce un nuevo tipo de agua (Highly Purified Water-HPW). HPW se aplica en la producción de medicamentos que requieren altos estándares para ser cumplidos en el campo de la microbiología, pero donde WFI no es obligatorio. El Agua Altamente Purificada (**HPW**), cumple con las especificaciones para la WFI pero en que su producción, se utilizan medios distintos a la destilación. Un análisis comparativo de los requisitos exigidos al agua de calidad farmacéutica (WPU) en las diferentes farmacopeas fue publicado recientemente (Shukshith and Gupta, 2016; Critical Process, 2016; Pure Water Group, 2016) (Tablas 4.3; 4.4 y 4.5).

La mayoría de los sistemas utilizan un proceso de ósmosis inversa combinada con desionización para producir WP. La gran mayoría de los sistemas de WFI utilizan destilación como el proceso de tratamiento final, debido a su amplia aceptación en todo el mundo, tal como se puede encontrar descrito en las diversas farmacopeas (USP, EP, JP, BP). Recientemente se han realizado cambios normativos en este campo.

Tabla 4.1. Características del agua purificada (PW). Tomada de Bennet, A, 2009.

| Parameter | Units | US Pharmacopeia | European Pharmacopeia |
|----------------------------|--------------|---|---|
| TOC | mg/l as C | 0.50 | <0.5 (Optional) |
| Oxidisable substances | n/a | Optional | Optional faint pink color remains |
| Conductivity | µS/cm @ 25°C | <1.3 (Stage 1 test) | <5.1 |
| Nitrate (NO ₃) | mg/l | n/a | <0.2 |
| Heavy metals | mg/l as Pb | n/a | <0.1 |
| Aerobic bacteria | CFU/ml | <100 (Action level) minimum sample – 1.0 ml for pour plate method | <100 (Action Limit) sample size based on expected result |

Tabla 4.2. Características del agua para inyección (WFI). Adaptada de A. Bennet ,2007.

| Parameter | Units | USP | Ph. Eur. |
|----------------------------|-------------------------------|--|--|
| TOC | mg carbon per litre | 0.50 | < 0.5 |
| Conductivity | µS/cm @ 25 oC Stage 1 test | < 1.3 | < 1.3 |
| Nitrate (NO ₃) | ppm | n/a | < 0.2 |
| Heavy metals | ppm as Pb | n/a | < 0.1 |
| Aerobic bacteria | CFU/100 ml | < 10 (Action level) (minimum sample – 100 mL membrane filtration method) | < 10 (Action Limit) (minimum 200 ml sample, membrane filtration method) |
| Bacterial endotoxins | EU/ml | < 0.25 | |
| | IU/ml | | < 0.25 |

Tabla 4.3. . Diferentes estándares de agua para usos farmacéuticos* .

| Parameter | Purified Water | | Highly Purified Water | | Water for Injection | |
|---------------------------------------|----------------|---------------|-----------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | USP | Ph Eur (bulk) | USP | Ph Eur (bulk) | USP | Ph Eur (bulk) |
| TOC (ppb C) | 500 | 500 | NA | 500 | 500 | 500 |
| Conductivity @ 20°C | NA | ≤ 4.3 µS/cm | NA | ≤ 1.1 µS/cm | NA | ≤ 1.1 µS/cm |
| Conductivity @ 25°C | ≤ 1.3 µS/cm | NA | NA | NA | ≤ 1.3 µS/cm | NA |
| Nitrate (NO ₂) | NA | ≤ 0.2 ppm | NA | ≤ 0.2 ppm | NA | ≤ 0.2 ppm |
| Heavy Metals (ppm as Pb) | NA | ≤ 0.1 ppm | NA | NA | NA | NA |
| Aerobic Bacteria | ≤ 100 CFU/ml | ≤ 100 CFU/ml | NA | ≤ 10 CFU/100ml | ≤ 10 CFU/100ml | ≤ 10 CFU/100ml |
| Bacterial Endotoxins (EU/ml or IU/ml) | NA | NA | NA | ≤ 0.25 | ≤ 0.25 | ≤ 0.25 |

* Tomado de Shukshith y Gupta (2016); NA(Requisito no aplicable)

Tabla4.4. Requisitos para los distintos tipos de aguas en la USP y Ph Eur. Fuente: Critical Process Filtraron, Inc. 2016 .

| Parameter | Purified Water | | Highly Purified Water | | Water for Injection | |
|---------------------------------------|----------------|---------------|-----------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | USP | Ph Eur (bulk) | USP | Ph Eur (bulk) | USP | Ph Eur (bulk) |
| TOC (ppb C) | 500 | 500 | NA | 500 | 500 | 500 |
| Conductivity @ 20°C | NA | ≤ 4.3 μS/cm | NA | ≤ 1.1 μS/cm | NA | ≤ 1.1 μS/cm |
| Conductivity @ 25°C | ≤ 1.3 μS/cm | NA | NA | NA | ≤ 1.3 μS/cm | NA |
| Nitrate (NO2) | NA | ≤ 0.2 ppm | NA | ≤ 0.2 ppm | NA | ≤ 0.2 ppm |
| Heavy Metals | | | | | | |
| (ppm as Pb) | NA | ≤ 0.1 ppm | NA | NA | NA | NA |
| Aerobic Bacteria | ≤ 100 CFU/ml | ≤ 100 CFU/ml | NA | ≤ 10 CFU/100ml | ≤ 10 CFU/100ml | ≤ 10 CFU/100ml |
| Bacterial Endotoxins (EU/ml or IU/ml) | NA | NA | NA | ≤ 0.25 | ≤ 0.25 | ≤ 0.25 |

* NA (Requisito no aplicable)

Tabla 4.5. Diferencias entre PW, HPW y WFI, contempladas en la USP y la EP. Fuente: Pure Water Group, 2016.

| | Purified Water | | Highly Purified Water | | Water For Injection | |
|--------------|--|--|-----------------------|--|---------------------------------|---|
| | USP | EP | USP | EP | USP | EP |
| Process | Distillation, reverse osmosis and any other suitable process | Distillation, ion exchange, reverse osmosis and any other suitable process | N/A | Double-pass reverse osmosis coupled with other suitable techniques such as ultrafiltration and deionisation, for example | Distillation or reverse osmosis | Distillation |
| Conductivity | ≤ 1.3 μS/cm @ 25°C | < 4.3 μS/cm @ 20°C | N/A | ≤ 1.1 μS/cm @ 20°C | ≤ 1.3 μS/cm @ 25°C | ≤ 1.1 μS/cm @ 20°C |
| Bacteria | 100 cfu/ml (suggested) | < 100 cfu/ml | N/A | < 10 cfu/ 100 ml | < 10 cfu/ 100 ml (suggested) | < 10 cfu/ 100 ml |
| Endotoxin | N/A | < 0.25 IU/ml (only for bulk water for dialysis) | N/A | < 0.25 IU/ml | < 0.25 IU/ml | < 0.25 IU/ml |
| TOC | 500 ppb | ≤ 0.5 mg/l | N/A | ≤ 0.5 mg/l | 500 ppb | ≤ 0.5 mg/l |
| pH | 5-7 | 5-7 | N/A | 5-7 | 5-7 | 5-7 |
| Nitrates | N/A | ≤ 0.2 ppm | N/A | ≤ 0.2 ppm | N/A | ≤ 0.2 ppm |
| Heavy metals | N/A | ≤ 0.1 ppm | N/A | ≤ 0.1 ppm | N/A | ≤ 0.1 ppm |
| Aluminium | N/A | ≤ 10 ppb (if intended for use in the manufacture of dialysis solutions) | N/A | ≤ 10 ppb (if intended for use in the manufacture of dialysis solutions) | N/A | ≤ 10 ppb (if intended for use in the manufacture of dialysis solutions) |

Las características de los diferentes tipos de agua recogidos en la Real Farmacopea Española y la Farmacopea Europea (EP), se indican en la Tabla 4.6 (RFE, 2002; EP, 2012).

Tabla4.6. Características de los diferentes tipos de aguas contemplados en la Real Farmacopea Española (RFE, 2002; 2ª Edición) y la European Pharmacopea 6, th Edition (EP, 2009)*

| Parámetro | Agua Purificada (PW), Ref:0008 | Agua para Inyección (WFI), Ref: 0169 | Agua altamente Purificada (WHP), Ref: 1927 |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| TOC (mg/L) como C | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 |
| Conductividad (20°C) (μS/cm) | ≤ 4,3 | ≤ 1,1 | ≤ 1,1 |
| Endotoxinas (IU/ml) | ≤ 0,25 | ≤ 0,25 | NA |
| Bacterias aerobias (CFU/100 ml) | NA | ≤ 10 | ≤ 10 |

* Elaboración propia a partir de dichas Farmacopeas. Notas: NA (No aplicable); IU (Unidades Internacionales); CFU (Unidades Formadoras de Colonias)

Las equivalencias entre los diferentes tipos de aguas para usos farmacéuticos recogidas en las diferentes farmacopeas, USP, EP y JP se resumen en la Tabla 4.7 (Hernández-Cardoso, 2011).

Tabla4.7. Diferentes tipos de aguas para usos farmacéuticos recogidas en las distintas Farmacopeas. Fuente : Hernández-Cardoso, 2011.

| | Water Type | USP 34 | EP 6.3 | JP XV |
|----|---|--------|--------|-------|
| 1 | Water for Injection (bulk) | + | + | + |
| 2 | Water for Injection/sterilized (containers) | + | + | + |
| 3 | Highly Purified Water (bulk) | | + | |
| 4 | Purified Water (bulk) | + | + | + |
| 5 | Purified Water (containers) | + | + | |
| 6 | Sterile Purified Water (bulk) | | | + |
| 7 | Sterile Purified Water (containers) | + | | |
| 8 | Bacteriostatic Water for Injection (containers) | + | | |
| 9 | Sterile Water for Inhalation (containers) | + | | |
| 10 | Sterile Water for Irrigation (containers) | + | | |
| 11 | Water for Hemodialysis (bulk + containers) | + | + | |
| 12 | Water (tap, well) | | | + |
| 13 | Pure Steam | + | | |

Si se analizan las características de los diferentes tipos de aguas comentados, en las diferentes Farmacopeas (PW, WFI y HPW), vemos que son prácticamente coincidentes, de ahí que la tendencia universal es admitir las indicaciones propuestas en las tres grandes farmacopeas, a saber, la The United States Pharmacopoeia (USP), The European Pharmacopoeia (Ph Eur/EP) y la The Japanese Pharmacopoeia (JP) (Fig. 4.6) (Vielle, 2012).



Fig.4.6 Las tres grandes Farmacopeas. Fuente: Vielle, 2012.

Por este motivo existe la necesidad de armonizar los contenidos de las diferentes Farmacopeas y a tal fin, hay comités internacionales encargados de esta labor. En el proceso de armonización internacional interviene el Grupo de Discusión de las Farmacopeas (PDG - Pharmacopoeial Discussion Group). Este Grupo está integrado por miembros pertenecientes a la JP, Ph. Eur., USP, interviniendo un representante de la OMS como observador. El Objetivo fundamental, es la armonización de los capítulos generales y llegar a métodos o requisitos intercambiables (McMath, 2014; Vielle, 2012; WHO, 2012).

A tal fin el PDG actúa a dos niveles:

a) Procedimiento del PDG:

http://www.edqm.eu/medias/fichiers/Working_Procedures_of_the_PDG.pdf

b) Estado del trabajo del PDG:

http://pharneuropa.edqm.eu/home/menupage/English/Pharmacopoeial%20Harmonisation/PDG_State_of_Work_E.pdf

Recientemente se ha publicado un detallado estudio del papel histórico jugado por de las Farmacopeas en relación con la salud de la población, la estructura de sus contenidos, así como el alcance de las mismas. En dicho artículo podemos ver la situación de las diferentes Farmacopeas a nivel global (Tabla 4.8), (Gómez Saavedra, et al. 2016).

Actualmente están vigentes, la 5ª edición de la Real Farmacopea Española (RFE, 2015). La 17ª edición de la Japanese Pharmacopoeia, que entró en vigor en el

mes de abril de 2016 (JP, 2016). La 9^o edición de la European Pharmacopoeia (EP, 2017), que entró en vigor el mes de enero de 2017. La The US Pharmacopoeia (USP 39–NF 34), que entró en vigor en diciembre de 2016 (USP, 2016) y está previsto la USP 40–NF 35, entre en vigor en el mes de mayo de 2017 y la USP- 41 NF 36, en mayo de 2018 (USP, 2017) (Fig. 4.7).

Tabla 4.8. Situación de las farmacopeas a nivel internacional*

| ALCANCE | NOMBRE DE LA FARMACOPEA |
|--|---|
| Organización Mundial de la Salud (OMS/WHO) | Farmacopea Internacional |
| Regional | Europa |
| Unión Europea | Farmacopea Europea |
| Nacional | Europa |
| Alemania | Farmacopea Alemana / F. homeopática |
| Croacia | Farmacopea Croata |
| España | Real Farmacopea Española |
| Finlandia | Farmacopea Europea |
| Francia | Farmacopea francesa |
| Gran Bretaña | Farmacopea Británica |
| Portugal | Farmacopea Portuguesa |
| Republica Checa | Farmacopea Checa |
| Serbia | Farmacopea Yugoslava |
| Suecia | Farmacopea Europea |
| Suiza | Farmacopea Helvética |
| Nacional | Europa del Este |
| Rusia | Farmacopea del Estado de la Federación Rusa |
| Ucrania | Farmacopea del Estado de Ucrania |
| Nacional | Asia |
| China | Farmacopea de la Republica Popular China |
| Corea | Farmacopea Coreana |
| Japón | Farmacopea Japonesa |
| India | Farmacopea de la India/F. Ayurvédica |
| Nacional | América |
| Estados Unidos (USA) | Farmacopea USA / F. Herbolaria Americana |
| Argentina | Farmacopea Argentina |
| Brasil | Farmacopea Brasileira/ F.Homeopática |
| Chile | Farmacopea Chilena |
| México | Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos/ F. Herbolaria/ Farmacopea Homeopática |

* Elaboración propia a partir de: Gómez Saavedra, et al. 2016.



Fig. 4.7. Farmacopeas vigentes en la actualidad

4.3.2. Calidades del agua para usos farmacéuticos

Los diferentes tipos de aguas de usos farmacéutico (WPU) descritas anteriormente, se utilizan en la industria para distintos fines y su aplicación depende de la cadena de producción del producto final. La base para la obtención de los diferentes tipos de aguas de calidad farmacéutica: Agua purificada-WP; Agua para inyección-WFI; Agua para hemodiálisis-WFH y Agua altamente purificada-WHP, es el agua potable. Es responsabilidad del fabricante en cada caso, utilizar el agua potable que cumpla con requisitos normativos fijados por la autoridad competente. Su calidad siempre debe ser verificada en el punto de uso. El agua potable puede utilizarse también para diferentes fines, tales como la síntesis química o los procesos de limpieza.

4.3.2.1 Evolución de la normativa en la Ph. Eur. y la USP para el agua de uso farmacéutico.

La utilización de los diferentes tipos de aguas de uso farmacéutico contempladas en la Farmacopea Europea, está regido por la normativa emanada de la European Agency for the Evaluation of Medicinal Products (EMEA , 2002; Mangel 2002) .

Recientemente esta norma ha sido actualizada y revisada por la European Medicines Agency (EMA, 2017), introduciendo modificaciones en la preparación del agua para inyección (WFI).

Desde el año 2002, fecha de entrada en vigor de la referida normativa (CPMP/QWP/158/01 y EMEA/CVMP/115/01), se han mantenido discusiones sobre la necesidad de incluir tecnologías de “no destilación” como método para la producción de agua para inyecciones (WFI-0169) y eventualmente, durante la 154ª Sesión, el Ph. Eur., la Comisión adoptó una revisión de la monografía sobre el agua para inyecciones (0169), que permite utilizar tecnologías distintas a la destilación para la producción de WFI. La monografía revisada se publicó en el Suplemento Ph. Eur. 9.1 y entró en vigor en abril de 2017, (EMEA, 2016).

La revisión de la monografía es el resultado de amplias consultas con las partes interesadas. Se basa en los resultados de una encuesta realizada por la EDQM (European Directorate for the Quality of Medicines & Health Care) en marzo de

2010, para recopilar datos sobre el uso de tecnologías en las que no se use la destilación para la producción de WFI y de un taller de expertos de la EDQM sobre "Water for Injections - Potential Use of Membrane Systems for the Production", organizado en marzo de 2011. De esta forma, la Farmacopea Europea (Ph. Eur.) armoniza su reglamento en consonancia con la Farmacopea de los Estados Unidos (USP) y la Farmacopea Japonesa (JP), que permiten la producción de WFI por destilación u ósmosis inversa seguida por ultrafiltración respectivamente.

En la industria farmacéutica, la destilación ha sido el método dominante para producir WFI debido a su capacidad para cumplir con las especificaciones requeridas y en parte debido al entorno regulatorio. Sin embargo, otras industrias con un requerimiento de agua de alta calidad, en lugar de destilación, emplean RO y UF para producir agua que es equivalente o de mejor calidad, que la WFI descrita en la Farmacopea Europea (Ph.Eur.).

Como consecuencia de la actualización de la monografía del agua para inyección (WFI), deberán también revisarse otras monografías al objeto de tener en cuenta las prácticas de fabricación que utilizan métodos distintos de la destilación para producir agua de calidad inyectable y la consiguiente supresión de la monografía Agua altamente purificada (HPW). En este sentido, se publicará por la Farmacopea Europea (Ph. Eur.), una nueva monografía sobre "Agua para la preparación de extractos" (2249).

Después de múltiples consultas de los grupos de trabajo la Farmacopea Europea (Ph. Eur.), se ha llegado a la conclusión de que ahora existen pruebas evidentes que respaldan la revisión de la monografía de la WFI (0169). Esta revisión permitirá que las tecnologías que no utilicen destilación para la producción de WFI sean incluidas en el Ph. Eur. Esta decisión se apoya en los siguientes datos objetivos:

- Rendimiento consistente de los sistemas que no utilizan destilación.
- Avances en la tecnología y los materiales utilizados para la fabricación de membranas.
- 20 años de experiencia en tecnologías que no utilizan destilación.

- RO ya no se utiliza como una etapa final de la producción.
- Pruebas de que los sistemas están constantemente cumpliendo con las especificaciones de WFI.

Un resumen de los pasos seguidos en la actualización de la Monografía (0169) relativa al Agua para inyección (WFI) se recoge en la Fig. 4.8 (Keitel, 2016; Cirefice 2016). La evolución histórica de la obtención del Agua para inyección (WFI) puede verse en las Fig.4 9 (a), (b) y (c) (Buda, 2015).

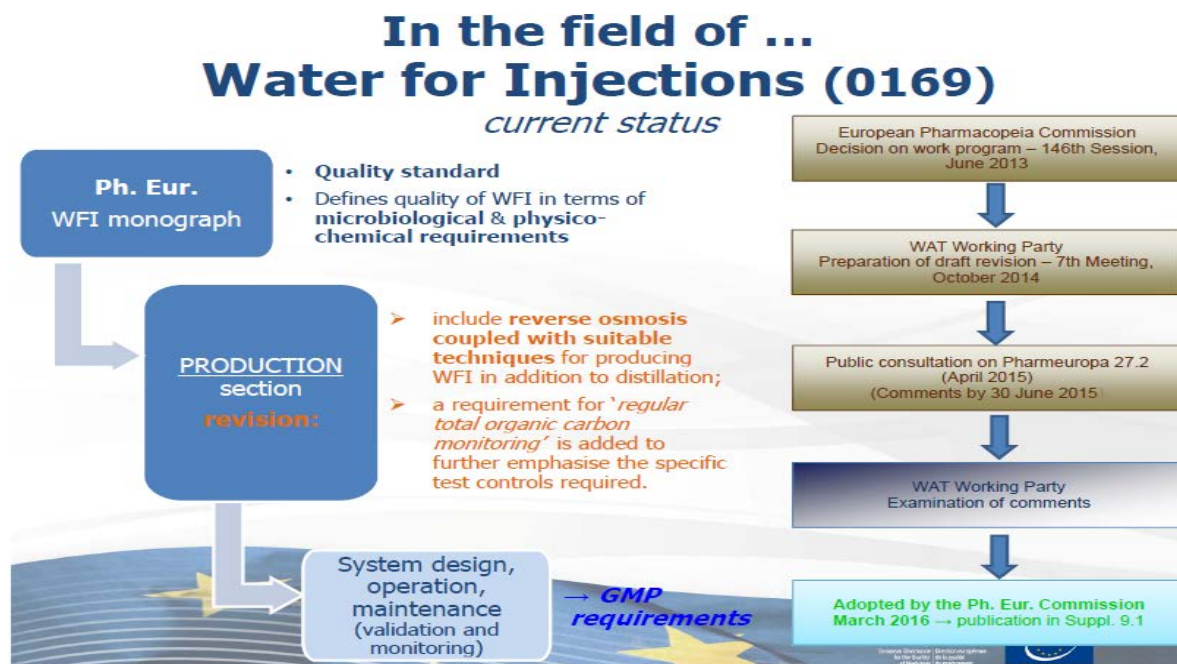


Fig.4.8. Etapas del procedimiento seguido para la adaptación de la Monografía WFI-0169. Fuente: (Keitel, 2016).

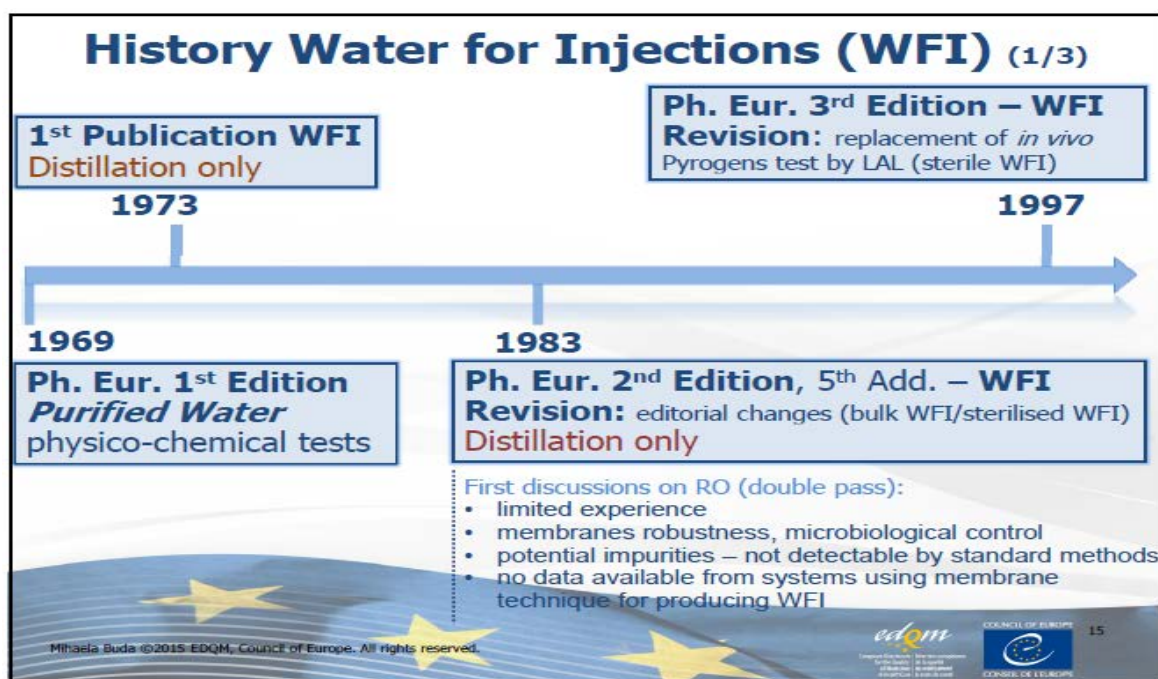


Fig.4.9 (a). Evolución histórica en la obtención del Agua para Inyección (WFI). Fuente: Buda 2015.

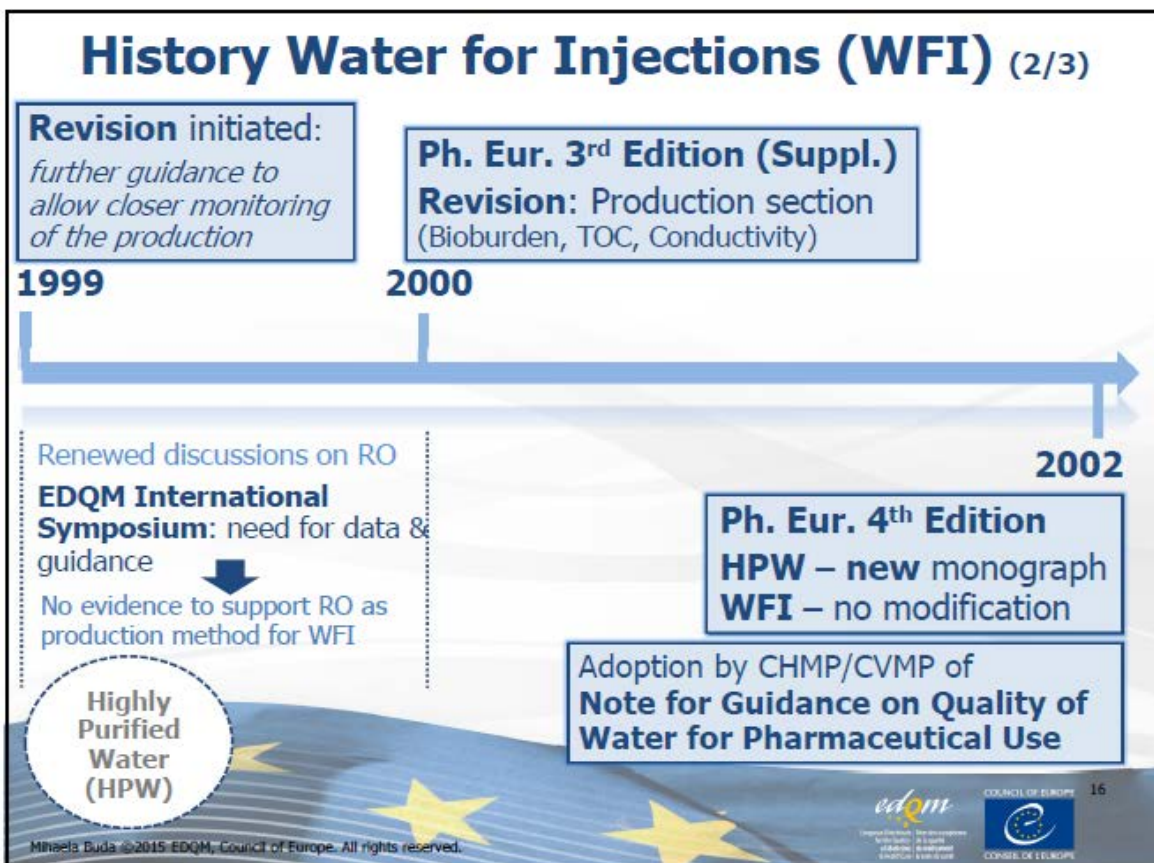


Fig. 4.9 (b)

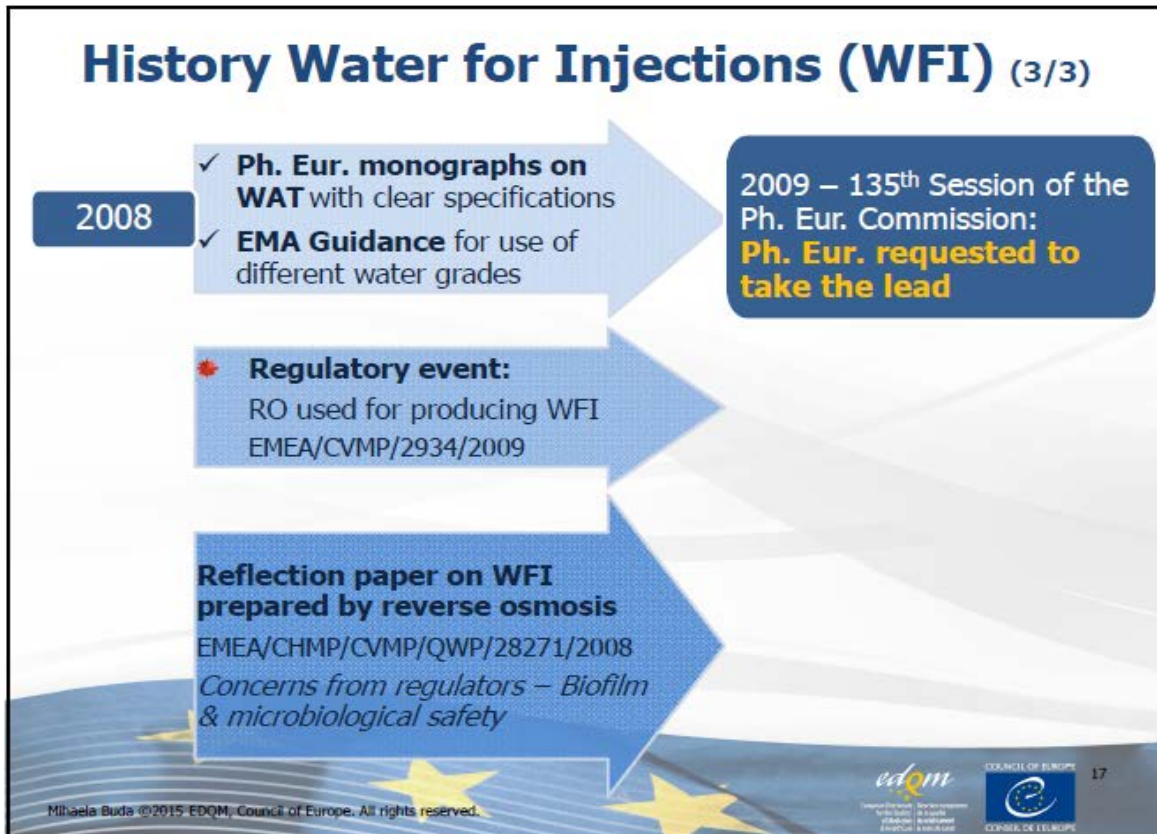


Fig.4.9 (c). Evolución histórica en la obtención del Agua para Inyección (WFI). Fuente: Buda 2015.

Después de la revisión de la monografía del Agua para inyección (WFI-0169), las especificaciones para los diferentes tipos de agua de calidad farmacéutica, vigentes en la actualidad en la Farmacopea Europea (Ph. Eur.) se recogen en la Tabla 4.9. (EDQM -Pharmeuropa, 2015).

Tabla 4.9. Especificaciones actuales en la Ph. Eur. para el agua altamente purificada (HPW), agua para inyecciones (WFI) y agua esterilizada para inyecciones (SWFI)*

| | HPW | WFI | SWFI |
|--------------------------------------|--|--|--|
| PRODUCTION | | | |
| Microbial monitoring | Action level: 10 CFU / 100 mL | Action level: 10 CFU / 100 mL | N.A. |
| Total organic carbon (TOC) | 0.5 mg/mL = 500 ppb | 0.5 mg/mL = 500 ppb | N.A. |
| Conductivity | 0.6-4.7 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 0.6-4.7 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | N.A. |
| Heavy metals | N.A. | N.A. | N.A. |
| TESTS | | | |
| Conductivity | N.A. | N.A. | 2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (containers \leq 10m 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (containers $>$ 10m) |
| Nitrate | 0.2 ppm | 0.2 ppm | 0.2 ppm |
| Aluminium | 10 ppb (dialysis) | 10 ppb (dialysis) | 10 ppb (dialysis) |
| Heavy metals | N.A. | N.A. | N.A. |
| Bacterial endotoxins | 0.25 IU/mL | 0.25 IU/mL | 0.25 IU/mL |
| Acidity or alkalinity | N.A. | N.A. | Pass test |
| Oxidisable substance | N.A. | N.A. | Pass test |
| Chlorides | N.A. | N.A. | Pass test |
| Sulfates | N.A. | N.A. | Pass test |
| Ammonium | N.A. | N.A. | 0.6 ppm (containers $<$ 50ml 0.2 ppm (containers \geq 50ml) |
| Ca and Mg | N.A. | N.A. | Pass test |
| Residue on evaporation | N.A. | N.A. | 0.004 per cent (containers \leq 1l 0.003 per cent (containers $>$ 1l) |
| Total aerobic microbial count (TAMC) | N.A. | N.A. | N.A. |
| Particulate contamination | N.A. | N.A. | Pass test |
| Sterility | N.A. | N.A. | Sterile |

Fuente : (EDQM -Pharmeuropa, 2015).

4.3.2.2. Utilización de los diferentes tipos de aguas en la industria

The European Pharmacopoeia (Ph. Eur.)

A continuación se recogen las aplicaciones de los diferentes tipos de agua de calidad farmacéutica (Agua Purificada-PW; Agua para Inyección-WFI), así como el agua potable; en la fabricación de medicamentos y otras operaciones auxiliares, de acuerdo con la normativa contemplada en la Farmacopea Europea (Ph. Eur.) y de acuerdo con las guías de calidad de la Agencia Europea del Medicamento (EMA) y la Agencia Europea para la Evaluación de Productos Farmacéuticos (EMA)(Tablas 4.10;4.11;4.12;4.13)(EMA , 2002; Mangel 2002).

a) Tipos de agua utilizada como excipiente en formulaciones finalistas

Este tipo de agua se utiliza como excipiente en productos medicinales. La Tabla 4.10, recoge una lista de preparaciones estériles. El agua para inyección (WFI), se utilizará en todas las administraciones parenterales, en las disoluciones para hemofiltración y hemodiafiltración, así como en la diálisis peritoneal.

Tabla 4.10. Calidades del agua utilizados en Productos medicinales estériles (a)

| Productos medicinales estériles | Calidad mínima de agua aceptable |
|---|---|
| Parenteral | WFI |
| Oftálmico | Agua Purificada (PW) |
| Disolución de Hemofiltración Disolución de Hemodiafiltración | WFI |
| Disolución de diálisis peritoneal | WFI |
| Disolución para irrigaciones | WFI |
| Preparaciones nasales | Agua Purificada |
| Preparaciones cutáneas | Agua Purificada |

La Tabla 4.11 recoge la mayor parte de categorías de productos no estériles. Debemos tener en cuenta que con la excepción de algunas preparaciones para ciertos tipos de nebulizadores, la clase de Agua Purificada (PW) tiene una calidad aceptable para toda clase de preparaciones no estériles.

Tabla 4.11. Calidades del agua para productos no estériles (a)

| Productos medicinales no estériles | Calidad mínima de agua aceptable |
|---|---|
| Preparaciones orales | PW |
| Disoluciones para nebulizadores | PW* |
| Preparaciones cutánea | PW** |
| Preparaciones nasales | PW |
| Preparaciones rectal/vaginal | PW |

NOTAS: * En casos de ciertas enfermedades como la fibrosis cística, el nebulizador requiere que el agua sea estéril y apirógena. Por este motivo debe usarse WFI ó HPW.

** Para algunos productos de uso veterinario, es suficiente el empleo de agua potable de composición química y microbiológica aceptable.

b) Clases de agua utilizada en la preparación de ingrediente farmacéuticos activos (API's) y otros productos medicinales, excluyendo aquellos en los que el agua actúa como excipiente [Apartado (a)].

El grado de calidad del agua que puede considerarse aceptable, dependerá de la etapa en la que se utiliza durante la fabricación, así como de la naturaleza del producto final. Las Tablas 4.12 y 4.13, resumen las calidades de agua que se consideran aceptables en la preparación de ingredientes farmacéuticos activos y productos medicinales estériles y no estériles.

Tabla 4.12. Clase de agua utilizada en la fabricación de Ingredientes Farmacéuticos Activos (API's)^(a)

| Tipo de fabricación | Requisitos del producto | Calidad mínima de agua aceptable |
|--|---|--|
| Síntesis de todos los compuestos intermedios de las API, antes de las etapas de aislamiento y purificación final | No hay requisitos de esterilidad o apirogenicidad en el API o el producto farmacéutico en el que se utilizará | Agua potable * |
| Medios de fermentación | No hay requisitos de esterilidad o apirogenicidad en el API o el producto farmacéutico en el que se utilizará | Agua potable * |
| Extracción de productos de fitoterapia | No hay requisitos de esterilidad o apirogenicidad en el API o el producto farmacéutico en el que se utilizará | Agua potable ** |
| Aislamiento y purificación final | No hay requisitos de esterilidad o apirogenicidad en el API o el producto farmacéutico en el que se utilizará | Agua potable * |
| Aislamiento y purificación final | API no es estéril, pero está destinado para su uso en un producto estéril, no parenteral | Agua purificada (PW) |
| Aislamiento y purificación final | API estéril, pero no tiene aplicación parenteral | Agua purificada (PW) |
| Aislamiento y purificación final | API no es estéril, pero está destinado para su uso en un producto estéril, o parenteral | Agua purificada (PW) con un límite de endotoxinas de 0,25 EU/m y contro específico de microorganismos: HPW |
| Aislamiento y purificación final | API estéril y apirógena | WFI |

NOTAS:

* Se debe utilizar Agua purificada en el caso que se requieran ciertos requisitos técnicos para Imayor pureza química.

** El fabricante tendrá que demostrar que las potenciales variaciones en la calidad del agua potable, en particular con respecto a la composición mineral, no influiría en la composición del extracto.

Tabla 4.13. Agua utilizada durante la fabricación de productos medicinales en los cuales no se incorpora en la formulación final ^(a)

| Fabricación | Calidad mínima de agua aceptable |
|---|---|
| Granulación | Agua purificada (PW)* |
| Comprimidos recubiertos | PW |
| Agua utilizada en la formulación antes de la liofilización no estéril | PW |
| Agua utilizada en la formulación antes de la liofilización estéril | WFI |

NOTAS: * Para algunos productos de premezcla veterinarios, por ejemplo, concentrados granulados, puede ser aceptable el uso de agua potable cuando esté justificado y autorizado, teniendo en cuenta la variabilidad en la composición química y la calidad microbiológica.

(c) Agua utilizada para la limpieza y así como enjuagues y aclarados de los equipos, contenedores y cierres

Debemos tener en cuenta que en los aclarados finales de los equipos utilizados durante la fabricación, así como los contenedores, acoplamientos y cierres, requieren la utilización de un agua de idéntica calidad, a la usada en la etapa final de fabricación del ingrediente farmacéutico activo (API) o la utilizada como excipiente en un producto medicinal (Tabla 4.14).

Tabla 4.14. Tipo de agua utilizada durante limpieza, enjuagues y aclarados de los equipos ^(a)

| Limpieza/Enjuagues y aclarados de los equipos, contenedores y cierres | Tipo de producto | Calidad mínima de agua aceptable |
|--|--------------------------------------|---|
| Enjuague inicial | Productos intermedios y API | Agua potable |
| Aclarado final | Productos intermedios y API's | Agua de idéntica calidad a la utilizada en la fabricación del API |
| Enjuague inicial, incluyendo el circuito CIP* de los equipos, recipientes y cierres, en su caso | Productos farmacéuticos no estériles | Agua potable |
| Aclarado final, incluyendo el circuito CIP* de los equipos, recipientes y cierres, en su caso | Productos farmacéuticos no estériles | Agua purificada o utilizar misma calidad de agua que la usada en la fabricación del medicamento, o un agua de mayor calidad que el Agua purificada. |
| Enjuague inicial **, incluyendo el circuito CIP* de los equipos, recipientes y cierres, en su caso | Productos estériles | Agua purificada (PW) |
| Aclarado final***, incluyendo el circuito CIP* de los equipos, recipientes y cierres, en su caso | Productos estériles no parenterales | Agua purificada o utilizar misma calidad de agua que la usada en la fabricación del medicamento, o un agua de mayor calidad que el Agua purificada. |
| Aclarado final***, incluyendo el circuito CIP* de los equipos, recipientes y cierres, en su caso | Productos parenterales estériles | WFI**** |

NOTAS a la Tabla 4.14.

*CIP (Clen In Place):Limpieza in situ.

** Algunos contenedores, por ejemplo, los recipientes de plástico para gotas oftálmicas, pueden no necesitar un enjuague inicial, de hecho esto puede ser contraproducente ya podrían incrementarse los resultados de los recuentos de partículas. También en algunos casos, como por ejemplo, en el proceso de llenado mediante soplado y posterior sellado, no se puede aplicar aclarado.

*** Si se seca el equipo después de enjuagar con alcohol al 70%, el alcohol debe ser diluido en agua de la misma calidad que el agua utilizada para el aclarado final.

**** Cuando se emplea una etapa posterior de despirogenización, se puede utilizar agua altamente purificada (HPW), con la adecuada justificación y teniendo en cuenta los datos de validación.

(^a) Las Tablas 4.10,11,12,13,14 son de elaboración propia a partir de (EMEA, 2002;Mangel 2002).

Las relaciones entre los diferentes organismos reguladores dentro de la Unión Europea, pueden verse en la Fig.4.10 (Keitel, 2016).

Relationship with European Regulators: A strength of the Ph. Eur.!

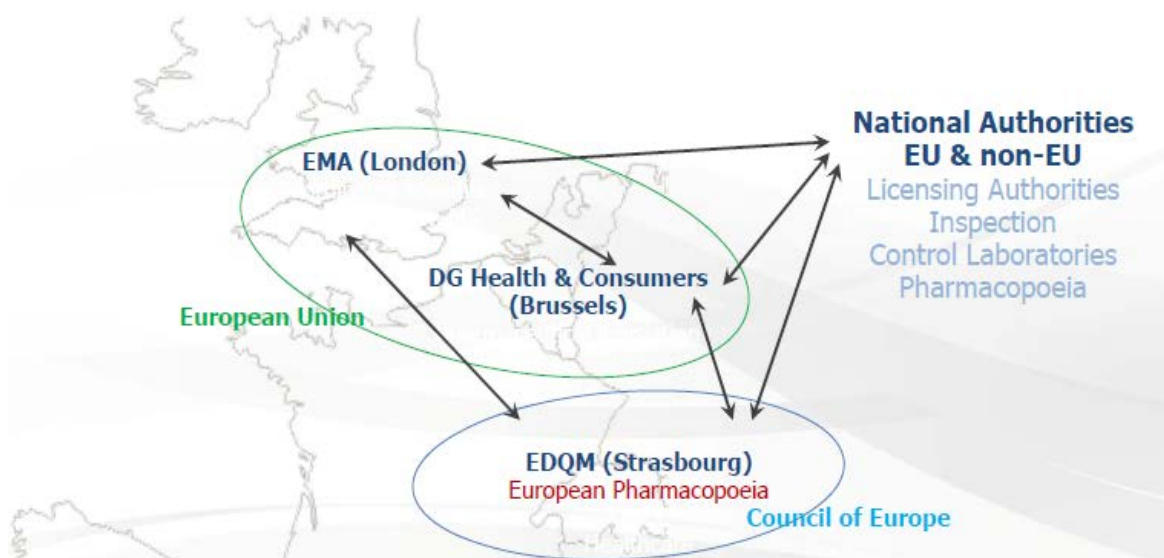
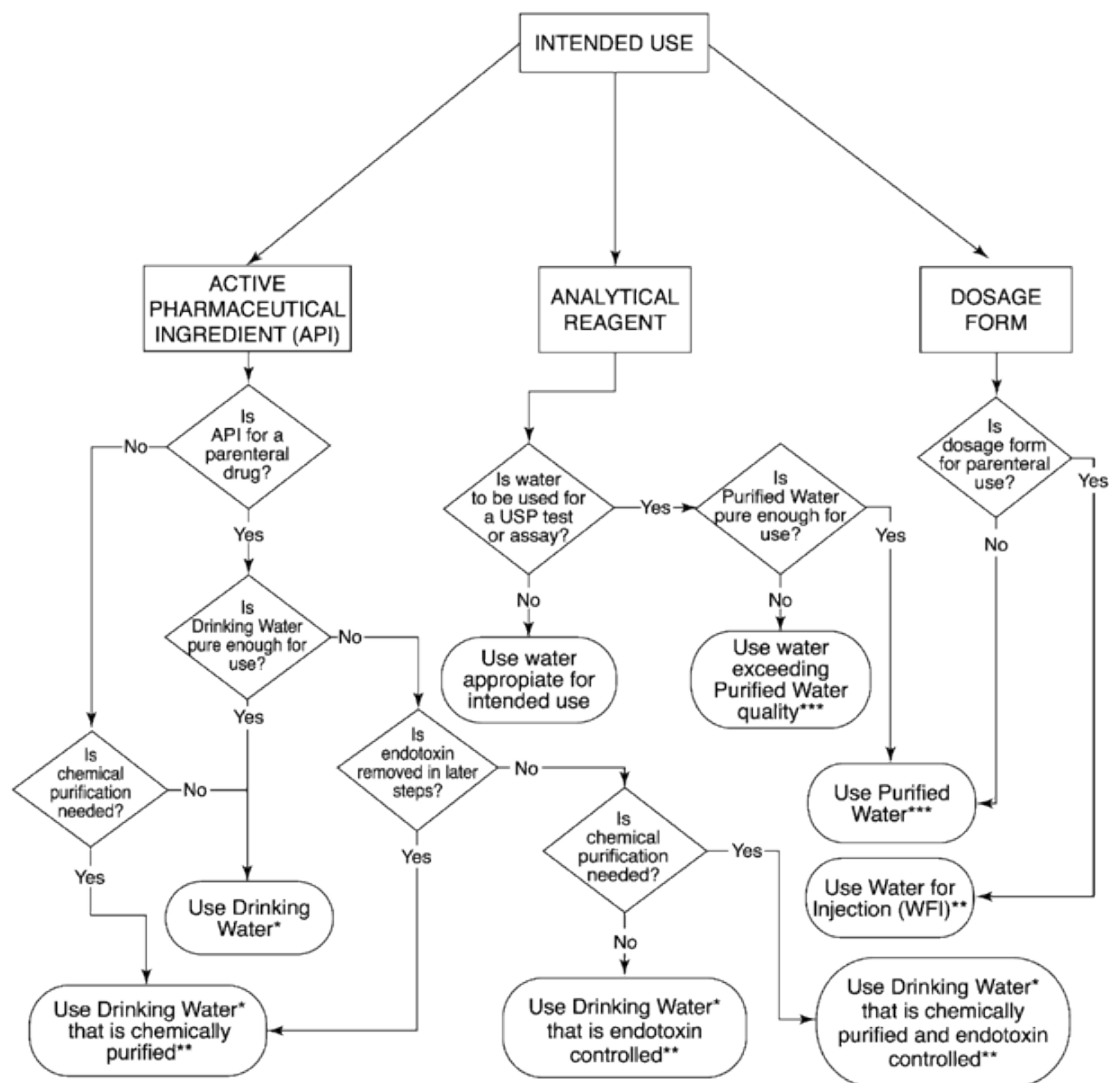


Fig.4.10. Competencias de los diferentes reguladores que intervienen en la Farmacopea Europea (Ph.Eur). Fuente: Keitel, 2016

Finalmente debemos tener en cuenta que todos los requisitos y las especificaciones de los diferentes grados de calidad del agua utilizada en la fabricación de ingredientes farmacéuticos activos (API's) y los medicamentos para uso humano y veterinario, pueden someterse en el futuro a una revisión.

The USP Pharmacopoeia y la Japanese Pharmacopoeia

En cuanto a los criterios de la utilización de los diferentes tipos de agua para usos farmacéuticos contemplados en la USP, estos son similares a los descritos anteriormente contenidos en la Ph. Eur., que a modo de resumen pueden verse en las Fig.4.11 y 4.12 (USP 38-NF33, 2015).



* Drinking Water is water complying with US EPA NPDWR or drinking water regulations of EU or Japan or WHO drinking water guidelines.
 ** Water for sterile API's or dosage forms must first be rendered sterile if there is not a subsequent sterilization step in the process where used.
 *** See guidance in this chapter where waters other than Purified Water are required by some USP tests and assays.

Note: All water systems should be validated with whatever microbial control is needed to suit the intended purposes of the water.

Fig.4.11 Criterios de selección de los diferentes tipos de aguas para uso farmacéutico, (USP38-NF33).

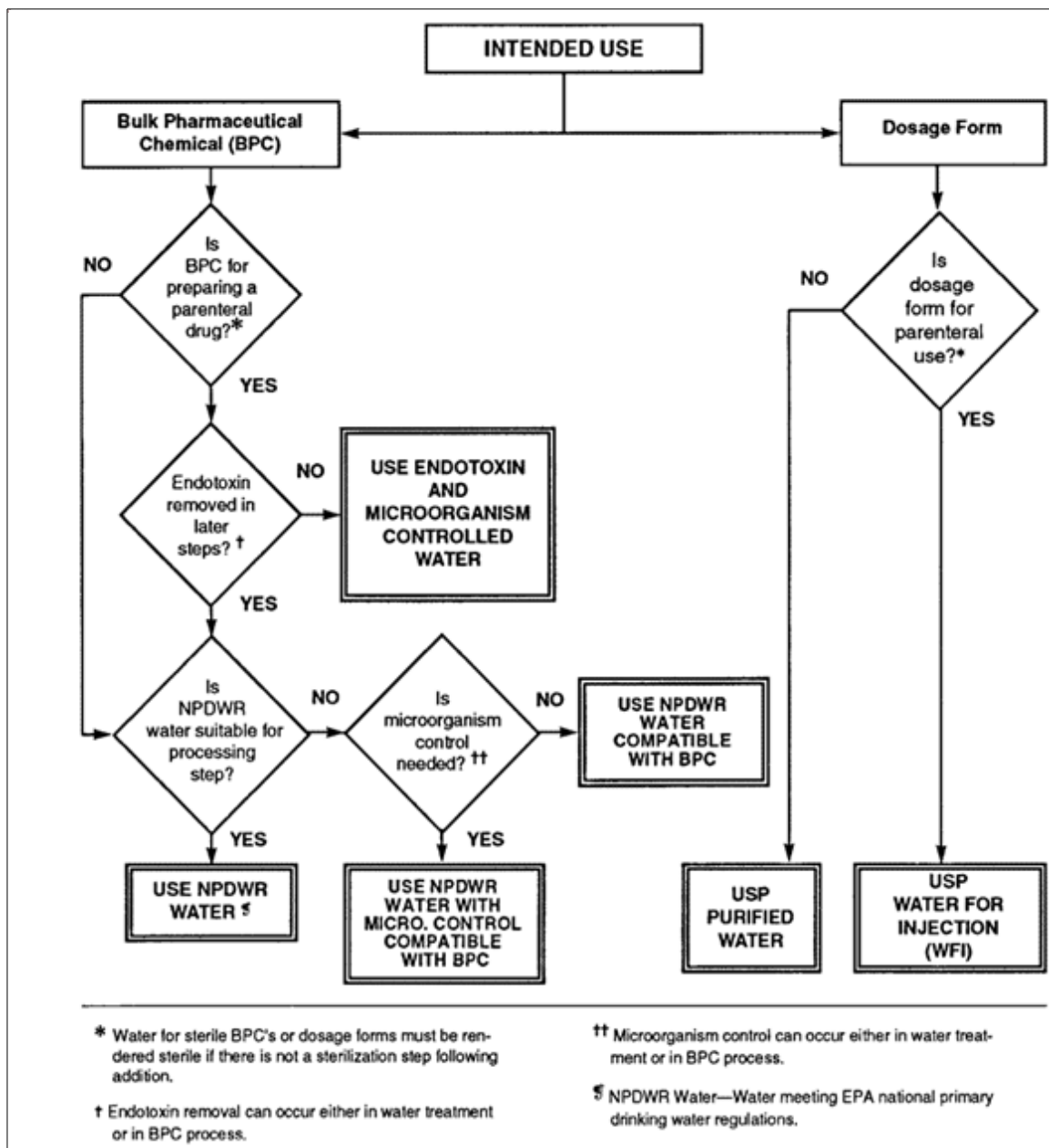


Fig.4.12 Criterios de selección de los diferentes tipos de aguas para uso farmacéutico (USP38-NF33).

4.3.3. Tecnologías utilizadas en la obtención WPU

A continuación se describen los procedimientos tecnológicos utilizados para la obtención de los diferentes tipos de aguas para usos farmacéuticos (WPU), contemplados en las Farmacopeas de referencia indicadas anteriormente en este capítulo, USP, Ph. Eur. y la JP.

Según la información contenida en la “The US Pharmacopoeia” (USP 39–NF 34), que entró en vigor en diciembre de 2016 (USP, 2017), los diferentes tipos de agua para usos farmacéuticos aparecen con la denominación “<1231> *Water for Pharmaceutical Purposes*”, y fueron publicados en el segundo suplemento de la citada Farmacopea. Los requisitos contemplados en esta norma coinciden también con otras regulaciones como : U.S. FDA *Guide to inspections of high purity water systems*, ISPE *Guide Water & Steam Systems*, WHO *Technical Report 970 (2012) water for pharmaceutical use* (Technical Report Series, Annex 2), USP 85/643/645/797 (Röder, 2016). De acuerdo con las Reglas y Procedimientos del Consejo de Expertos de la USP ("Reglas") y los Procesos de Revisión Acelerada, la USP publica propuestas de revisiones a la Farmacopea de los Estados Unidos y al Formulario Nacional (USP-NF, como comentarios en el Foro de la Farmacopea (PF) (USP, 2016). En todos los casos, el agua de partida utilizada en la preparación de las diferentes calidades de agua para usos farmacéuticos, deberá ser siempre el *agua potable*.

(a) *El agua potable*

Debido a las exigencias anteriores, el agua utilizada como alimentación en la preparación de los distintos tipos de aguas para usos farmacéuticos, deben cumplir con los requisitos de las normas de agua potable contemplados en las legislaciones de referencia, como Organización Mundial de la Salud (OMS- WHO 3.3.1. *Drinking Water Guidelines*), la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA- U.S. Environmental Protection Agency's Nacional. *Primary Drinking Water Regulations* as cited in 40 CFR Part 141) o los reglamentos de agua potable de la Unión Europea o Japón.

Todos los países desarrollados, tienen establecido en su ordenamiento jurídico propio, las normas de calidad del agua potable. En España por ejemplo, esta normativa está recogida en el *Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero* del Ministerio de la Presidencia, “*por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*” (BOE nº 45 de 21 febrero 2003: Ministerio de la Presidencia «BOE» núm. 45, de 21 de febrero de 2003 Referencia: BOE-A-2003-3596

<https://www.boe.es/boe/dias/2003/02/21/pdfs/A07228-07245.pdf>

https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2003-4377 (corrección de erratas)

Texto consolidado. Última modificación: 30 de julio de 2016.

<https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2003-3596&b=3&tn=1&p=20160730#a2>

El *Real Decreto 314/2016*, de 29 de julio, modifica el *Real Decreto 140/2003*, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, y es el que está en vigor actualmente.

<https://www.boe.es/boe/dias/2016/07/30/pdfs/BOE-A-2016-7340.pdf>

Las características químicas y microbiológicas de la fuente de agua potable de partida, son importantes para que la capacidad del sistema del tratamiento del agua, pueda eliminar o reducir estas impurezas, con el objetivo final de cumplir con las especificaciones del agua para usos farmacéuticos. Así por ejemplo, el contenido microbiano máximo razonable para el agua potable de alimentación, debe ser menor de 500 CFU / mL (CFU: Unidades Formadoras de Colonias).

(b) Agua Purificada (PW) y Agua para Inyección (WFI)

Las Farmacopeas USP, JP y la Ph. Eur., recogen los procedimientos y las características que deben reunir los diferentes tipos de agua para usos farmacéuticos. Las tecnologías aplicadas al agua potable para obtener el Agua purificada (PW) y el Agua para inyección (WFI), fueron modificándose con el tiempo, para cumplir con los requisitos de calidad que imponen las Farmacopeas. Las tecnologías aplicadas en las Farmacopea americana (USP) y japonesa (JP), son muy coincidentes (Tabla 4.15) (Bluspr, 2016.). Por lo que se refiere a la Farmacopea Europea, hubo diferencias en cuanto a la obtención del Agua para inyección (WFI), ya que esta no admitía el uso de procesos diferentes a la destilación en su procedimiento de preparación. Posteriormente sus criterios se han modificado en la línea de la unificación de los mismos, con los contenidos en las otras Farmacopeas. La revisión de la monografía del Agua para inyecciones (WFI-Ph. Eur. 0169), está basado en el documento de reflexión aprobado por la Comisión de la Farmacopea Europea en su reunión 146^a, de junio de 2013. La publicación de la monografía una vez revisada, tuvo lugar en abril de 2015 (EDQM - Pharmeuropa, 2015).

Recientemente entró en vigor el nuevo procedimiento aprobado en 2016, que está recogido en la última edición de la Farmacopea Europea (9th Edition of the Ph. Eur.) (Keitel, 2016). La situación anterior y actual por lo que se refiere al Agua para inyección (WFI), puede verse en la Tabla 4.16 y la Fig.4.13 (Buda, 2015). Como consecuencia de esta revisión, será eliminada en el futuro, la monografía relativa al Agua altamente purificada (HPW-Highly Purified Water ,Ph. Eur. 1927) , que sólo aparecía en la Farmacopea Europea.

Tabla 4.15.. Evolución de las especificaciones de calidad del Agua para usos farmacéuticos (WPU), en la Farmacopea americana (USP). Fuente: Bluspr, 2016.

| | Before USP Vol. 20 (prior to 1984) | | USP Vol. 20-22 (Circa 1984-1998) | | USP Vol. 23-27 (Circa 1999-2003) | | USP Vol. 28 and later (Circa 2004) | |
|----------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------------------|--|--------------------------------------|---|--|---|
| | Purified Water | Water for Injection | Purified Water | Water for Injection | Purified Water | Water for Injection | Purified Water | Water for Injection |
| TDS | 10 mg/L | 10 mg/L | 10 mg/L | 10 mg/L | - | - | - | - |
| Electrical Conductivity | - | - | - | - | 1.3 microS/cm | 1.3 microS/cm | 1.3 microS/cm | 1.3 microS/cm |
| TOC | - | - | - | - | 500 ppb | 500 ppb | 500 ppb | 500 ppb |
| pH | 5.0-7.0 | 5.0-7.0 | 5.0-7.0 | 5.0-7.0 | 5.0-7.0 | 5.0-7.0 | - | - |
| Chlorides | 500 ppb | 500 ppb | 500 ppb | 500 ppb | - | - | - | - |
| Ammonia | 300 ppb | 300 ppb | 300 ppb | 300 ppb | - | - | - | - |
| Sulfate | Qualitative | Qualitative | Qualitative | Qualitative | - | - | - | - |
| Calcium | Qualitative | Qualitative | Qualitative | Qualitative | - | - | - | - |
| Heavy Metals | Qualitative | Qualitative | Qualitative | Qualitative | - | - | - | - |
| Oxidizables | Qualitative | Qualitative | Qualitative | Qualitative | - | - | - | - |
| Carbon dioxide | Qualitative | Qualitative | Qualitative | Qualitative | - | - | - | - |
| Bacteria Max | EPA 40CFR 141.14;141.21 | EPA 40CFR 141.14;141.21 | EPA 40CFR 141.14;141.21 | EPA 40CFR 141.14;141.21 | EPA 40CFR 141.14;141.21 | EPA 40CFR 141.14;141.21 | EPA 40CFR 141.14;141.21 | EPA 40CFR 141.14;141.21 |
| Bacteria Alert (FDA) | 100 cfu/ml | 10 cfu/ml | 100 cfu/ml | 10 cfu/ml | 100 cfu/ml | 10 cfu/100ml | 100 cfu/ml | 10 cfu/100ml |
| Pyrogens | - | Rabbit Test | - | - | - | - | - | - |
| Endotoxins | - | - | - | LAL Clotting | - | 0.25 EU/ml | - | 0.25 EU/ml |
| Final Purification Process | Any | Distillation | Any | Distillation, Reverse Osmosis | Any | Distillation, Reverse Osmosis | Any | Any |
| Popular Water Systems | Distillation, Ion-Exchange | Distillation, Ion-Exchange+ Distillation | Distillation, Ion-Exchange | RO+RO, Ion-Exchange+RO, Distillation, Ion-Exchange+ Distillation | RO+EDI, Ion-exchange | RO+EDI+RO, RO+EDI+ Distillation, Ion-Exchange+ Distillation | RO+EDI, Ion-exchange | RO+EDI+RO, RO+EDI+ Distillation, Ion-Exchange+ Distillation |

Tabla 4.16. Tipos de aguas para usos farmacéuticos recogidos en la Ph. Eur. y situación del Agua para inyección (WFI-0169), antes de la revisión de su norma. Fuente: Buda, 2015.

| Water, purified (Ph. Eur. 0008) PW | Water for Injections (Ph. Eur. 0169) WFI | Water, highly purified (Ph. Eur. 1927) HPW |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ for preparation of medicines other than those that are required to be both sterile and apyrogenic, unless otherwise justified and authorised | <ul style="list-style-type: none"> ➤ for preparation of medicines for parenteral administration (bulk WFI) and for dissolving or diluting substances / preparations for parenteral administration (SWFI) | <ul style="list-style-type: none"> ➤ intended for use where water of high biological quality is needed, except where WFI is required |
| <ul style="list-style-type: none"> • distillation • ion exchange • reverse osmosis • any other suitable method | <ul style="list-style-type: none"> • <u>distillation</u> only | <ul style="list-style-type: none"> • double-pass reverse osmosis coupled with other suitable techniques such as ultrafiltration and deionisation |

Water for Injections (0169) *current status*

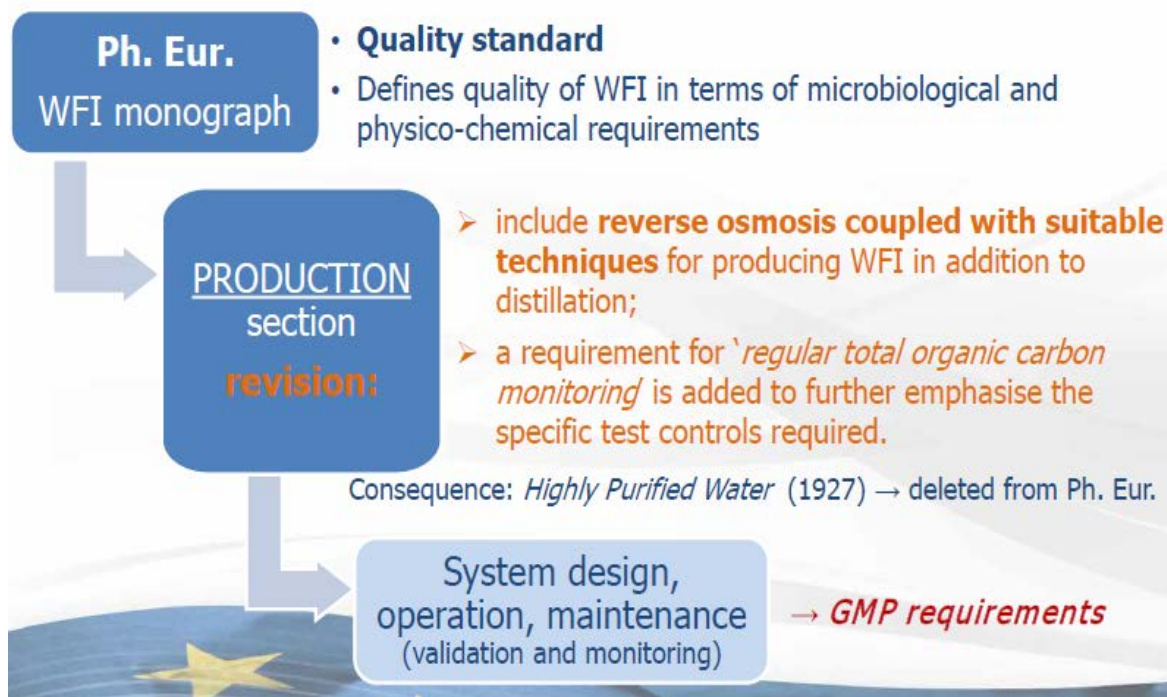


Fig. 4.13. Situación actual de la monografía del Agua para inyección (WFI-0169), después de su revisión. Fuente: Buda, 2015

Los datos obtenidos relativos al rendimiento estimado de los sistemas de producción de WFI, para los cuatro parámetros críticos seleccionados (TOC, Conductividad, Endotoxinas y Carga microbiana), en relación con límites establecidos que debería cumplir el Agua para inyección, después de la modificación de la normativa, se muestra en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 Parámetros y límites que deben cumplir los sistemas de producción y los indicados en la nueva monografía de WFI. Fuente: Buda 2015 ^(a).

| Parámetro | Rendimiento estimado del sistema | Ph. Eur. Límites en la Monografía WFI |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| TOC (mg/L) como C | 25 a 350 ppb | 0,5 (500 ppb) |
| Conductividad (20°C) (µS/cm) | 0,3 a 2,5 | 0,6 a 4,7 |
| Endotoxinas (IU/mL) | ≤ 0,25 | 0,25 |
| Bacterias aerobias (CFU/100 ml)* | 10 CFU/ 100 mL | ≤ 10CFU* / 100 mL (Nivel de acción) |

Nota: CFU (Unidades Formadoras de Colonias). ^(a) Elaboración propia a partir del citado informe.

Al reemplazar la destilación final en la producción de Agua para inyección (WFI), por otras tecnologías, en principio el grupo de expertos expresó su preocupación de que los microorganismos pudieran estar presentes en cualquier sistema de producción de agua. Estas dudas se disiparon al considerar que no habría problemas siempre que los microorganismos estuvieran adecuadamente controlados. El desarrollo de nuevas membranas resistentes al calor (hasta 80°C), acompañada de la desinfección química, con el empleo de detergentes ácidos o alcalinos, permite destruir a los microorganismos termofílicos que no son eliminados por el calor. Con este conjunto de medidas se puede tener a la población bacteriana bajo control (EDQM , Pharmeuropa, 2015).

El conjunto de tecnologías utilizadas en la producción de Agua para inyección sin emplear destilación, son de una gran diversidad tales como:

- Desgasificación + Ablandador + Microfiltración + UF.
- Filtración + Ablandador de agua + RO + EDI + UF.
- Ablandador de agua + RO + EDI + desgasificación de la membrana + UF.
- Ablandador de agua + Microfiltración + (× 3) RO.

Los datos proporcionados por las empresas que utilizan otras tecnologías sin aplicar destilación, para producir HPW, en comparación con las especificaciones para WFI, muestran que se está produciendo agua de una calidad equivalente o mejor que WFI con estos nuevos sistemas (Tabla 4.18).

Tabla 4.18. Datos suministrados por las empresas farmacéuticas sobre el rendimiento de las tecnologías que no emplean destilación para la producción de HPW y agua purificada (PW)*.

| No. | Pharmaceutical company products | Type of system used | Grade of water produced | Parameters monitored during production | Estimated performance of the water system |
|-----|---------------------------------|--|-------------------------|--|---|
| 1 | Human | Feed = PW: degasifier + water softener Peak load system: 0.2 µm filter + UF (Cut-off: 10 000 Daltons) Part load system: 0.2 µm filter + UF (Cut-off: 6000 Daltons) | HPW | Bioburden | 1 CFU / 10 mL |
| | | | | TOC | 500 ppb |
| | | | | Conductivity | 1.3 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | 0.25 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 2 | Human | Filtration + water softener + RO + EDI + UF | HPW | Bioburden | 1 CFU / 10 mL |
| | | | | TOC | < 500 ppb |
| | | | | Conductivity | < 2.1 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | < 0.25 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 3 | Human | Water softener + RO + EDI + membrane degasification + UF | HPW | Bioburden | 10 CFU / 100 mL |
| | | | | TOC | 500 ppb |
| | | | | Conductivity | 0.3 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | 0.15 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 4 | Veterinary | Water softener + microfiltration + 3 RO modules in cascade | WFI (claimed) | Bioburden | 10 CFU / 100 mL |
| | | | | TOC | 350 ppb |
| | | | | Conductivity | 2.5 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | 0.25 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 5 | Veterinary | Double-pass RO | PW | TAMC | 1 CFU / 10 mL |
| | | | | TOC | 25 ppb |
| | | | | Endotoxins | < 0.025 EU/mL |
| | | | | Conductivity | Not communicated |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |

Fuente: EDQM (Pharmeuropa), 2015.

Un resumen de las diferentes tecnologías utilizadas en la preparación de los diferentes tipos de agua de usos farmacéutico, pueden verse en las Fig.4.14 y 4.15

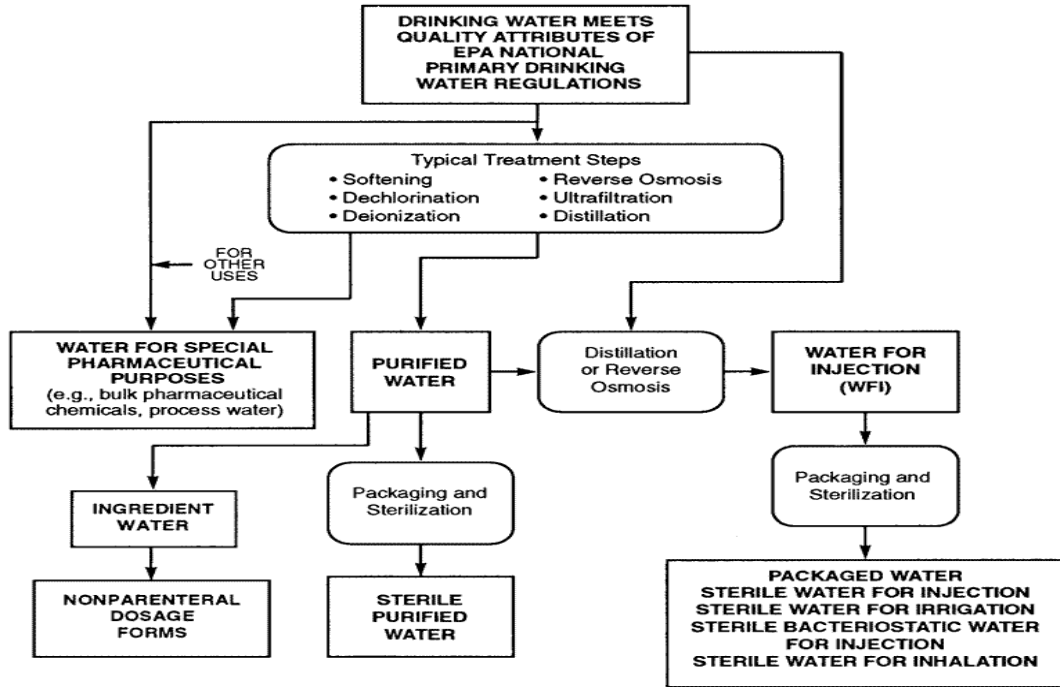


Fig.4.14. Obtención de diferentes tipos de aguas de calidad farmacéutica. Fuente: Castro (2016)

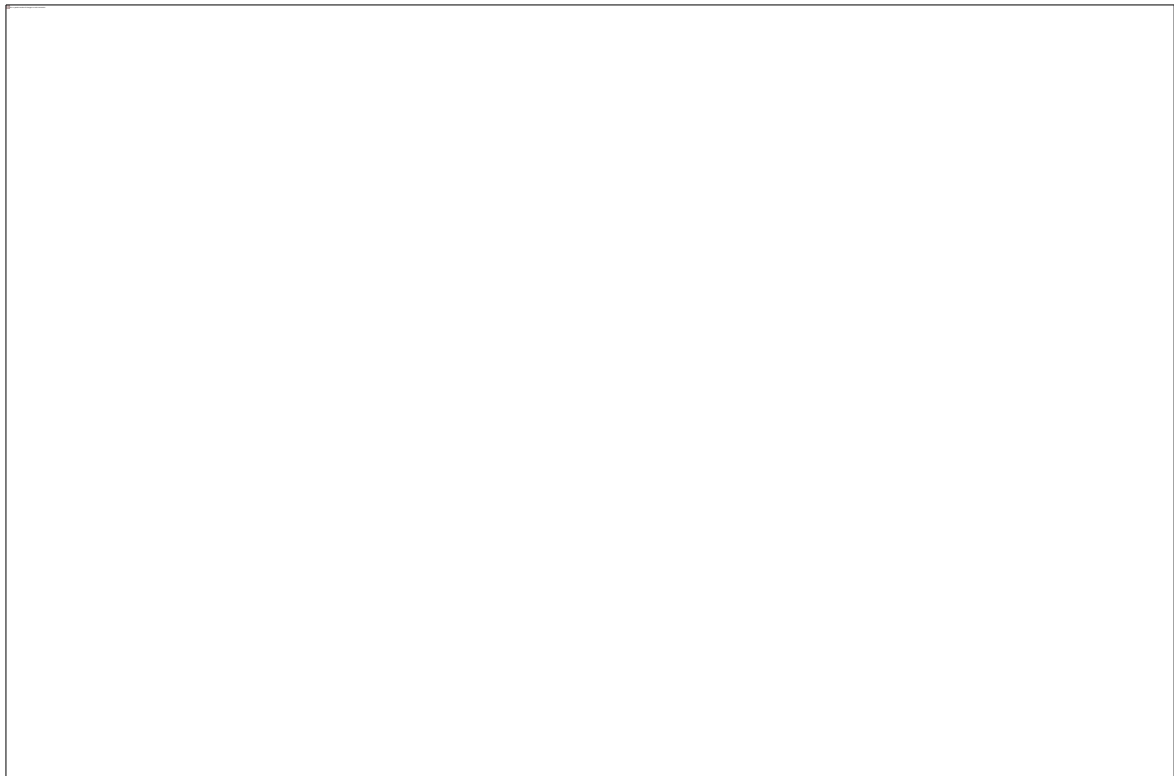


Fig.4.15. Diagrama de flujo de un sistema de producción de Agua purificada (PW) y Agua para inyección (WFI).

4.3.4. Operaciones unitarias y auxiliares

Los procesos para la obtención de los diferentes tipos de aguas de de calidad farmacéutica, están organizados en una serie de etapas consecutivas, en las cuales interviene una serie de equipos que realizan diferentes operaciones, cuyo objetivo final es conseguir que el producto final (agua), cumpla las especificaciones recogidas en las Farmacopeas. A continuación se presentan algunas de las más importantes, muchas de las cuales son comunes y están presentes en los diferentes procesos de fabricación.

Prefiltración

El uso de equipos de filtración en sistemas de producción de agua para usos farmacéuticos generalmente son de dos categorías, filtración de partículas y eliminación de bacterias. La prefiltración tiene por objeto eliminar los contaminantes sólidos que están presentes en el suministro del agua de alimentación y proteger a los equipos situados a continuación, mejorando su rendimiento y vida útil. Esta etapa de tratamiento de agua inicial es una filtración gruesa para eliminar las partículas más grandes tales como sedimento y lodo. Los productos de filtración en profundidad, tales como los cartuchos de polipropileno (CPC's Melt-Blown Polypropylene o Nano-Spun Poypropileno,) se usan comúnmente para la eliminación de partículas [Fig.4.16 (a)]. Los equipos de filtración ubicados antes de la unidad de ósmosis inversa (RO) reducen o eliminan partículas contaminantes protegiendo así a las membranas, mientras que los filtros que siguen a la unidad de RO están destinados a reducir o eliminar los contaminantes bacterianos.

Las unidades de filtración están disponibles en el mercado en una amplísima gama de configuraciones, diseños y características del medio filtrante, que se adaptan a las más variadas aplicaciones industriales. También se pueden usar filtros del tipo cartucho para capturar las partículas liberadas de lechos granulares tales como lechos de carbón activado y equipos de resinas de intercambio iónico [Fig.4.16 (b)] (Critical Processes, 2016).

Los métodos de control de los sistemas de filtración implican la medida de la presión de trabajo, el flujo, la desinfección, así como el reemplazo de los medios filtrantes.

Lechos de Carbón activo

Los lechos de carbón activado, dependiendo del tipo y su colocación en el proceso de fabricación, se usan para adsorber aditivos oxidantes tales como compuestos de cloro y cloramina, endotoxinas bacterianas y materia orgánica de bajo peso molecular, eliminándolos del agua. Esto protege los componentes de los equipos situados aguas abajo, especialmente evita la oxidación de las membranas de poliamida aromática de RO, muy sensibles al cloro. Desafortunadamente, todos los filtros de carbón de lecho producen finos de carbono, por lo que es preciso instalar un filtro protector para eliminar partículas finas de carbono que pudiesen desprenderse, como los señalados anteriormente. Para evitar este inconveniente, se han desarrollado filtros de cartucho de bloque de carbón activado (CPF's ACB: Activated Carbon Block), en lugar de filtro de lecho de carbón granulares. Debido a su método de construcción, los filtros de bloque de carbono no desprenden los finos de carbono, haciendo innecesario una filtración posterior [Fig.4.16(b)].



(a)



(b)

Fig. (a) Filtro de polipropileno (CPC's Melt-Blown Polypropylene o Nano-Spun Polypropileno). (b) Cartucho de bloque de carbón activado (CPF's ACB: Activated Carbon Block). Fuente: Critical Processes, 2016.

El desarrollo de biofilm microbiano en la superficie de las partículas granulares de carbono, producen la aglomeración de los granos, lo que provoca una disminución

su eficacia. Con el objeto de evitar los problemas derivados de los lechos de carbón activo, se pueden usar otras tecnologías que incluyen aditivos químicos y luz ultravioleta (UV) de elevada intensidad (184 nm), para la eliminación de cloro, así como resinas de intercambio iónico, para eliminar materia orgánica cargada negativamente.

Aditivos

Como coadyuvantes de las operaciones básicas utilizadas en las diferentes etapas para la obtención del agua de calidad farmacéutica, se usan diferentes aditivos químicos con diferentes objetivos tales como:

- Empleo de floculantes para mejorar la eliminación de sólidos suspendidos.
- Utilización de desinfectantes como el cloro y el ozono, para el control de microorganismos.
- Reactivos para el ajuste de pH, con el objeto de favorecer la eliminación de carbonatos y amonio mediante ósmosis inversa.
- Anti incrustantes para evitar la formación de depósitos en las membranas de RO.

El diseño del sistema de monitorización del tratamiento, debe asegurar el control de la concentración de los aditivos para mantener su eficacia en el tiempo, así como el control de su posterior eliminación.

Eliminación de compuestos orgánicos (Barrido orgánico)

Para la eliminación de materia orgánica cargada negativamente, así como endotoxinas y material biológico, se utilizan resinas de intercambio aniónico macrorreticulares, débilmente básicas.

Las medidas de control incluyen pruebas TOC tanto de afluentes y efluentes, retrolavado, monitorización del rendimiento hidráulico y uso de filtros aguas abajo para eliminar los posibles desprendimientos de finos de resina.

Ablandamiento de aguas

Se utilizan resinas de intercambio catiónico basadas en sodio, para eliminar los iones responsables de dureza del agua, tales como calcio y el magnesio, que podrían disminuir sensiblemente el rendimiento de los equipos de procesamiento posterior, tales como los dispositivos de desionización, ósmosis inversa, y unidades de destilación. Los equipos de ablandamiento de aguas también se pueden usar para eliminar otros cationes de menor afinidad, como el ión amonio, que pueden liberarse a partir de los desinfectantes como la cloramina, utilizados con frecuencia en el agua potable. Los equipos de ablandamiento pueden estar situados aguas arriba o aguas abajo de las unidades de desinfección.

Las medidas de control implican realizar entre otras las siguientes operaciones :

- Controles microbianos (por ejemplo, luz UV y cloro).
- Monitorización química del efluente (por ejemplo, iones de dureza y posiblemente amonio);
- Desinfección periódica del sistema de resina y salmuera.
- Regeneración apropiada de las resinas.
- Recirculación del agua durante para evitar la formación de biofouling.
- Filtración aguas abajo para eliminar los finos de resina.

Desionización (DI) (CEDI)

Tradicionalmente para la eliminación genérica de cationes y aniones presentes en el agua, se utilizaron equipos de desionización (DI), y posteriormente se ha introducido la electrodesionización continua (CEDI- Continuous Electrodeionization), que mejora sensiblemente la calidad del agua obtenida. La comercialización de la electro- electrolización (EDI) por Millipore en 1987 fue un hito en la historia del desarrollo de la producción de agua de alta pureza.

Los sistemas DI clásicos, tienen resinas cargadas tanto catiónicas como aniónicas, que requieren su regeneración periódica con un ácido o una base. Típicamente, las resinas catiónicas se regeneran con ácido clorhídrico o sulfúrico y reemplazan los iones positivos atrapados por iones hidrógeno. Las resinas aniónicas se regeneran con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio y sustituyen

los iones negativos capturados, por iones hidróxido. Estas resinas aniónicas también consiguen eliminar en parte las endotoxinas que tiene carga ligeramente negativa. Los dispositivos de desionización pueden diseñarse en forma de lechos separados para las resinas catiónicas y aniónicas, o bien pueden utilizarse lechos mixtos de doble capa (MBIX).

El sistema CEDI utiliza una combinación de materiales de intercambio iónico tales como resinas, membranas permeables selectivas y un potencial eléctrico. El sistema proporciona un flujo continuo de producto (agua purificada) y concentrado (corriente residual), además se autorregenera, siendo esta una de sus principales ventajas. A medida que el agua pasa a través de la resina, se desioniza para convertirse en agua producto. El gradiente de potencial eléctrico también separa el agua en la sección de resina (producto) en H^+ e iones OH^- . Esto permite la regeneración continua de la resina sin la necesidad de utilizar aditivos. Sin embargo, a diferencia de la desionización convencional (DI), las unidades CEDI deben recibir ya una corriente de agua parcialmente purificada, por ejemplo el permeado de un equipo de ósmosis inversa, para poder así alcanzar las especificaciones de conductividad del Agua Purificada. Los equipos de CEDI reducen el contenido inicial de sólidos del orden de los ppm a un contenido final de ppb. La resistividad alcanzada en el agua producida es $\geq 15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

Un esquema del principio del funcionamiento de los equipos de EDI puede verse en las Fig.4.17 (a, b).

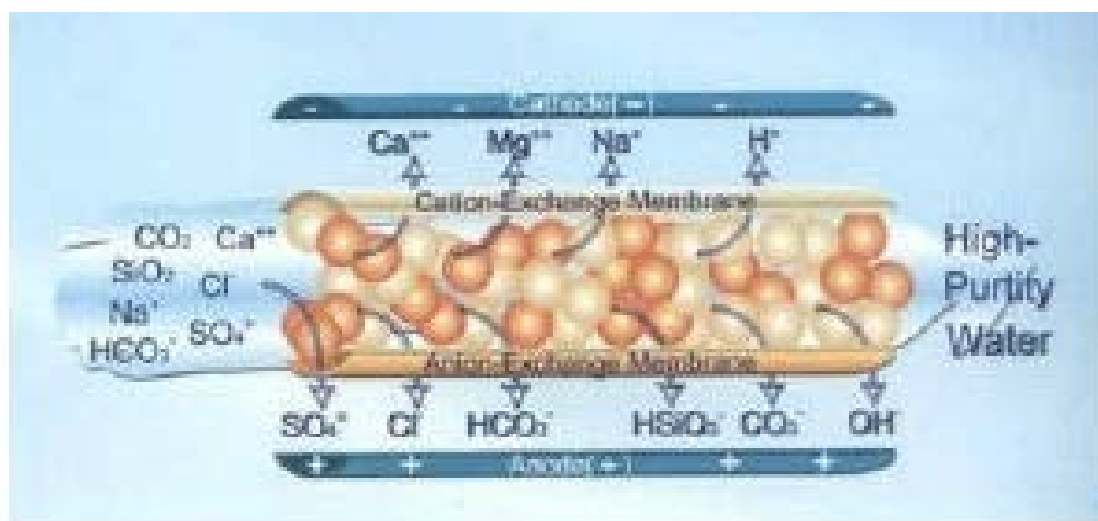


Fig.4.17. (a) Principio de funcionamiento de un equipo de Electrodesionización (EDI).

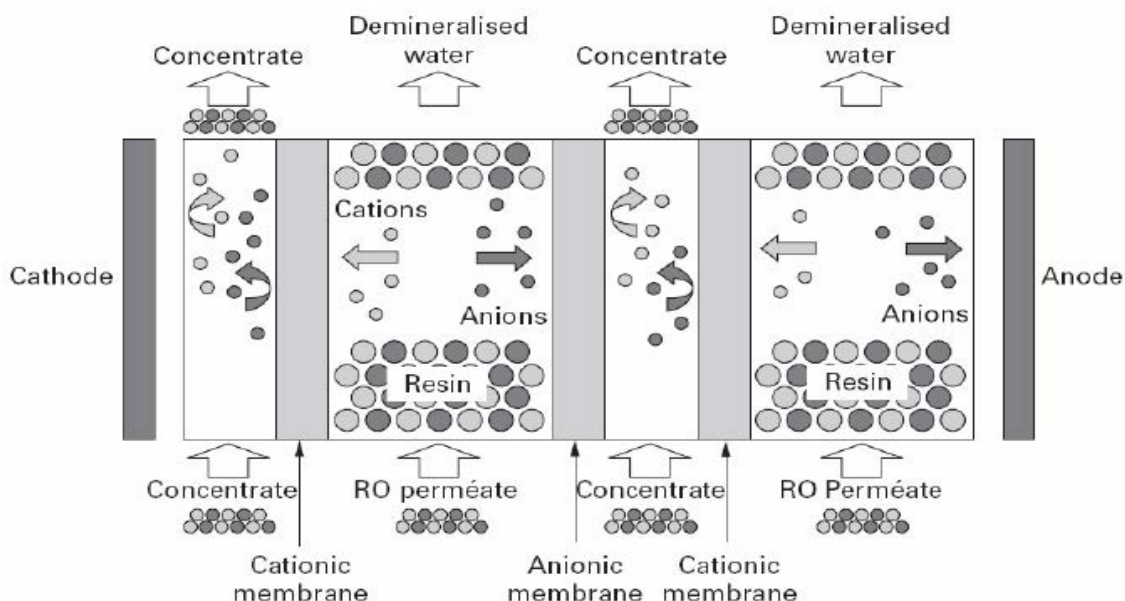


Fig. 4.17 (b). Esquema ilustrativo de funcionamiento de un equipo EDI.

En la Fig.4.18 se muestra un modelo comercial de un equipo de EDI (DOW™ EDI-320). Contiene membrana arrolladas en espiral y resinas de intercambio iónico selladas, en un recipiente de alta resistencia de plástico reforzado con fibra de vidrio (FRP). Los módulos DOW EDI-310 optimizan el rendimiento, mantienen una calidad continua del agua de alta pureza (producto) que puede alcanzar una resistividad de $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.



Fig.4.18. Equipo de Electrodesionización (EDI) de la casa DOW.

Los módulos EDI de DOW™ están diseñados para desionizar el permeado procedente de un equipo de de RO y están sujetos a requerimientos específicos del agua de alimentación. Las condiciones de operación y las características del agua de entrada al módulo de EDI, se muestran en la Tabla 4.19 (a, b). Una imagen del equipo puede verse en la Fig.4.19 (DOW, 2016).

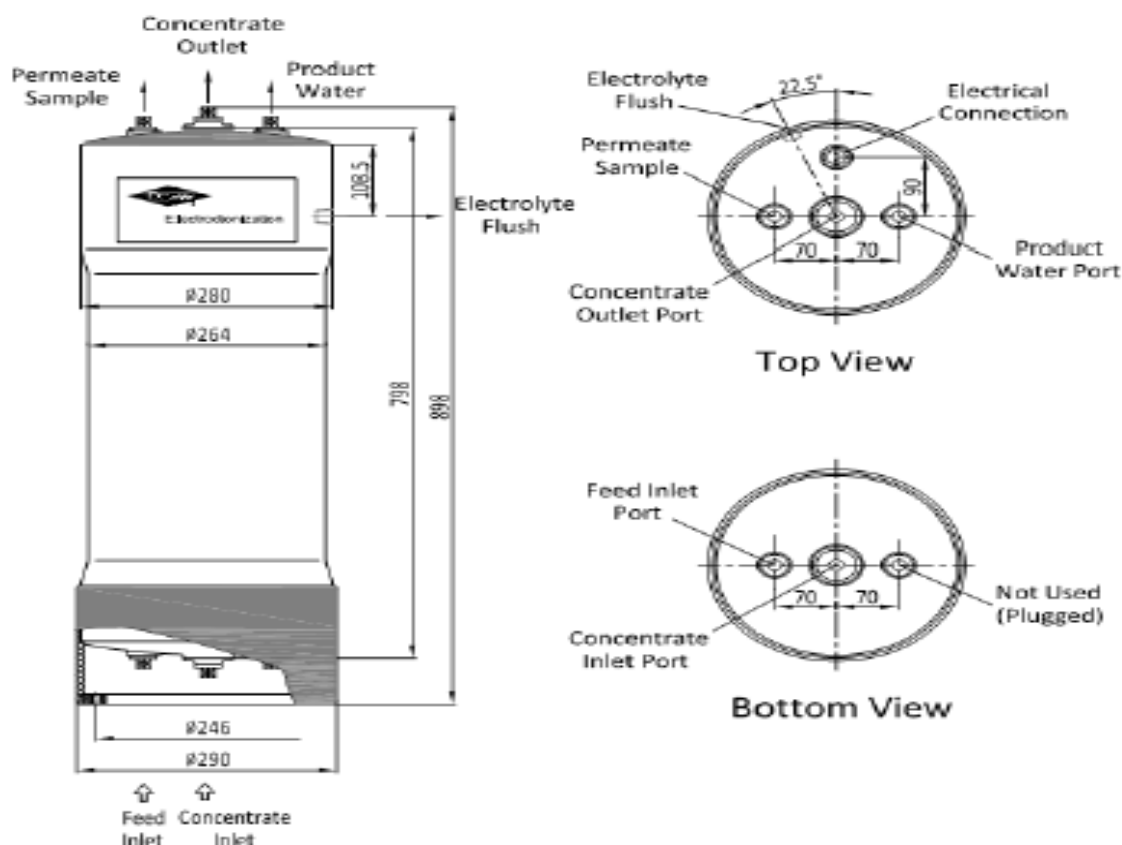


Fig.4.19. Equipo de electrodesionización EDI (DOW™ EDI-310).

<http://www.dowwaterandprocess.com>

Tabla 4.19 (a). Requisitos del agua de alimentación del módulo EDI-310, que procede del permeado de un equipo de osmosis inversa (RO), (DOW™, 2016).

| Parameter | SI units | US units |
|----------------------|------------|--------------------------------|
| Hardness | 0.01 meq/l | ≤ 0.5 ppm (CaCO ₃) |
| Dissolved Silica | | ≤ 0.5 ppm |
| TOC | | ≤ 0.5 ppm |
| pH, Operating Range | | 5.0 - 9.0 |
| Free Cl ₂ | | ≤ 0.05 ppm |
| Fe, Mn | | ≤ 0.01 ppm |
| Turbidity, NTU | | ≤ 0.1 ppm |
| Oxidizer, mg/L | | Not detectable |

Tabla 4.19 (b). Condiciones de funcionamiento del módulo EDI-310. (DOW™, 2016).

| Parameter | SI units | US units |
|------------------------------------|--|--|
| Dilute Water Flow rate | 1.5 to 2.2 m ³ /h | 6.6 to 10 gpm |
| Recovery Rate | up to 95% | |
| Inlet Temperature | 10 to 38°C | 50 to 100 °F |
| Max. Inlet Pressure | 6.9 bar | 100 psig |
| Max. Continuous Operating Pressure | 5.5 bar | 80 psig |
| Dilute Pressure Drop | 1.5 to 2.5 bar | 22 to 36 psig |
| Concentrate Outlet Pressure | 0.5 to 0.7 bar less than dilute pressure | 7 to 10 psig bar less than dilute pressure |
| Electrolyte Flush | 40 to 60 l/h | 0.18 to 0.26 gpm |
| Maximum Electrical Current | 9A | |
| Maximum Working Voltage | 160V DC | |

Actualmente están disponibles en el mercado equipos específicos de CEDI, para la obtención de agua de calidad farmacéutica (Lenntech, 2016), tales como:

- ✓ [E-Cell* MK-3PharmHT Snack](#) : GE Water&Process Technology.
- ✓ [RA LEX® HPWU MPure™ SYSTEMS](#): MEGA
- ✓ [IONPURE® LX-HI](#) : EVOCUA - Water Technology

Un amplio estudio comparativo de los equipos para Electrodesionización, fue realizado por Tate, 2014.

Las sistemas de control final de los equipos EDI pueden incluir entre otras las siguientes medidas :

- ✓ Monitorización microbiana mediante luz UV(180-254 nm)
- ✓ Control de conductividad.
- ✓ Recirculación continua para evitar la formación de biofouling.
- ✓ Filtración micoporosa de aire.

Osmosis Inversa (RO/OI)

El cambio del sentido de flujo del disolvente con relación al proceso de ósmosis, implica que a este proceso se le denomine "*osmosis inversa*". El flujo de disolvente es función de la presión osmótica aparente de la disolución, de la presión aplicada y del área de la membrana sometida a presión (Fig.4.20). Desde el punto de vista de aplicación técnica, la ósmosis inversa es un proceso que se realiza a altas

presiones, situándose la presión de trabajo en la mayoría de los casos por debajo de 8 MPa, dependiendo de las características de la alimentación.

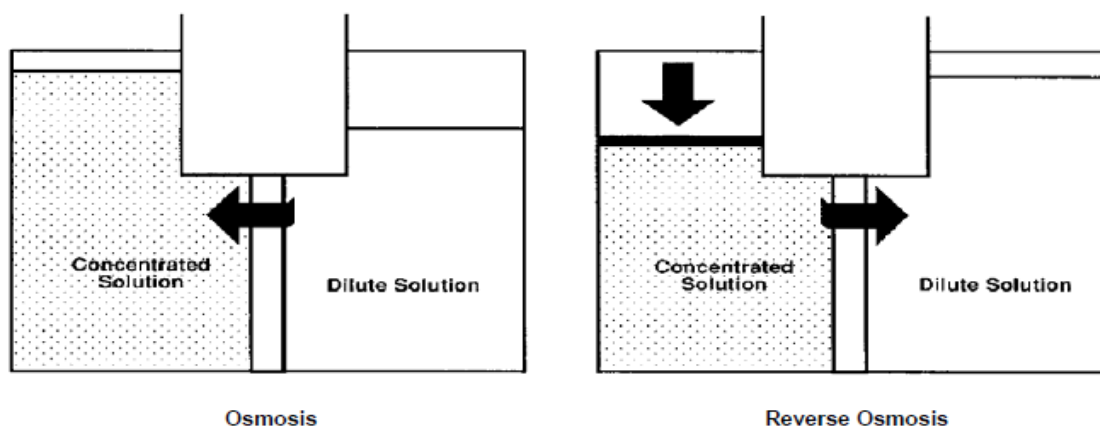


Fig.4. 20 . Esquema del proceso osmótico y la ósmosis inversa (RO/OI). Fuente: FILMTEC, 2015. <http://www.filmtec.com>

En el caso de aplicación al tratamiento del agua potable, la presión de trabajo se reducirá sensiblemente (< 4 MPa).

En la ósmosis inversa, la separación se lleva a cabo por un efecto de tamiz y mecanismos difusivos y el responsable del transporte es un gradiente de presión. Uno de los mecanismos de transporte que tradicionalmente se ha utilizado, se conoce como de disolución-difusión a través de una membrana semipermeable. Los solutos han de disolverse previamente en la membrana y difundir a continuación, a través de ella, para alcanzar el comportamiento de baja presión. La masa molecular de las moléculas que pueden atravesar las membranas de ósmosis inversa (umbral de corte) es aproximadamente inferior a 100 dalton. El tamaño de poro habitual está comprendido en el intervalo de 10^{-5} y 10^{-3} μm . Los "poros" de las membranas RO son espacios intersegmentales entre las moléculas de polímero, permiten el paso de las moléculas de agua pero limitan el paso de iones hidratados, compuestos orgánicos, microorganismos y endotoxinas (Fig.4.21).

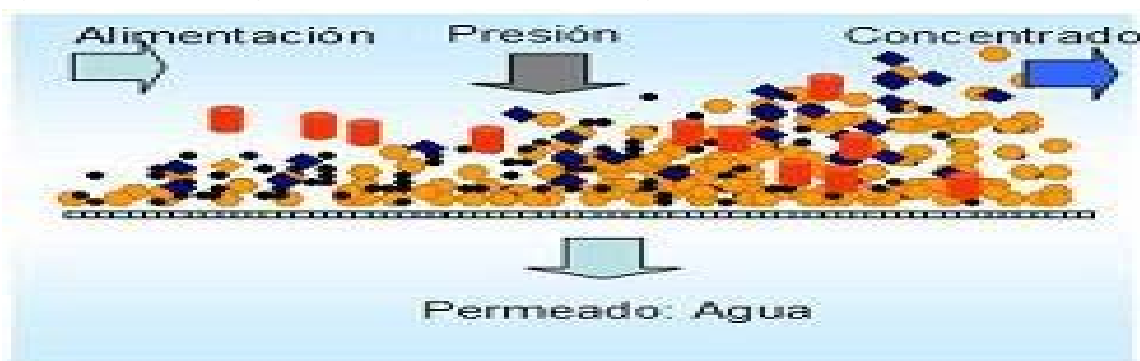


Fig.4.21. Esquema del proceso de Ósmosis Inversa. Fuente: www.acsmedioambiente.com

Es la tecnología más ampliamente utilizada en la obtención de agua de calidad farmacéutica (PW, agua purificada y WFI, agua para inyección), ya que elimina la contaminación inorgánica (sales) y la contaminación orgánica (TOC) por encima del 98-99%. La presión de trabajo utilizada habitualmente en los equipos está por debajo de 15 bar (<221 psi). Las membranas utilizadas suelen ser de poliamida aromática de última generación TFC (Thin Film Composite), que soportan un amplio intervalo de pH (2-10), si bien son muy sensibles al cloro libre, por lo que debe ser previamente eliminado de la corriente de alimentación.

Los equipos de osmosis inversa utilizados en la industria farmacéutica, suelen estar diseñados para trabajar con dos líneas de corriente independientes en paralelo. Cada una de ellas suele tener dos etapas acopladas en serie, de tal forma que el permeado de la primera etapa, constituye la alimentación de la segunda etapa. El rechazo de la primera etapa suele enviarse directamente al drenaje, lo que supone un gran inconveniente desde el punto de vista de sostenibilidad del proceso. El rechazo de la segunda etapa que tiene una baja conductividad, se recicla a la cabeza de la primera etapa, mezclándose con la alimentación de dicha etapa. El permeado de la segunda etapa constituye el agua de calidad farmacéutica (PW o WFI). La Fig.4.22 ilustra el proceso descrito.

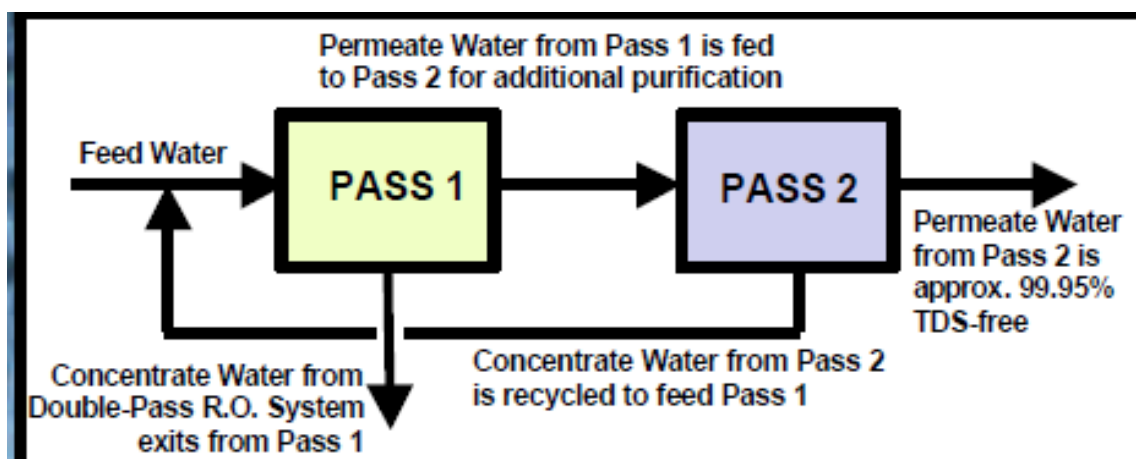


Fig.4.22. Esquema de un doble paso de osmosis inversa (Haliant, 2017)

Los sistemas de Osmosis inversa suelen utilizar módulos con membranas en arrollamiento en espiral por su mayor capacidad de producción, su diseño muy compacto y una gran relación (superficie/volumen). Un sistema de ósmosis inversa se construye con membranas individuales. Cada membrana es una hoja enrollada en espiral de material semipermeable. Las módulos de membranas

están disponibles en diámetros de 2 pulgadas, 4 pulgadas y 8 pulgadas. Los tamaños de diámetro de 4 y 8 pulgadas son los más utilizados en la industria. La industria ha aceptado una longitud estándar de 40 pulgadas para que las membranas de diferentes fabricantes puedan ser intercambiables en los equipos que integran el sistema de RO. Una de las medidas primarias de una membrana es su métrica superficial. Las membranas están disponibles en el rango de 350-450 pies cuadrados de superficie.

Un sistema de RO utiliza la filtración cruzada, donde la alimentación atraviesa el filtro generándose dos salidas: el agua filtrada (permeado) va por un lado y el agua contaminada (rechazo o concentrado) va por otro. Para evitar la acumulación de contaminantes, la filtración de flujo cruzado permite que el agua barra la acumulación de contaminantes y el flujo turbulento limpia la superficie de la membrana. Un ejemplo de módulo con configuración espiral puede verse en la Fig.4.23.

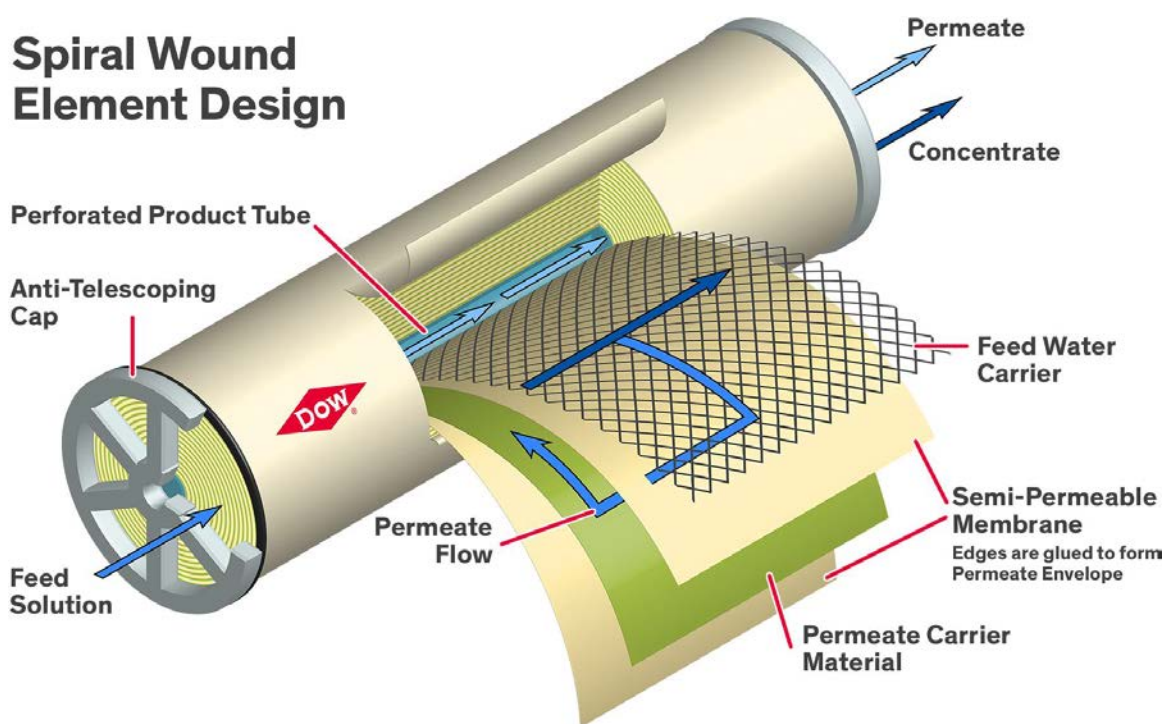


Fig.4.23. Esquema de un módulo con membranas arrolladas en espiral. Fuente: DOW-FILMTEC, 2015. www.dow.com

Componentes fundamentales de un sistema (RO/OI)

Las membranas individuales se cargan en una sola carcasa, que puede contener hasta seis membranas en serie. Las carcasas colocadas en serie se agrupan en

dos o más etapas en paralelo. Un único sistema de ósmosis inversa puede tener hasta tres etapas en serie.

Un sistema RO completo también incluirá un filtro de cartucho como pretratamiento protector, una bomba de presión y un sistema de control. En un pequeño sistema de RO, los controles pueden ser tan simples como válvulas y rotámetros. Un sistema más grande contendrá transmisores de flujo, temperatura y presión, así como válvulas de control operadas desde una interfaz HMI (humana) o PLC (controlador lógico programable). Los sistemas más grandes también incorporan VFD (variadores de frecuencia) para la bomba de alta presión y en algunos casos, dispositivos de recuperación de energía (presión).

Un ejemplo de equipo comercial (Ultra-RO) y sus características se muestran en la Fig.4.24 y la Tabla 4.20 (Haliant, 2017). El equipo presentado muestra una gran flexibilidad de diseño y una amplia gama de producción, desde 5 a 600 m³/día, trabajando con una recuperación del 75%, [(Caudal de perneado / Caudal Alimentación)*100]. Las unidades RO pueden utilizarse solas o en combinación con unidades DI y CEDI, así como con ultrafiltración, para mejorar la calidad del agua obtenida, consiguiendo así agua con una resistividad que prácticamente alcanza el máximo teórico ($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).



Fig.4.24. Equipo ULTR-RO de doble paso. Fuente : Haliant-Technologies, 2017

Tabla 4.20. Especificaciones técnicas de los equipos e RO de Doble aso ULTRA-RO*

| SYSTEM CONFIGURATION | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|------------|------|----------|----------|--------|-------|------|---------------------------------|-----------------|-----------|-----------------------------|-----------------|-----------|
| MODEL | PRODUCTION | | RECOVERY | AND SIZE | NUMBER | MOTOR | | APPROXIMATE SHIPPING DIMENSIONS | | | APPROXIMATE SKID DIMENSIONS | | |
| | GPD | m3/D | (%) | ELEMENTS | (HP) | 50Hz | (KW) | (L x W x H) | (L x W x H) | WEIGHT | (L x W x H) | (L x W x H) | WEIGHT |
| | | | | | | | | (inches) | (cm) | (lbs/Kg) | (inches) | (cm) | (lbs/Kg) |
| ULTRA-RO-1 | 1,600 | 5 | 50 | 3 (4") | 3 | 1.5 | | 76 x 48 x 72 | 193 x 122 x 183 | 550/250 | 64 x 37 x 60 | 163 x 94 x 152 | 250/114 |
| ULTRA-RO-2 | 3,200 | 11 | 75 | 7 (4") | 3 | 2.5 | | 76 x 48 x 72 | 193 x 122 x 183 | 600/273 | 64 x 37 x 60 | 163 x 94 x 152 | 275/125 |
| ULTRA-RO-3 | 4,800 | 16 | 75 | 9 (4") | 6 | 4.4 | | 76 x 48 x 72 | 193 x 122 x 183 | 650/295 | 64 x 37 x 60 | 163 x 94 x 152 | 300/136 |
| ULTRA-RO-5 | 7,200 | 27 | 75 | 12 (4") | 6 | 3.7 | | 180 x 60 x 78 | 457 x 152 x 198 | 1200/545 | 168 x 48 x 66 | 427 x 122 x 168 | 850/341 |
| ULTRA-RO-10 | 14,400 | 55 | 75 | 22 (4") | 9.5 | 6.2 | | 180 x 60 x 78 | 457 x 152 x 198 | 1500/682 | 168 x 48 x 66 | 427 x 122 x 168 | 1150/523 |
| ULTRA-RO-15 | 21,600 | 80 | 75 | 33 (4") | 11 | 7 | | 228 x 60 x 78 | 579 x 152 x 198 | 2050/932 | 216 x 48 x 66 | 549 x 122 x 168 | 1650/750 |
| ULTRA-RO-20 | 28,800 | 110 | 75 | 42 (4") | 13 | 8 | | 228 x 72 x 78 | 579 x 183 x 198 | 2550/1159 | 216 x 60 x 66 | 549 x 152 x 168 | 2150/977 |
| ULTRA-RO-25 | 36,000 | 135 | 75 | 52 (4") | 17.5 | 11 | | 228 x 72 x 78 | 579 x 183 x 198 | 3200/1455 | 216 x 60 x 66 | 549 x 152 x 168 | 2750/1250 |
| ULTRA-RO-30 | 43,200 | 165 | 75 | 14 (8") | 20 | 16.5 | | 228 x 72 x 78 | 579 x 183 x 198 | 3950/1795 | 216 x 60 x 66 | 549 x 152 x 168 | 3450/1568 |
| ULTRA-RO-45 | 64,800 | 245 | 75 | 22 (8") | 30 | 22 | | 288 x 72 x 84 | 732 x 183 x 213 | 4750/2159 | 276 x 60 x 72 | 701 x 152 x 183 | 4250/1932 |
| ULTRA-RO-60 | 86,400 | 330 | 75 | 30 (8") | 40 | 30 | | 288 x 78 x 84 | 732 x 198 x 213 | 5750/2614 | 276 x 66 x 72 | 701 x 168 x 183 | 5150/2341 |
| ULTRA-RO-75 | 108,000 | 410 | 75 | 36 (8") | 40 | 30 | | 288 x 78 x 90 | 732 x 198 x 229 | 6750/3068 | 276 x 78 x 78 | 701 x 198 x 198 | 6150/2795 |
| ULTRA-RO-90 | 129,600 | 490 | 75 | 44 (8") | 44 | 33.5 | | 360 x 84 x 90 | 914 x 213 x 229 | 7850/3568 | 348 x 72 x 78 | 884 x 183 x 198 | 7250/3296 |
| ULTRA-RO-110 | 158,400 | 600 | 75 | 52 (8") | 48 | 41 | | 360 x 90 x 90 | 914 x 229 x 229 | 9050/4114 | 348 x 78 x 78 | 884 x 198 x 198 | 8450/3841 |

* Fuente: Haliant-Technologies

Los métodos de control de los sistemas de ósmosis inversa implican generalmente los siguientes procesos:

- ✓ Pretratamiento adecuado de la corriente de agua de alimentación.
- ✓ Selección apropiada del material de la membrana y su tolerancia al calor.
- ✓ Selección del tipo de módulos
- ✓ Esterilización periódica.
- ✓ Monitorización de presiones diferenciales, conductividad, niveles microbianos

Ultrafiltración (UF)

Las membranas utilizadas en ultrafiltración son microporosas y se definen por su umbral de corte, es decir, el peso molecular máximo de las moléculas que la membrana rechaza en un 90%, denominado "*peso molecular de corte*" (cut-off molecular weight). El intervalo de pesos moleculares de corte de las membranas de UF es de 5kDa - 900 kDa (Da: dalton), lo que aproximadamente se corresponde con diámetros promedio de poro comprendidos entre 10^{-3} y 10^{-1} μm (10 \AA – 1000 \AA). Los ultrafiltros con valores de "*Cut.off*" en el intervalo de 10.000-20.000 Da, se usan típicamente en sistemas de agua para usos farmacéuticos con el objeto de eliminar endotoxinas. El transporte de materia tiene lugar por flujo viscoso a través

de dichos poros, siendo el efecto tamiz importante aunque no definitivo. Las presiones de operación requeridas son de unos pocos cientos de kPa (unos pocos bares). Los tamaños de diferentes componentes contaminantes podemos observarlos en la Fig 4.25 (AchaWater, 2016) y las características de una membrana de UF pueden verse en las Fig. 4.26 (ACS,2015)..

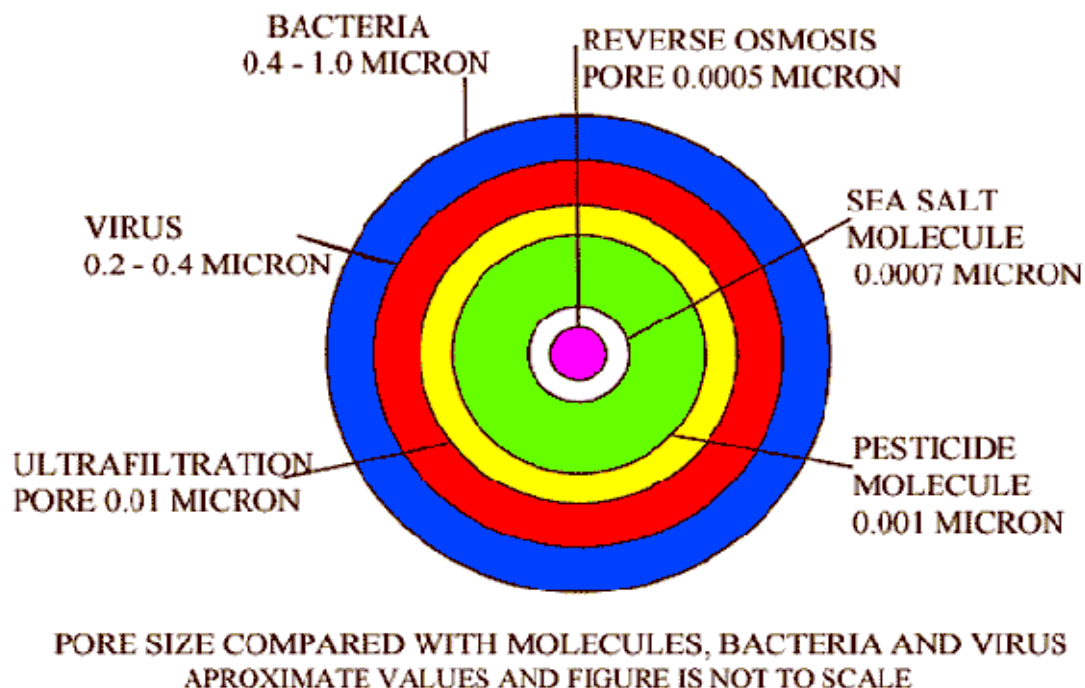


Fig.4.25. Tamaño de los poros de las membranas en comparación con el tamaño de las impurezas contaminantes. Fuente: AchaWater, 2016.

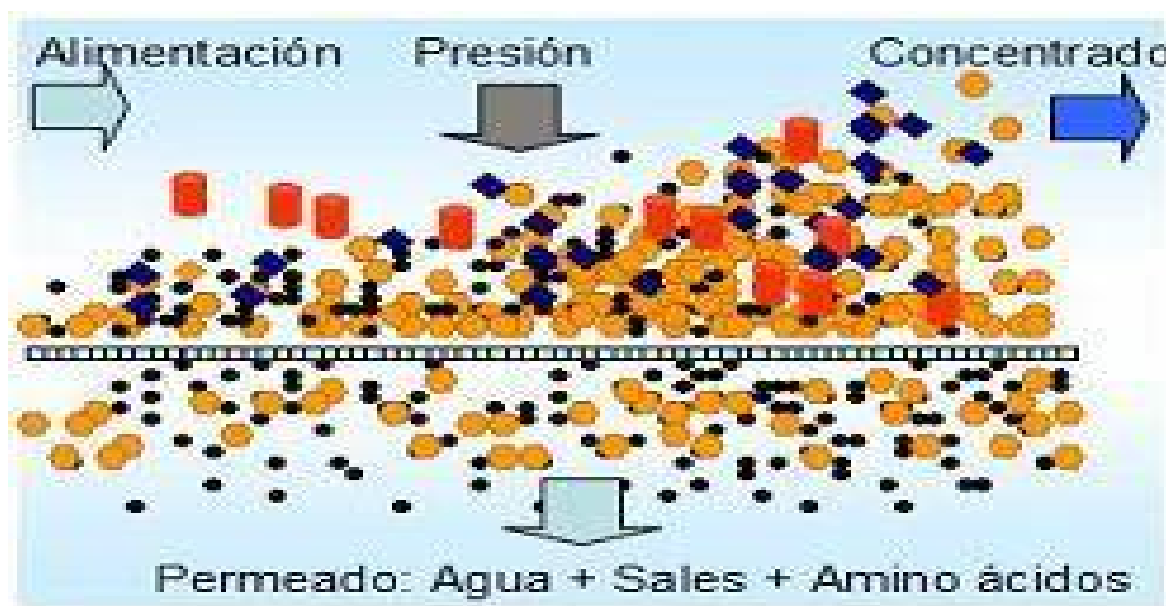


Fig. 4.26. Comportamiento de una membrana de UF. Fuente: ACS, 2015.
<http://www.acsmedioambiente.com/tmembranas.html>

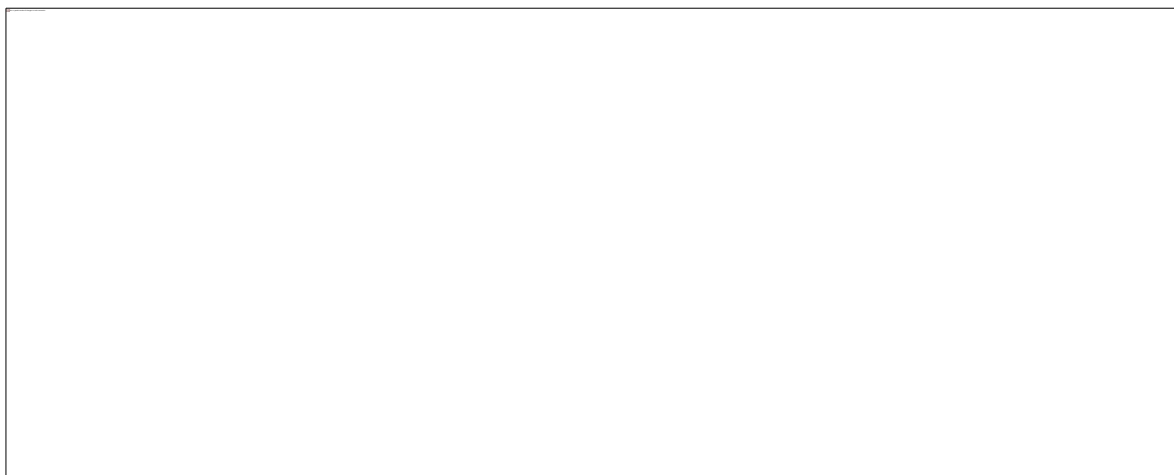


Fig.4.27. Aplicaciones de la Ultrafiltración (UF). Fuente: Membrane Solution, 2016.

https://www.membrane-solutions.com/ultrafiltration_membrane.htm

La ultrafiltración suele usar membranas de polisulfona u otros polímeros, así como materiales cerámicos que son extremadamente duraderos e inertes. Estos últimos, pueden ser lavados en contracorriente, limpiados químicamente o bien esterilizados a vapor. Sin embargo, pueden requerir presiones operativas más elevadas, que las membranas de naturaleza orgánica. Las módulos que contienen membranas de naturaleza orgánica, pueden tener diferentes configuraciones, planos, tubulares, espirales. Las membranas cerámicas también se presentan en configuraciones tubular y con sección hexagonal.

En la producción de agua de calidad farmacéutica, la ultrafiltración se utiliza con frecuencia para tratar las corrientes que salen de los equipos de intercambio iónico o desmineralizador (EI-IX), la ósmosis inversa (RO) y los procesos de electrodesionización continua (CEDI), con el objeto de reducir la endotoxina microbiana, asegurando así los límites establecidos en las farmacopeas para el agua purificada [Purified Water (PW)] y el agua para inyección [Water for Injection (WFI)].

Los aspectos de interés a tener en cuenta en cuanto a la selección de los ultrafiltros, podemos considerar los siguientes: compatibilidad del material de la membrana con los tratamientos térmicos y los agentes desinfectantes; la integridad de la membrana; el ensuciamiento por partículas y microorganismos y la estanqueidad del equipo.

Las medidas de control incluyen entre otras las siguientes:

- ✓ Composición de la membrana filtrante.
- ✓ Higienización
- ✓ Temperatura del agua de alimentación
- ✓ Diseño del flujo (punto muerto frente a tangencial).
- ✓ Reemplazo del cartucho.
- ✓ Control de la materia orgánica (TOC) y la presión diferencial

Microfiltración (MF): Retención microbiana

La microfiltración permite dejar pasar las macromoléculas con exclusión de los microorganismos de los cuales los más pequeños tienen una dimensión de 0,1 micras. Sus principales características son:

- ❖ Proceso a baja presión, entre 10 y 100 psig
- ❖ Separa sólidos suspendidos y microorganismos
- ❖ Tamaño de poro entre 0.1 a 10 μm

Se trata pues de un procedimiento de filtración estéril cuyo mecanismo de separación es por tamaño y requiere solamente presiones atmosféricas.

Su primera y aun principal utilización, es la filtración para eliminar bacterias (la mayoría de las cuales están dentro del rango de 5 a 10 μm). La MF es segura y muy eficaz en la reducción de la contaminación expresada como BOD, COD, TBC (total bacterial count) y TSS (total suspended solid) (Al-Shammiri, et al., 2005).

Los membranas de microfiltración tienen un tamaño de poro más grande que los ultrafiltros y están destinados a impedir el paso de microorganismos y partículas de tamaño similar, permitiendo al mismo tiempo flujos de permeado muy elevados. Este tipo de filtración se emplea ampliamente en los sistemas de agua para filtrar las bacterias tanto del agua como de los gases comprimidos, así como en los filtros de ventilación en tanques y alambiques. En la Fig.4.28 se muestra un espectro de filtración con las posibles aplicaciones de la Microfiltración (MF).

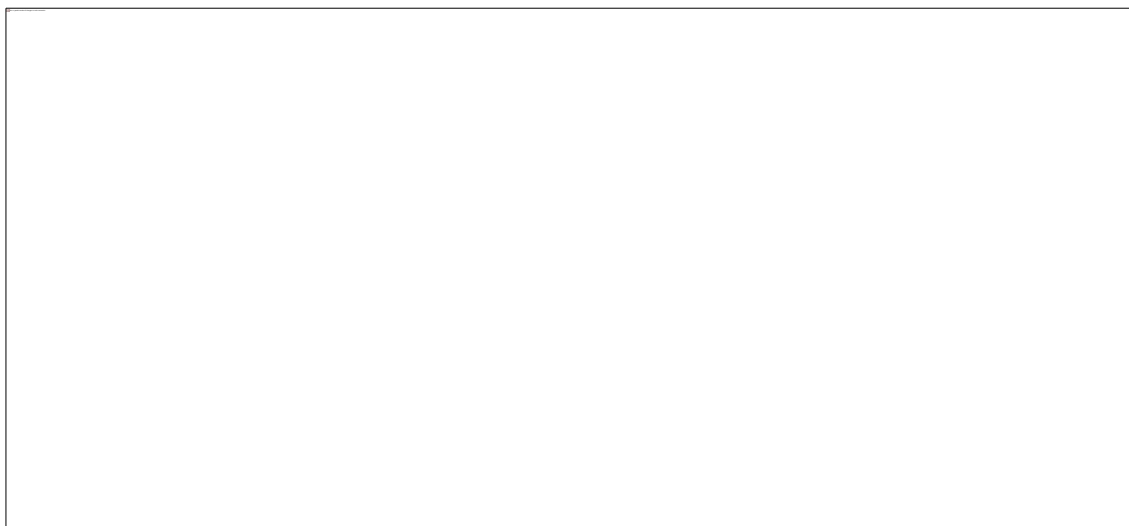


Fig.4.28. Aplicaciones de la Microfiltración (MF). Fuente: Asahi-Kasei.Co, 2016.
https://www.asahi-kasei.co.jp/membrane/microza/en/about_microza.html

En las pruebas de esterilidad de los filtros se utiliza la “*Brevundimonas diminuta*” (*Pseudomonas sp.*), como organismo de control. El citado microorganismo sirve para caracterizar el rendimiento de las membranas de microfiltración de grado esterilizante, utilizadas en la fabricación de productos farmacéuticos estériles. Existen pruebas contradictorias en relación con la conveniencia o no de usar el citado microorganismo para el control de los microfiltros de tamaño de poro entre 0,2-0,22 μm .

En algunas situaciones, la aparición de microorganismos en los sistemas de agua posteriores a la colocación de los microfiltros de 0,2 a 0,22 μm , parece apoyar la idea de que pueden existir ciertos fenómenos de penetración de los microorganismos a través de los filtros, desconocidos por el momento. A pesar de la importancia y el uso generalizado de “*B. diminuta*” en la prueba y validación de filtros, la información sobre este microorganismo en su estado hidratado nativo es limitada. Poco se sabe sobre el tamaño, la forma o la elasticidad de las células bacterianas vivas, ya que es más fácil caracterizar las bacterias después de la fijación química en estado seco.

Recientemente Harp et al. (2015), han aportado pruebas interesantes sobre el comportamiento de este microorganismo, estudiando sus propiedades mecánicas. Utilizaron microscopía de fuerza atómica (AFM- Atomic Force Microscopy) para determinar el tamaño, forma y deformabilidad de este importante microorganismo mientras está vivo y completamente hidratado. Además, compararon las propiedades físicas y mecánicas de “*B. diminuta*” medidas en estado húmedo y

seco. Esta información puede ser muy útil para avanzar en la comprensión de cómo las membranas filtrantes, eliminan los microorganismos presentes en las corrientes de proceso. Los resultados de este interesante trabajo, confirman la experiencia acumulada por la industria, de que el tamaño de poro es un parámetro esencial para prevenir la penetración de "B. diminuta" en filtros de esterilización.

Cualquiera que sea el mecanismo de penetración, las membranas de 0,2 a 0,22 μm pueden no ser la mejor opción para garantizar la esterilidad en los procesos de filtración en los sistema de producción de agua de uso farmacéutico. Sin embargo, el éxito de retención microbiana en los sistemas de agua, ha sido reportado con el uso de filtros de 0,2 ó 0,1 μm , si bien dichos resultados pueden no ser extrapolables a todos los microfiltros de distintos fabricantes, y por lo tanto presentar un rendimiento equivalente en las aplicaciones de filtración de agua, debido a los diferentes materiales y diferentes procesos de fabricación de los microfiltros.

En la producción de agua purificada (PW) suelen utilizarse microfiltros con el objeto de proporcionar una barrera física que impide el paso de partículas y microorganismos. En la industria farmacéutica es habitual el empleo de filtros de cartucho reemplazables a la entrada del agua purificada al tanque de distribución.

Como medida adicional de protección, se pueden utilizar lámparas UV en línea, justo antes de los microfiltros para inactivar los microorganismos antes de su retención por el filtro. Este enfoque en serie UV-MF tiende a retrasar en gran medida los posibles fenómenos de penetración microbiana y puede prolongar sustancialmente la vida útil del filtro.

Luz ultravioleta (UV)

La luz UV puede usar una longitud de onda de 185 / 254 nm, y se utiliza generalmente para controlar la población de microorganismos en todo el circuito de producción de agua de calidad farmacéutica (PW o WFI). Asimismo, cuando se combina con otras tecnologías convencionales de desinfección como la térmica o la química, o se localiza inmediatamente antes de un sistema de microfiltración, la luz UV puede también prolongar la vida del microfiltro y al mismo tiempo

aumentar el intervalo de tiempo entre las necesarias desinfecciones totales del sistema.

La luz ultravioleta a las longitudes de onda señaladas anteriormente, también se utiliza para la destrucción de los desinfectantes que contienen cloro, usados en el pretratamiento del agua de alimentación (agua potable). Asimismo, en combinación con otros productos sanitarios oxidantes, tales como peróxido de hidrógeno, la radiación UV es muy útil para reducir los niveles de TOC en los sistemas de distribución y recirculación del agua de alta pureza.

La radiación con una longitud de onda de 240-260 nm tiene la acción bactericida más elevada con un pico a 265 nm. Daña el ADN y ARN polimerasa de las bacterias a dosis bajas, evitando la replicación, afectando por tanto a su reproducción. Para la mayoría de las aplicaciones farmacéuticas, las cámaras y lámparas UV deben diseñarse para proporcionar una dosis suficiente de UV para lograr una reducción de 10^{-6} la carga microbiana de los agentes patógenos típicos.

La radiación a longitudes de onda más cortas UV (185 nm) es efectiva para la oxidación de los compuestos orgánicos. Actúa como agente fotooxidante muy eficaz y un es un componente clave en la producción de agua de calidad farmacéutica. En la Fig.4.29 se muestra la acción germicida en función de la longitud de onda de la radiación UV (Veolia, 2015).

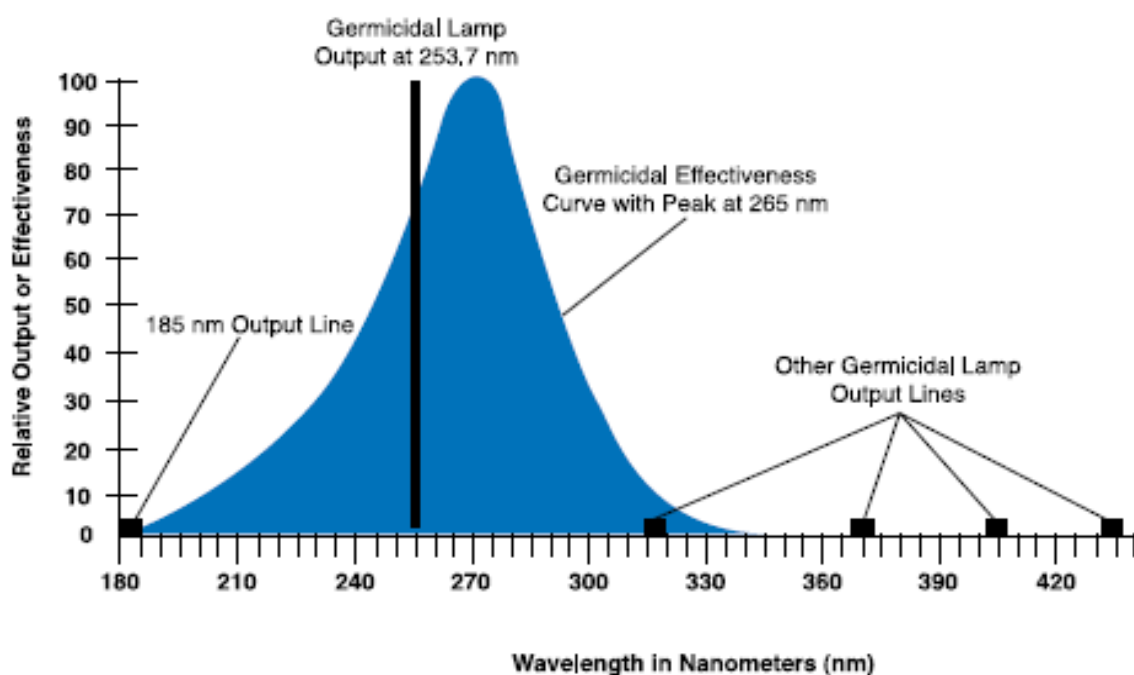


Fig. 4.29. Eficacia de la acción bactericida en función de la longitud de onda. Fuente : Veolia, 2015

Las medidas de control incluyen entre otras las siguientes:

- ✓ Control de la temperatura de las lámpara de UV.
- ✓ Controlar el cloro y el TOC aguas abajo.

Destilación/Evaporación

La destilación como operación básica, se ha utilizado tradicionalmente en la industria farmacéutica desde hace tiempo, como el método más adecuado para la obtención de *Agua para inyección* (WFI). A partir de la experiencia acumulada de la industria electrónica, donde los requerimientos del agua de alta pureza (HPW) son iguales o superiores a los de la industria farmacéutica, han permitido incorporar otras tecnologías diferentes a la destilación, como la electrodesionización (EDI), para el tratamiento finalista (pulido final) del agua. Estos avances fueron incorporados desde hace tiempo por las farmacopeas americana (USP) y japonesa (JP). Sin embargo, su incorporación a la Farmacopea Europea (Ph. Eur.) ha sido muy reciente, como se ha comentado ya de forma muy extensa en este mismo Capítulo. La Comisión de la Ph. Eur., adoptó una revisión de la monografía sobre el agua para inyecciones (Ph. Eur. 0169), que permite utilizar tecnologías distintas a la destilación para la producción de WFI. La monografía revisada se publicó en el Suplemento Ph. Eur. 9.1 y entró en vigor en abril de 2017, (EMA, 2016).

Las unidades de destilación consiguen la purificación química y microbiana mediante la vaporización térmica, la eliminación de la niebla y la condensación subsiguiente del vapor de agua. Los diseños disponibles en el mercado son muy variados dependiendo del volumen de agua a obtener. Así nos encontramos con equipos de efecto sencillo, múltiple y de compresión de vapor, utilizándose estos últimos para obtener grandes volúmenes de WFI. No debemos olvidar, que incluso el mejor proceso de destilación, no asegura la eliminación absoluta de compuestos inorgánicos, orgánicos y endotoxinas, La mayoría de los equipos consiguen rebajar la concentración de contaminantes hasta 10^{-3} ó 10^{-4} de su valor inicial y son muy eficaces en la esterilización del agua de alimentación.

Una revisión muy detallada de los procesos de destilación/evaporación en la industria farmacéutica fue realizado por Collentro (2011).

- ✓ Las unidades de destilación de efecto simple se utilizan para aplicaciones con baja demanda de WFI.
- ✓ Las unidades de destilación de efecto múltiple, se usan para aplicaciones que requieren volúmenes mayores de WFI.
- ✓ Las unidades de destilación por compresión de vapor, se emplean en aquellos casos que se requieran grandes volúmenes de WFI o para aplicaciones en las que se dispone de una baja presión de vapor en las instalaciones de la planta.

Los esquemas básicos de los sistemas comentados se muestran a continuación.

Unidad de destilación de simple efecto

Las unidades de destilación de efecto simple suelen funcionar a presión atmosférica o próximo a ella. El vapor vivo que suministra el aporte de energía en a la cámara de evaporación, tiene generalmente una presión del orden de 10-50 psig (0,69-3,45 bar), lo que permite alcanzar temperaturas entre 90 a 138° C. La corriente de vapor de calefacción, evapora el agua de alimentación produciendo vapor que asciende por la unidad cilíndrica de destilación, que posteriormente es condensado, convirtiéndose en agua WFI, que se almacena en un tanque. Las unidades de destilación de un solo efecto están generalmente acopladas con un tanque de almacenamiento de acero inoxidable 316L de baja capacidad. La sección del evaporador para una unidad de destilación de efecto simple, es cilíndrica y puede tener una orientación horizontal o vertical. En cualquiera de las dos configuraciones se puede recuperar una parte del calor del proceso de condensación (calor sensible), para calentar el agua de alimentación, aumentando así la eficacia térmica. El tubo de producto de la sección de condensación al tanque de almacenamiento de WFI debe ser de material sanitario de acero inoxidable 316L. Un esquema de un equipo de efecto sencillo puede verse en la Fig.4.30.

En algunos diseños se utiliza un evaporador externo que resulta más accesible para inspección y limpieza. Además, puede ser sustituido sin acceso a la sección cilíndrica vertical de la unidad de destilación. En la Fig.4.31 se representa una unidad de destilación típica con evaporador externo

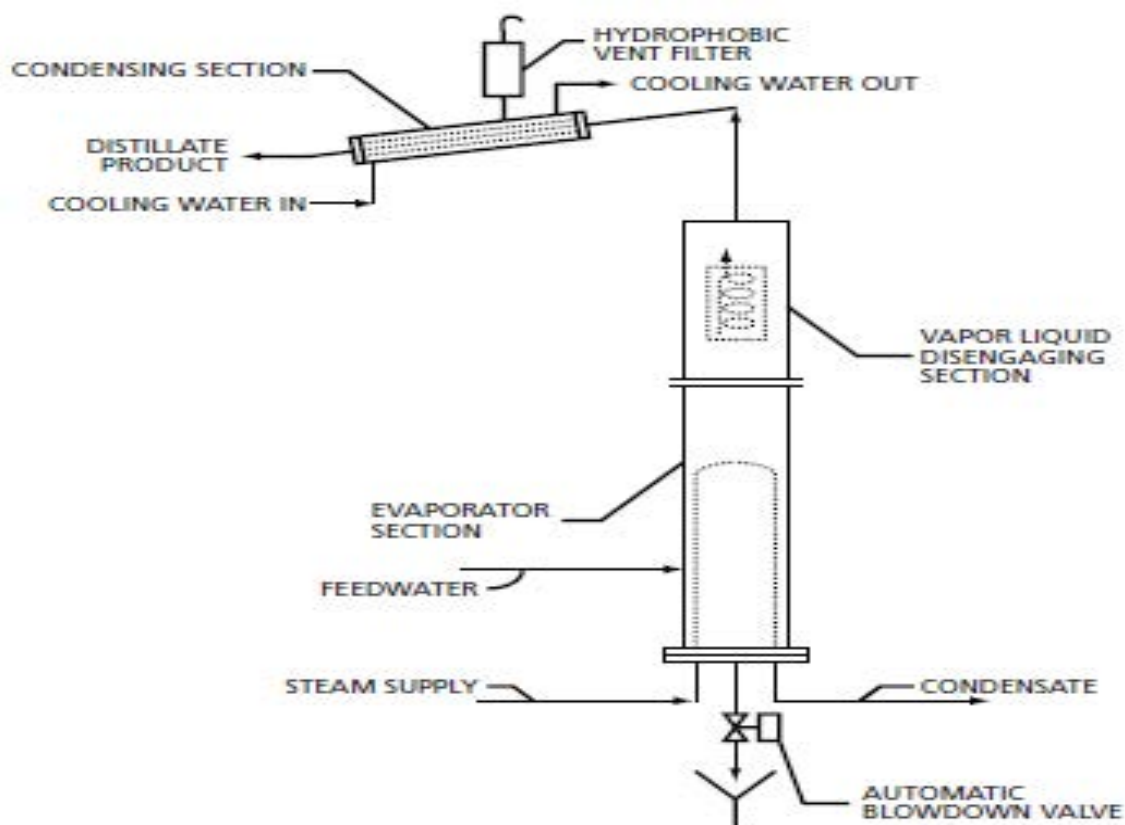


Fig.4.30. Ejemplo de una unidad de destilación de efecto simple.Fuente: Collentro 2011

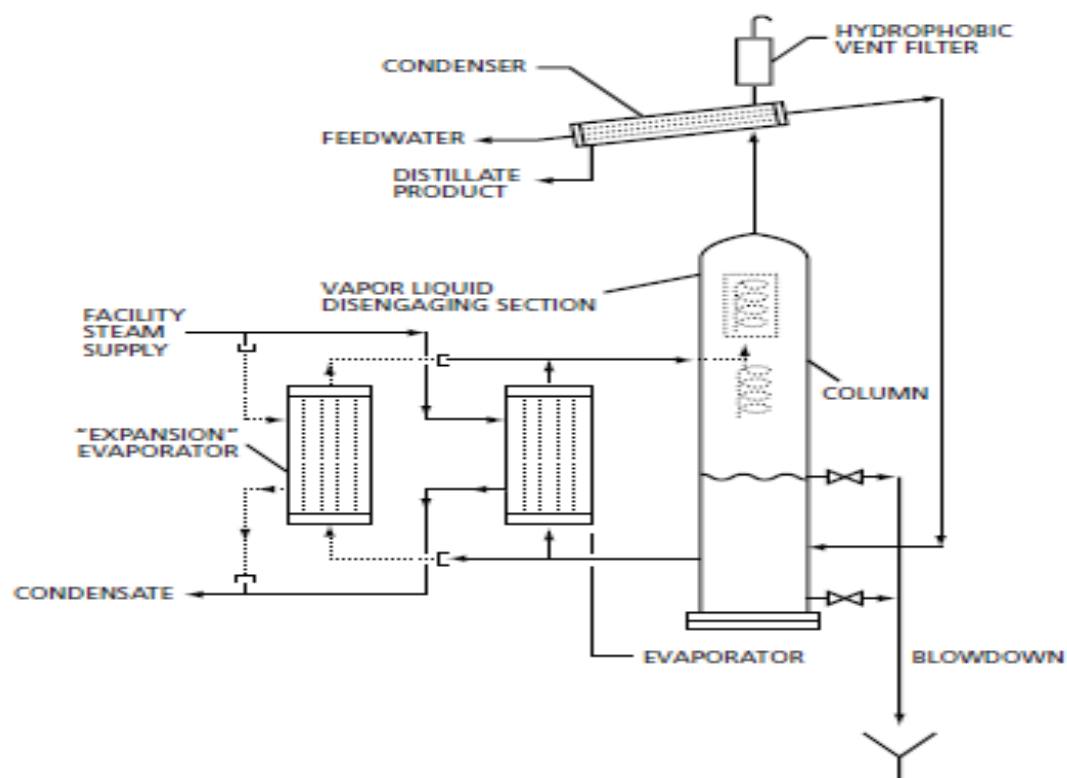


Fig.4.31. Unidad de destilación con un evaporador acoplado externamente.

Unidad de destilación de efecto múltiple

Para aumentar la eficiencia termodinámica de las unidades, reduciendo la demanda de vapor de procedente de la caldera de vapor de la instalación, las unidades de destilación se configuran en una unidad de efecto múltiple, donde los equipos de destilación están conectados en serie, con un condensador único. El vapor vivo procedente de la caldera que está a la de presión más alta, se introduce solo en el Efecto N^o 1 (primer efecto). Los efectos posteriores utilizan el vapor puro del efecto anterior para generar vapor puro a una presión y una temperatura más bajas.

Como ejemplo, supongamos que vapor vivo procedente de la caldera de la instalación, está a una presión de 8,6 bar (con una temperatura asociada de vapor saturado es de 178,3 ° C), se utiliza para calentar el agua de alimentación de la unidad de destilación en el primer efecto. Además, supongamos que la presión del vapor puro generado en el primer efecto es de 6,9 bar con una temperatura de saturación de 164,4 ° C. La diferencia de temperatura es de aproximadamente 14 ° C lo cual posibilita la transferencia de calor al siguiente efecto. El vapor puro desde el primer efecto a 6,9 bar (164,4°C) fluye al intercambiador de calor sanitario en el segundo efecto. El vapor del primer efecto se utiliza para generar vapor puro en el segundo efecto y así sucesivamente, hasta alcanzar el último efecto (N^o4). El condensado de vapor puro del primer, segundo y tercer efecto se dirige a la sección de condensación de la unidad de destilación de efectos múltiples junto con el vapor puro a partir del Efecto N^o4 (final). El agua de alimentación a una unidad de destilación de efectos múltiples requiere un pretratamiento que incluye la eliminación iónica. Con este objetivo se puede utilizar el permeado de un equipo de osmosis inversa (RO/OI), o bien la salida de un equipo de electrodesionización continua (CEDI).

El material que usualmente se utiliza en la fabricación de estas unidades, suele ser el acero inoxidable grado farmacéutico, tipo AISI 316-L. La Fig.4.32 ilustra un ejemplo de destilación de efecto múltiple (Collentro ,2011). Un equipo de destilación de efecto múltiple de la firma Pharmalab puede verse en la Fig. 4.33.

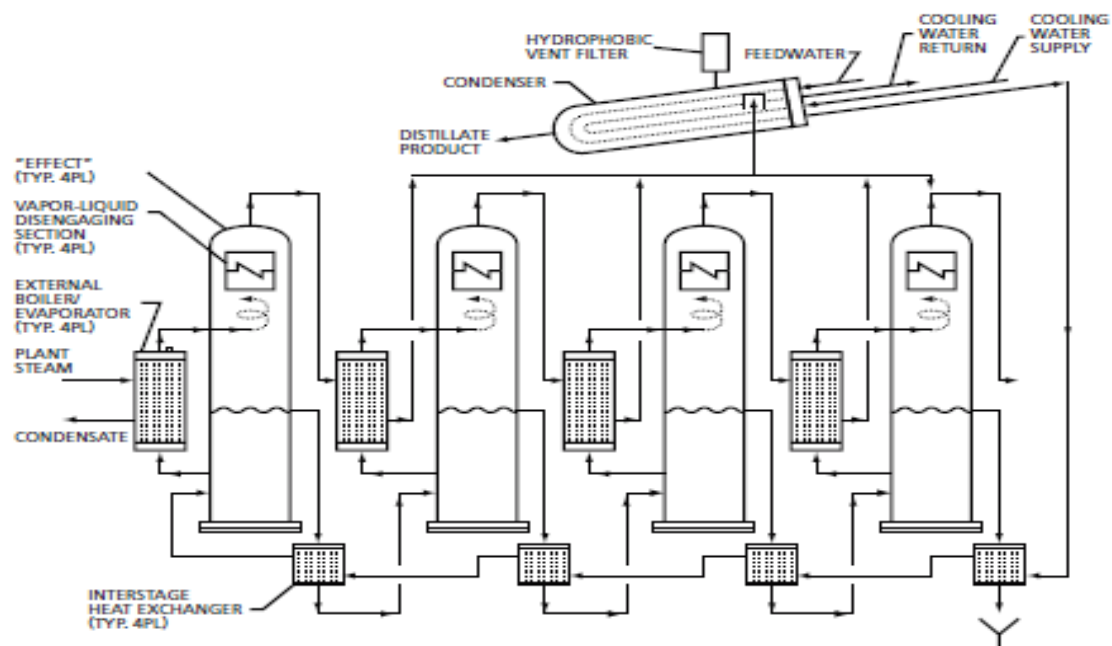


Fig.4.32. Esquema ilustrativo de un equipo de destilación múltiple de cuatro efectos.

Fuente: Collentro , 2011.



Fig. 4.33. Equipo de destilación múltiple de cinco efectos, para la producción de agua para inyección WFI Fuente: Pharmalab, 2016.

Destilación mediante compresión de vapor (Termocompresión)

Una unidad de destilación por compresión de vapor consta de una sola sección grande de evaporación, una sección de desprendimiento de vapor-líquido, un compresor de vapor puro y una sección de recogida de destilado de vapor puro. Se incluyen intercambiadores de calor regenerativos y bombas de transferencia para maximizar la eficiencia termodinámica. Durante el funcionamiento normal, el agua de alimentación calentada fluye a la sección del evaporador donde se genera vapor puro. El vapor puro pasa a través de la sección de desprendimiento vapor-líquido al compresor de vapor puro. El compresor de vapor puro aumenta la presión consiguiendo así aumentar su temperatura. El vapor puro de mayor presión pasa a la sección del evaporador proporcionando el calor latente necesario para la producción de vapor puro a partir de agua de alimentación, previamente calentada. El condensado de vapor puro se recoge y se re presuriza para su suministro a un tanque de almacenamiento de WFI. A diferencia de un solo efecto o unidad de destilación de múltiples efectos, el producto destilado se presuriza. La Fig.4.34 muestra un ejemplo de un equipo de destilación con termocompresión.

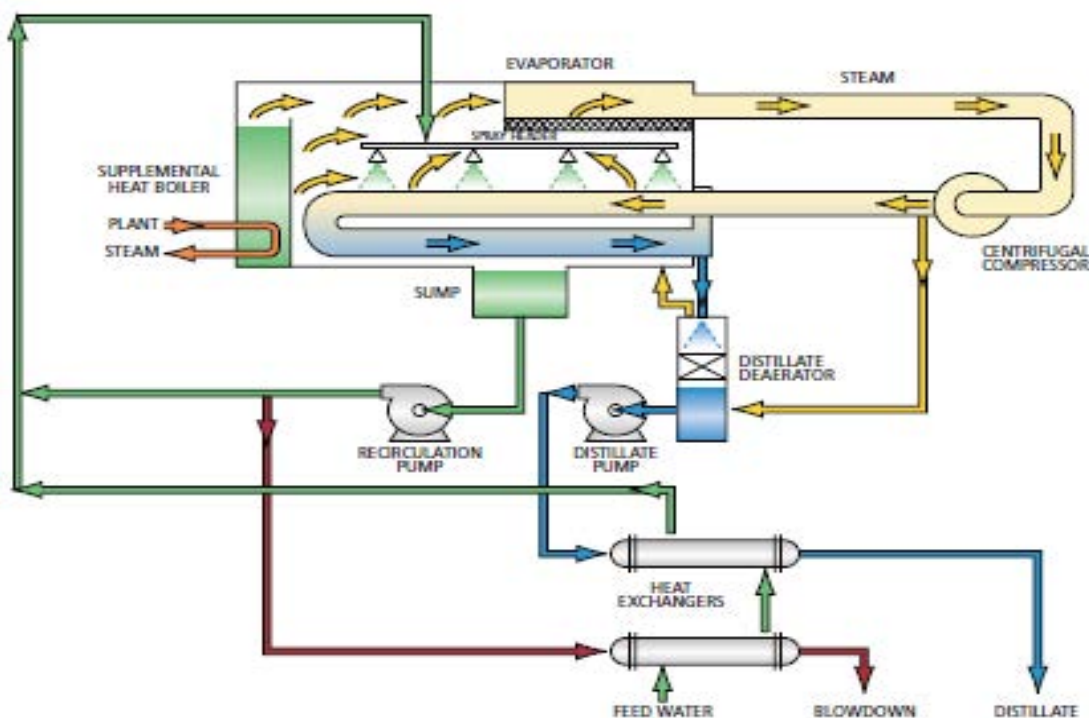


Fig.4.34. Unidad de destilación usando termocompresión. Fuente: Collentro (2011).

El agua de alimentación al equipo debe sufrir un pretratamiento, para eliminar especies iónicas y privarla de agentes utilizados en los procesos de desinfección, por este motivo, debe utilizarse como mínimo el perneado de la osmosis inversa.

Desde un punto de vista global en la obtención de Agua para inyección (WFI) mediante destilación, siguen planteándose dudas en cuanto a la correcta eliminación de compuestos volátiles presentes en al agua potable de alimentación al sistema, tales como trihalometanos, amoníaco y dióxido de carbono.

Entre los métodos de control se deben tener en cuenta los siguientes:

- ✓ Uso de compresores y bombas de carácter sanitario para minimizar la contaminación microbiana.
- ✓ Etapas preliminares para la eliminación de volátiles condensables o no condensables, así como el CO₂.
- ✓ Detección de los niveles de agua en la caldera.
- ✓ Drenaje adecuado durante los períodos inactivos para evitar la acumulación de microorganismos y endotoxinas.
- ✓ Pruebas periódicas de fugas, para evitar la contaminación del condensado, por contaminantes presentes en el agua de alimentación.
- ✓ Detección en línea de la conductividad y reciclado del agua que no cumpla los requisitos de pureza.

Tanques de almacenamiento y sistema de distribución

Los tanques de almacenamiento y los sistemas de distribución son elementos indispensables en la producción de agua de calidad farmacéutica. El almacenamiento mantiene el suministro de de agua de alimentación y agua producto a todo el sistema de producción. Las áreas de mayor preocupación incluyen la contaminación microbiana debido a la desinfección irregular o incompleta, así como problemas de corrosión. Para evitar estos problemas es conveniente que las paredes internas de los tanques tengan unas superficies muy pulidas. Los problemas de limpieza se minimizan utilizando bolas de rociado que permiten el acceso de los productos de desinfección a todos los lugares del

tanque. Con todas estas medidas se pretende reducir el desarrollo de la biopelícula, facilitando la desinfección térmica o química, así como evitar la corrosión.

El sistema de distribución debe tener un diseño que permita el flujo continuo de agua en las tuberías mediante la oportuna recirculación. La experiencia industrial a lo largo de las últimas décadas, ha permitido demostrar que los sistemas con recirculación continua son más fáciles de mantener. El flujo turbulento también favorece el mantenimiento del sistema retardando el desarrollo de biofilms o reduciendo su tendencia a contaminar con bacterias el agua. También debemos tener en cuenta que el agua que sale del sistema de distribución no debe volver al mismo, sin pasar primero por todo o una parte del sistema de purificación.

El diseño de los sistemas de distribución deben incluir la colocación de válvulas de muestreo en los tanques de almacenamiento, las líneas de retorno del sistema de recirculación del agua, así como en todos los lugares que se consideren críticos. Finalmente debemos tener en cuenta que todo el sistema de distribución debe permitir la desinfección y esterilización, debiendo operar constantemente en condiciones higiénicas y debe ser desinfectado periódicamente.

Nuevas tecnologías emergentes

Con los avances permanentes de los desarrollos tecnológicos, van apareciendo en el mercado nuevos equipos que permiten reducir el contenido de impurezas en el agua de alta pureza, alcanzando prácticamente el límite teórico posible (resistividad $\geq 18,5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$; $0.054 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$). Antes de su incorporación a los procesos de producción de agua de calidad farmacéutica, deben demostrar su robustez y superar con éxito los controles contenidos en los manuales de buenas prácticas de fabricación (BPF/GPM: good manufacturing practice), que en esta industria son extremadamente rigurosas.

Entre estas técnicas emergentes tenemos la Electrodesionización sin membrana (MFEDI- Membrane-free electrodeionization) que trata de ser complementaria a la Electrodesionización (EDI), descrita con detalle en la sección (4.3.4) de este

Capítulo. La técnica de MFEDI, fue descrita recientemente por varios autores (Su et al. 2013 y 2014; Shen et al. 2014; Hu et al. 2015 y 2016).

El equipo de EDI por lo general, necesita la ayuda membranas selectivas de intercambio iónico, lo que supone ciertos inconvenientes, tales como el ensuciamiento de las membranas, elevados costos, así como dificultad en las reparaciones. Por el contrario según los autores citados, la electro-ionización sin membrana (MFEDI) para la producción de agua de alta pureza, no tiene estos inconvenientes, ya que no utiliza las citadas membranas. Las membrana selectivas de intercambio iónico son propensas a sufrir incrustaciones causadas principalmente por las sales de calcio, magnesio y ciertos metales pesados, que precipitan sobre la superficie de la membrana, lo que provoca una disminución en la eficiencia de la desionización y un aumento en la tensión aplicada (Song et al. 2007, Wood et al. 2010). Comparado con el EDI tradicional, MFEDI no necesita usar ninguna membrana y tiene una configuración de equipo más simple.

Descripción del funcionamiento de un piloto MFEDI

Un esquema de un piloto de la tecnología MFEDI se muestra en las Fig.4.35 y 4.36 (Su et.al., 2013). El MFEDI es mucho más simple en configuración que el intercambio iónico convencional DI (XI) y EDI. La columna tiene resinas catiónicas y aniónicas compactadas entre los electrodos, de los cuales uno actúa de cátodo y otro de ánodo.

En la etapa de **servicio**, las válvulas 2 y 3 están abiertas, mientras que las válvulas 1 y 4 están cerradas. El agua de alimentación entra en el sistema MFEDI a través de la válvula 3, y el agua purificada (agua ultrapura) sale por la válvula 2.

En la etapa de **regeneración**, las válvulas 1, 2 y 4 están abiertas, mientras que la válvula 3 está cerrada. El agua purificada entra en el sistema MFEDI a través de la válvula 2 y el concentrado sale por la válvula 4.

Los resultados experimentales obtenidos muestran que la conductividad del efluente (agua ultrapura) fue de 0,056-0,059 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que la conductividad del concentrado varió entre 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 217 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La recuperación del sistema [(caudal de agua ultrapura / caudal de alimentación) * 100] fue del 89% y el consumo de energía fue de 0,68 kWh / m³ de agua.

A la vista de los resultados publicados, la tecnología MFEDI es un proceso prometedor para la producción de agua de alta pureza.

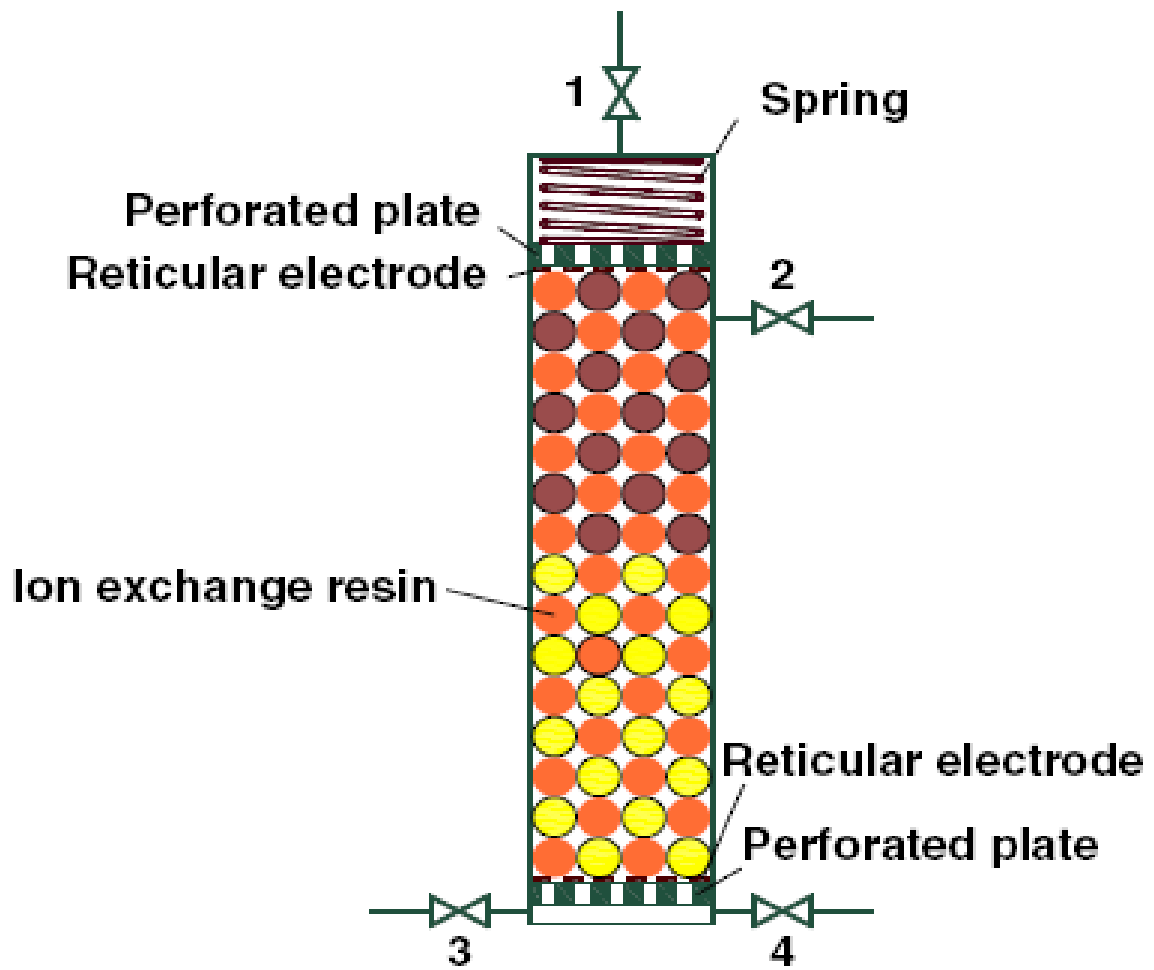


Fig.4.35. Esquema de un piloto de experimental de MFEDI. Fuente: Su et al. (2013).

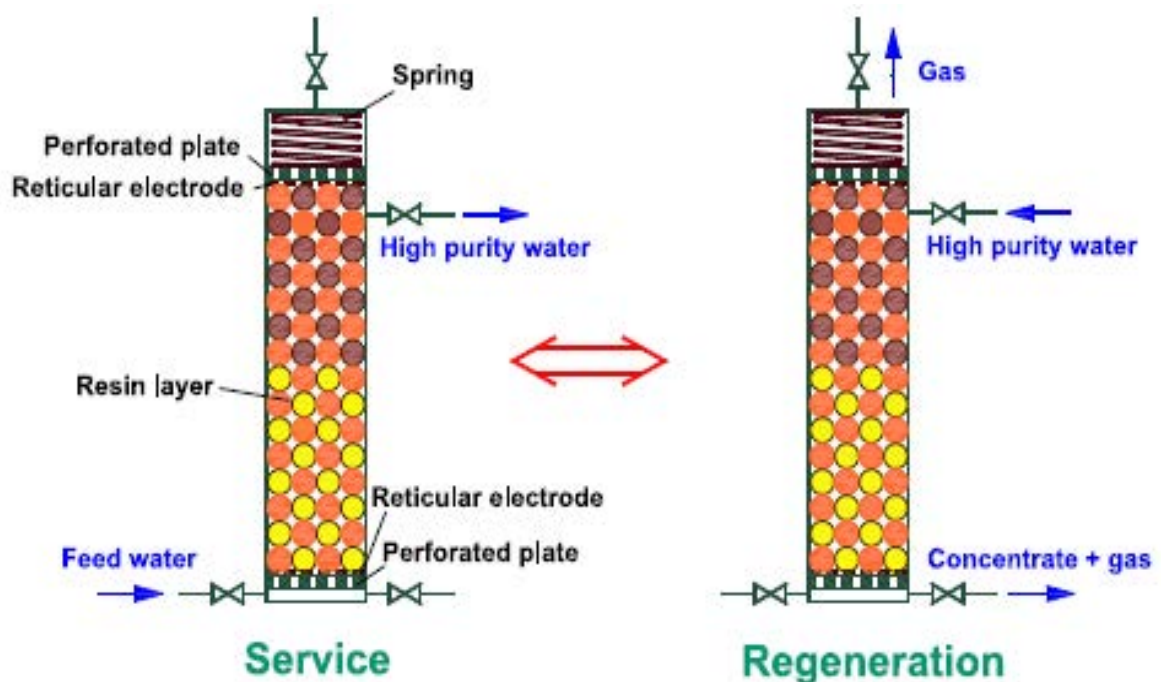


Fig.4.36. Disposición de un equipo MFEDI en servicio y en la etapa de regeneración.

Recientemente Hu et al. (2016) proponen un piloto muy parecido de MFEDI con la variante de que en el nuevo equipo no es necesario realizar una inversión de polaridad en los electrodos. Un esquema del mismo puede verse en la Fig.4.37.

Al igual que el modelo anterior, tampoco utiliza membranas de intercambio iónico y se presenta como una alternativa prometedora a la electrodesionización (EDI), de tal modo que un proceso híbrido de doble paso de ósmosis inversa acoplado al MFEDI (RO-RO-MFEDI), puede competir con el utilizado frecuentemente RO-RO-EDI para la obtención de agua de alta pureza (HPW). El sistema propuesto MFEDI sin inversión de polaridad de electrodo, se utilizó con éxito para producir HPW a partir del permeado obtenido después de aplicar una ósmosis inversa de dos pasos al agua de mar:

Funcionamiento de un piloto MFEDI

En la columna se fijan dos electrodos, el superior funciona como un cátodo y el inferior como ánodo. Las resinas catiónicas (CR) y aniónicas (AR) mixtas, se compactan fuertemente entre los dos electrodos. Con el fin de evitar la migración hacia atrás de iones catiónicos, las relaciones de volumen de resinas aniónicas a resinas catiónicas fueron 3: 1 en la capa de resina superior, 2: 1 en la capa media y 1: 1 en la capa inferior, respectivamente. MFEDI opera de un modo discontinuo, alternando con purificación y regeneración.

En la etapa de **purificación**, las válvulas 1 y 2 estaban abiertas, mientras que las válvulas 3 y 4 estaban cerradas; El agua de alimentación entra en el sistema a través de la válvula 1 y atraviesa la capa de resina hacia arriba, el agua de alta pureza HPW, fluye a través de la válvula 2.

En la etapa de **regeneración** la válvula 1 se cierra y las válvulas 2 y 4 se abren; penetrando la HPW en el equipo MFEDI a través de la válvula 2 y atravesando la capa de resina hacia abajo. El proceso de regeneración comienza cuando la conductividad de HPW es superior a 0,066 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C).

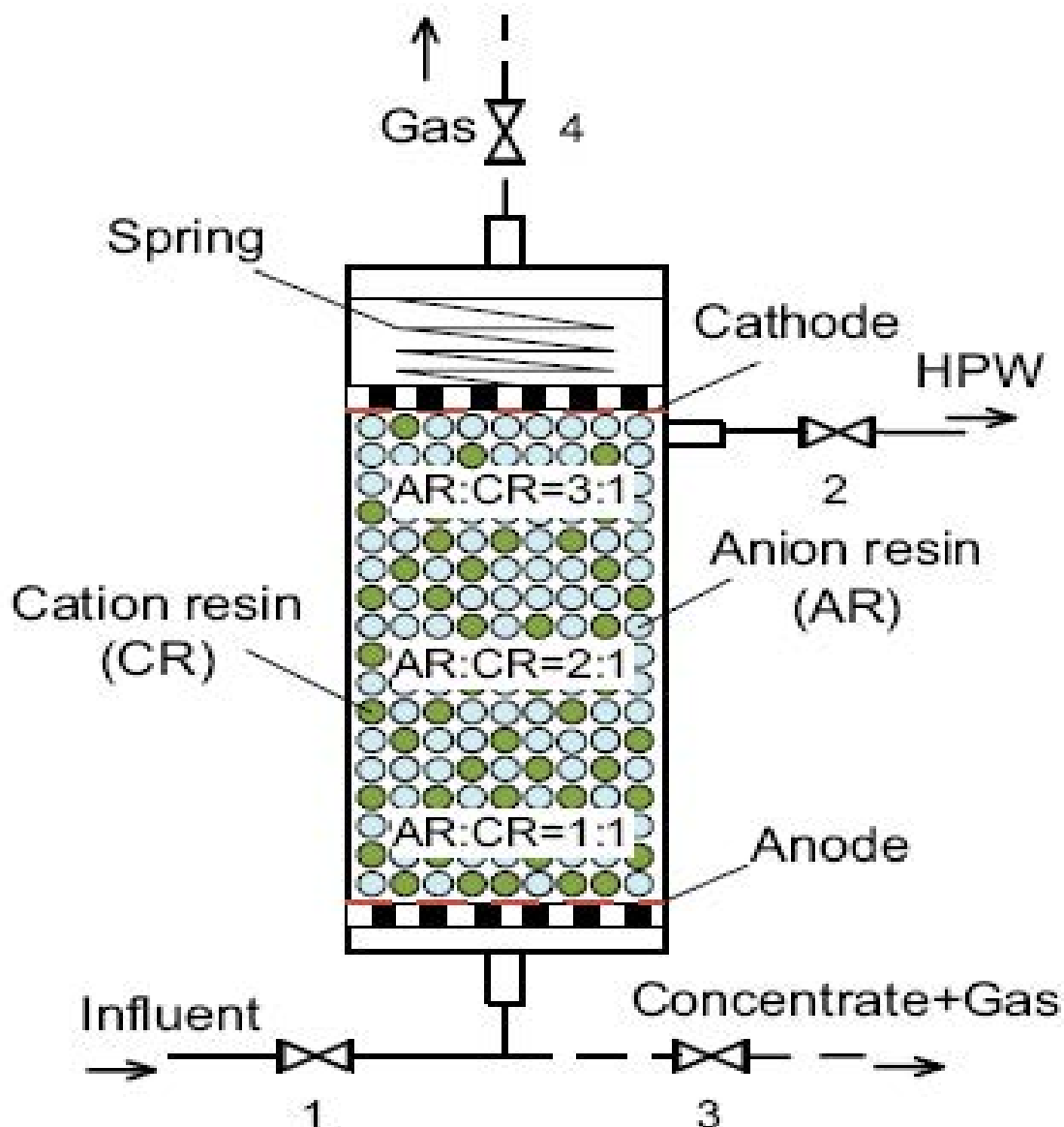


Fig. 4.37. Esquema de un piloto MFEDI. Fuente: Hu et al. (2016).

Se utilizó como alimentación del equipo MFEDI anterior, el permeado obtenido tras aplicar dos pasos de ósmosis inversa (RO-RO) al agua de mar, con una conductividad inicial $10 \mu\text{S}/\text{cm}$, obteniendo agua ultrapura (HPW) con una conductividad final entre $0,060\text{-}0,063 \mu\text{S}/\text{cm}$, similares a los obtenidos con el equipo anterior. El consumo de energía fue de $0,24 \text{ kWh}/\text{m}^3$, más bajo que los resultados obtenidos por Su et al. (2013) y la recuperación de agua fue del 96,1%.

Los resultados experimentales muestran que el sistema MFEDI podría ser en el futuro una alternativa para la producción de agua de alta pureza.

4.3.5. Producción de PW, WFI y WFH

A continuación se describen de manera breve los procesos así como las operaciones tecnológicas utilizadas en la obtención del agua de alta pureza para usos farmacéuticos (WPU- Water Pharmaceutical uses), como el Agua Purificada (PW) y el Agua para Inyección (WFI) y el Agua para Hemodiálisis (WFH). Se ha utilizado como base la información contenida en las Farmacopeas: The US Pharmacopoeia (USP 39-NF 34, 2016), European Pharmacopoeia Ph. Eur.(EP, 2017, 9^o th Ed.), Japanese Pharmacopoeia (JP, 2016), Real Farmacopea Española (RFE, 2015, 5^a Ed.); así como los informes técnicos especializados de la OMS (WHO, 2012), la industria farmacéutica y empresas fabricantes de equipos comerciales.

Las similitudes en las especificaciones de calidad de los diferentes tipos de agua para usos farmacéuticos, proporcionan una base común para establecer el diseño futuro de los sistemas de producción de agua, que puedan en cada caso satisfacer cualquiera de los requisitos. La diferencia crítica, es el grado de control del sistema y las etapas de purificación final necesarias para asegurar la eliminación de bacterias y endotoxinas bacterianas, así como los procesos que favorezcan el desarrollo de biopelícula dentro de las etapas de purificación, que podrían convertirse en futuras fuentes in situ de bacterias y endotoxinas en el agua finalmente obtenida.

En todos los casos que se describen a continuación, el agua de partida para la obtención de los diferentes tipos de aguas de calidad farmacéutica, debe cumplir el requisito previo de ser *potable*, de acuerdo con las normas oficiales, contempladas en la EPA de los EE.UU., la UE, Japón o la OMS, o las legislaciones nacionales homologadas de los diferentes países. Es muy importante para mantener la eficacia de los sistemas de producción, que sus características químicas y calidad microbiológica se mantengan lo más constante posible en el tiempo.

Desde un punto de vista general, hay tres etapas características, en las cuales se utilizarán las operaciones descritas anteriormente (4.3.4) (Fig.4.38).

- ✓ *Pretratamiento*: Filtración. Ablandamiento. Disminución de bacterias.

- ✓ *Purificación*: Desionización intensa. Reducción bacterias y endotoxinas.
- ✓ *Almacenamiento y distribución*: Agua de calidad farmacéutica.

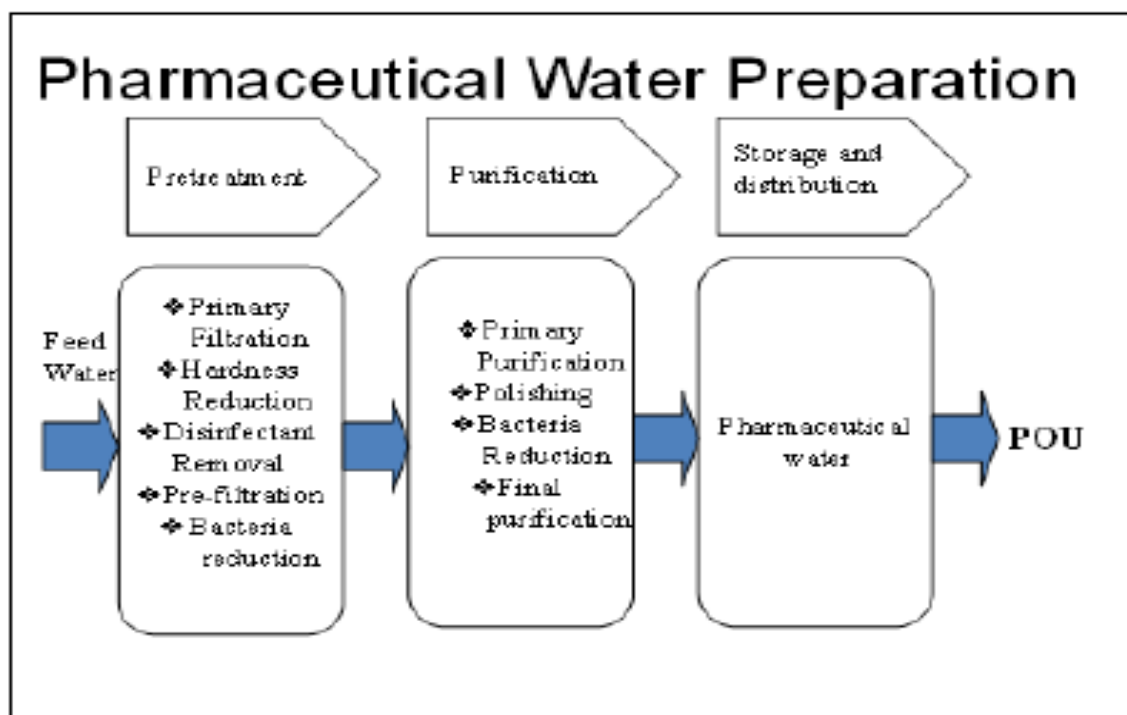
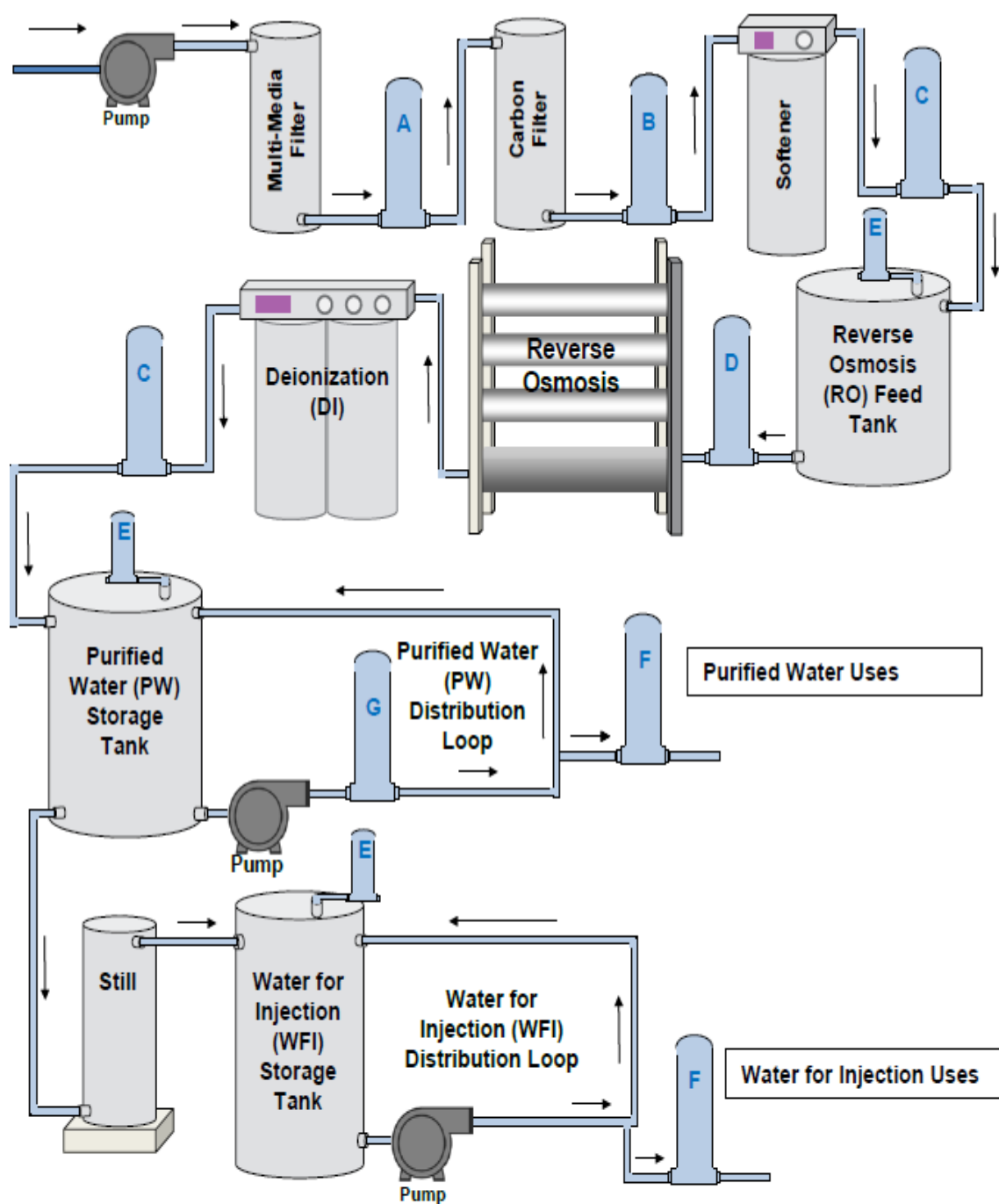


Fig.4.38. Etapas básicas en la preparación de agua de calidad farmacéutica.
<http://www.pharmatutor.org/articles/quality-of-water-for-pharmaceutical-use-an-overview?page=2>

La Fig.4.39 muestra un esquema de un sistema genérico típico para producir y distribuir Agua Purificada (PW) y Agua para Inyección (WFI). Las operaciones descritas en el apartado anterior (3.3.2.5) se utilizan de manera secuencial en serie. Pueden utilizarse componentes adicionales del sistema, tales como unidades de tratamiento ultravioleta o inyección de ozono para el control bacteriano, (Critical Process Filtration, Inc., 2016).

A continuación se presentan los métodos generales para la obtención de los diferentes tipos de agua de uso farmacéutico, PW, WFI y WFM. Solamente contiene información básica sobre los procesos productivos. Las tecnologías que se aplican en los diferentes procesos, pueden modificarse y combinarse de múltiples formas, con el objetivo final de que el agua obtenida cumpla con las especificaciones de calidad contenidas en las diferentes Farmacopeas. Para un mismo tipo de agua, la secuencia de operaciones adoptadas por distintos fabricantes pueden ser diferentes entre sí.



- A – Particle Trap Filtration**
- B – Carbon Fines Trap**
- C – Resin Trap**
- D – RO Prefilter**
- E – Tank Vent Filter**
- F – Bioburden Reduction/ Sterilizing Filter (Point-of-Use)**
- G – Bioburden Reduction/ Sterilizing Filter (Optional)**

Fig.4.39 Esquema genérico ilustrativo de la producción de Agua Purificada (PW) y Agua para inyección (WFI). Fuente: Critical Process Filtration, Inc. 2016.

Producción de Agua Purificada (PW)

Desde una perspectiva general, el Agua purificada (PW) se utiliza como un excipiente en la producción de preparaciones no parenterales y en otras aplicaciones farmacéuticas, como la limpieza y enjuague de componentes y equipos, que no van a ser usados en aplicaciones parenterales.

El agua purificada debe cumplir los requisitos de pureza química tanto inorgánica como orgánica contemplados en las diferentes Farmacopeas indicados con anterioridad y debe protegerse contra la contaminación microbiana. Además, los sistemas de agua purificada deben ser validados para producir y distribuir de manera fiable agua de calidad desde el punto de vista químico y microbiológico. Las etapas para su producción constan de:

Pretratamiento

- Filtración
- Desionización, mediante intercambio iónico (IX)
- Carbón activado

Purificación

- Osmosis Inversa (RO/OI) de un solo paso
- Electrodesionización (EDI)
- Ultrafiltración antes del punto de uso (F)

Almacenamiento y distribución

- Tratamiento con ozono, Radiación UV

Un esquema para la producción de agua purificada puede verse en la Fig.4.40 (Mason, 2005)

Un ejemplo de un sistema de distribución se representa en la Fig.4.41(Hodkinson, (2016)

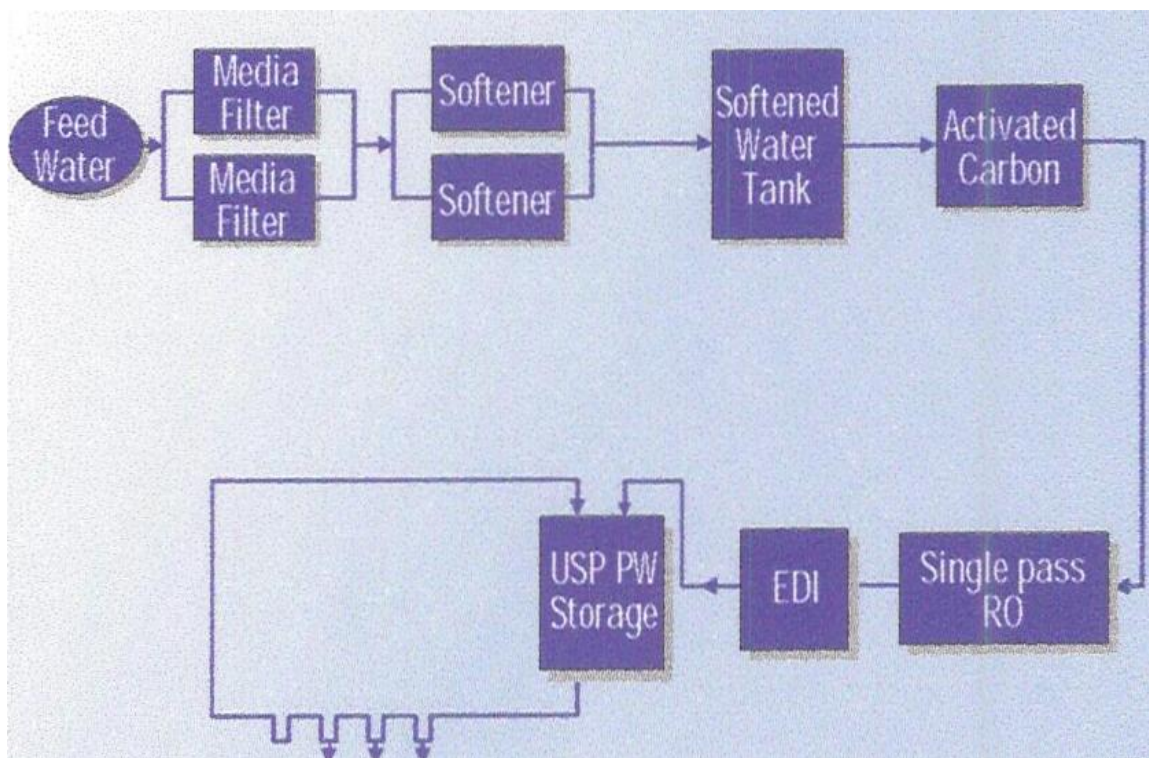


Fig.4.40. Ejemplo esquemático de un sistema de producción de agua purificada (PW). Fuente: Mason (2005).

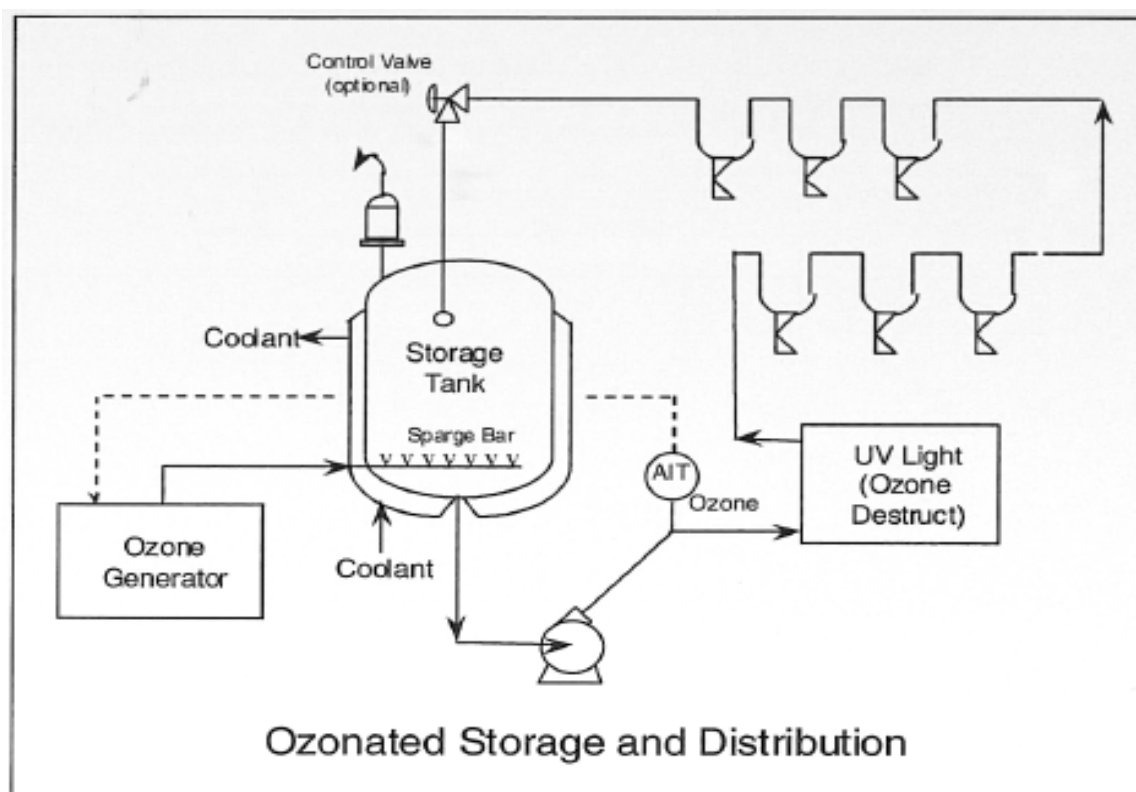


Fig.4.41. Ozonización, almacenamiento y distribución de agua purificada (PW). Fuente: Hodkinson, (2016)

Producción de Agua para Inyección (WFI)

La calidad mínima de la fuente de agua para la producción de agua para inyección debe ser agua potable, debiendo cumplir los requisitos contemplados en las legislaciones e referencia como la EPA de los EE.UU., la UE, Japón, la OMS, así como las legislaciones nacionales homologadas a las anteriores.

El agua para inyección (WFI) se usa como un excipiente en la producción de preparaciones parenterales (inyectables) y otras preparaciones donde el contenido de endotoxina en el producto final debe ser controlado. También puede utilizarse en otras aplicaciones farmacéuticas, tales como la limpieza de ciertos equipos y componentes, que posteriormente van a tener una aplicación parenteral. Por este motivo, todas las operaciones encaminadas a purificar, almacenar y distribuir agua para inyección, deben estar diseñados para asegurar de forma rigurosa el control microbiano y de endotoxinas bacterianas, siendo esto un factor extremadamente crítico.

El proceso de producción de WFI es muy similar al descrito para el Agua purificada, poniendo un especial énfasis en el control exhaustivo del nivel microbiano y el contenido en endotoxinas. Para este aseguramiento de calidad se puede utilizar la destilación (contemplada en todas la farmacopeas), si bien actualmente se permite su sustitución por otras tecnologías complementarias que también garanticen la calidad final del agua producida. La Farmacopea Europea ha autorizado muy recientemente esta posibilidad , aunque en la USP y la JP, ya estaba contemplado con anterioridad.

Secuencialmente se usará el siguiente proceso:

Pretratamiento

- Filtración
- Desionización, mediante intercambio iónico (IX), lecho mixto (MBIX), etc
- Microfiltración (0,1-0,2 μm)

Purificación

- Osmosis Inversa (RO/OI), etapa simple o doble paso
- Destilación
- Electrodesionización (EDI)

- Lámparas UV (185-254 nm), ozono, peróxido de hidrógeno
- Ultrafiltración antes del punto de uso (F)

Almacenamiento y distribución

Un ejemplo de una planta productora de WFI por el método de destilación puede verse en la Fig.4.42 (Pharamalb, 2016) y su posterior almacenamiento y distribución se representa en la Fig.4.43 (Mason 2005).

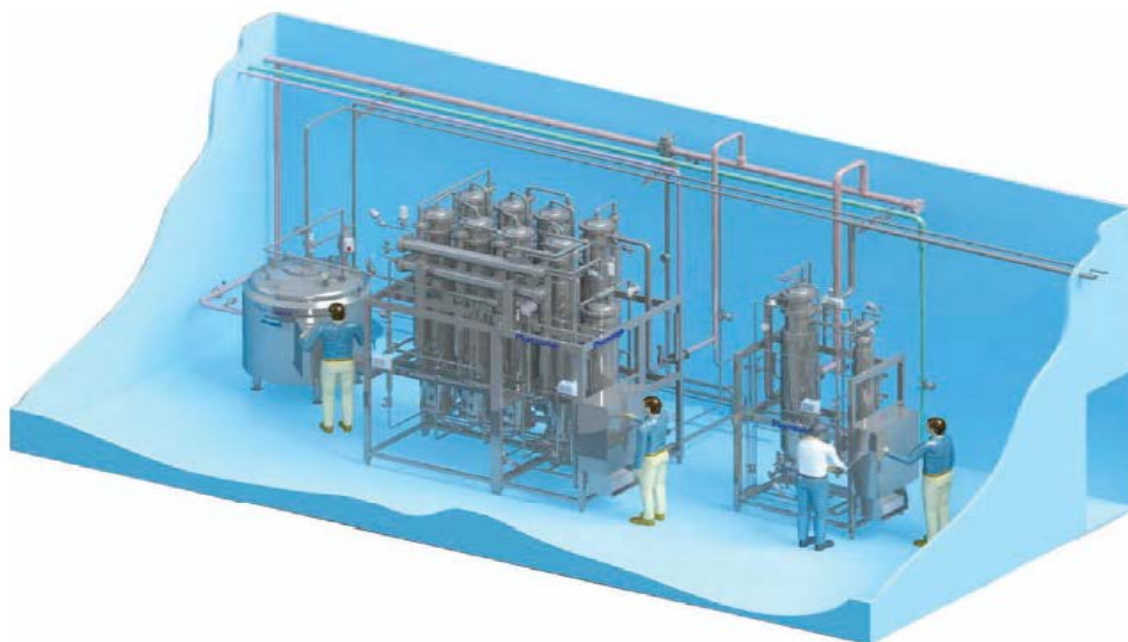


Fig.4.45. Planta productora de WFI, mediante destilación de efecto múltiple. Fuente: Pharamalb (2016).

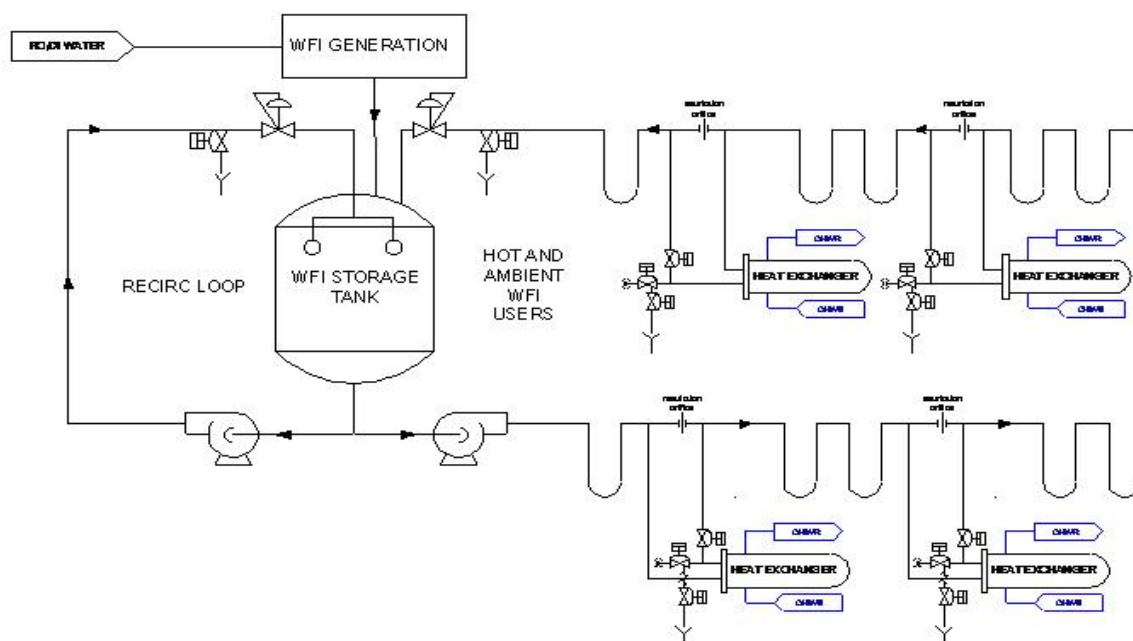


Fig.4.46. Esquema de almacenamiento y distribución en caliente y enfriamiento en el punto de uso del agua para inyección (WFI). Fuente: Mason (2005).

Producción de Agua para Hemodiálisis (WFH)

El agua para hemodiálisis debe cumplir con todos los requisitos químicos especificados en la monografía contenida en la correspondiente Farmacopea, con un criterio adicional sobre el límite de contenido en endotoxinas. Este tipo de agua se utiliza para la dilución de los concentrados para usos en hemodiálisis.

Recientemente la Sociedad Española de Nefrología elaboró una guía muy actualizada sobre la diálisis donde se dan normas sobre la preparación de agua para los procedimientos de hemodiálisis. La guía está basada en la información científica disponible actualmente, como la norma ISO 13959:2014, la Farmacopea Europea, la Real Farmacopea Española, las normas y prácticas recomendadas de la AAMI (Association for the Advancement of Medical Instrumentation), la Guía Europea de Buena Práctica en Hemodiálisis, así como las revisiones bibliográficas según su nivel de evidencia y la opinión del grupo español de expertos (Perez-Garcia et al. 2016).

Los requisitos del agua y de los líquidos de diálisis se muestran en la Tabla 4.21

Tabla 4.21. Requisitos de la calidad del agua y del líquido de diálisis*

| <i>Tipos de agua</i> | Microbiana (UFC/ml) | Endotoxinas prueba LAL (UE/ml) | Conductividad $\mu\text{S. cm}^{-1}$ | Aluminio $\mu\text{g/L}$ |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Agua purificada | ≤ 100 UFC/ ml | $\leq 0,25$ | 5 | 5 |
| Agua ultra pura | ≤ 0.10 UFC/ml | $\leq 0,03$ | 5 | 5 |
| Líquido de diálisis ultra puro | ≤ 0.10 UFC/ml | $\leq 0,03$ | | |

* Elaboración propia a partir del trabajo de Perez-Garcia (2016)

Con el agua para hemodiálisis, se prepara el dializado o líquido de diálisis (DF) que es uno de los elementos básicos de la hemodiálisis (HD). Es un medio líquido que entra en contacto con la sangre a través de la membrana semipermeable en el dializador durante la hemodiálisis. Es una disolución electrolítica preparada extemporáneamente por la máquina de hemodiálisis (HDM) a partir de agua purificada y de los sueros proporcionados en forma de concentrados electrolíticos o sales disueltas. Este preparado tiene un contenido electrolítico muy parecido al plasma sanguíneo y es isotónico con él. El agua altamente purificada (ultrapura) debe usarse para producir dializado ultrapuro para todos los tipos de hemodiálisis.

La Fig. 4.47. muestra un ejemplo del uso de la hemodiálisis.

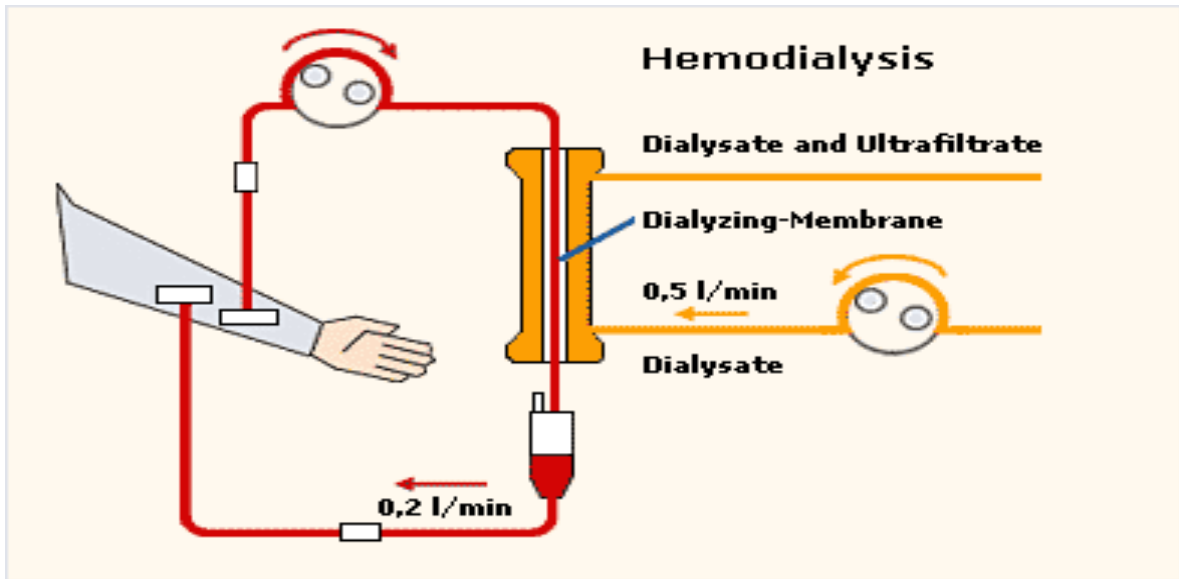


Fig.4.47. Ejemplo de la realización de una hemodiálisis. Fuente: www.membrana.de

En la Fig.4.48 se muestra un diagrama del posible tratamiento del agua potable para la obtención de agua para hemodiálisis (Pérez-García, 2016)

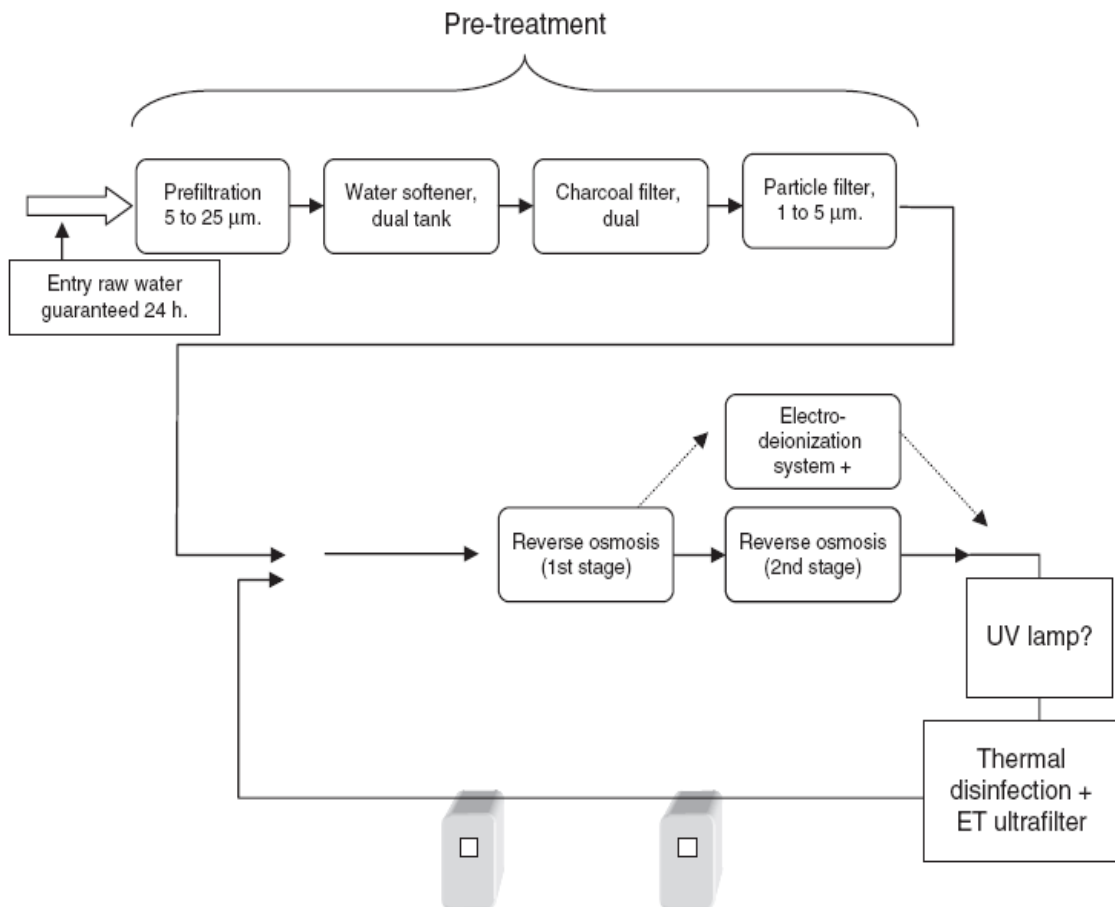


Fig.4.48. Tratamiento propuesto para la obtención de agua para hemodiálisis (WFH). Fuente: (Pérez-García, 2016)

El proceso consta de las tres etapas clásicas:

Pretratamiento

- Filtración
- Desionización, mediante intercambio iónico (IX), lecho mixto (MBIX), etc
- Filtro de carbón activo
- Microfiltración (1-5 μm)

Purificación

- Osmosis Inversa (RO/OI), de doble paso
- RO de un solo paso + Electrodesionización (EDI) (proceso alternativo)
- Lámparas UV (185-254 nm)
- Ultrafiltración antes del punto de uso (F)

Distribución

Es preciso comentar que no existe un sistema de tratamiento estándar para cualquier unidad de diálisis, por depender fundamentalmente de las características del agua de alimentación y esta puede ser muy variable en cuanto a su composición. Los componentes básicos son los descritos anteriormente:

Pretratamiento

El agua de alimentación deberá pasar por un filtro para eliminar materia en suspensión y retener partículas. A continuación la corriente será sometida a un ablandamiento para evitar incrustaciones futuras en el sistema, fundamentalmente derivada de la presencia de calcio y magnesio. Posteriormente se pasará por un filtro de carbón activo, tipo estanco (para evitar la salida de partículas), con la finalidad de eliminar el cloro libre, muy dañino para las membranas de ósmosis inversa. Cuando se sospeche que el agua de alimentación pueda contener altos niveles de cloraminas y otros contaminantes orgánicos, o contaminación de agua municipal, industrial o agrícola, se recomienda el uso de dos filtros de carbón activado en serie. La microfiltración posterior de la corriente a través de un filtro de 1-5 micras, evitará la posible contaminación bacteriana.

Purificación

La purificación se puede conseguir con dos procedimientos alternativos, dos etapas de ósmosis inversa en serie (RO-RO), donde el permeado de la primera etapa es la alimentación de la segunda (ver 3.3.2.3-Osmosis Inversa), o bien una etapa de ósmosis inversa seguida de electrodesionización (RO-EDI). Posteriormente se debe controlar la materia orgánica (TOC) y el contenido microbiano aplicando luz ultravioleta (185-254 nm). Para asegurar el cumplimiento del límite de endotoxina es fundamental aplicar ultrafiltración antes del punto de uso (POU).

Distribución

El agua una vez tratada, se usará directamente en los puntos de aplicación sin emplear tanques intermedios para evitar posibles contaminaciones. El sistema deberá tener un doble suministro de agua por razones de seguridad. En todo el sistema debe evitarse el contacto con el hierro, cobre o aluminio. Si se usa acero inoxidable este debe ser de calidad farmacéutica (AISI 316 L). El agua que no se utilice debe reciclarse a la cabeza del proceso y sufrir de nuevo todos los pasos, para evitar la formación de biofilm, la velocidad de las corrientes deberá ser tal que garantice el mantenimiento de flujo turbulento en el sistema.

A continuación se presentan las características y las concentraciones permisibles de las sustancias que deben ser sometidas a control en el agua purificada para usos en hemodiálisis. Los datos están recogidos en la Tabla 4.22 (Pérez-García, 2016). La tabla contiene cuatro grupos de sustancias:

Primer Grupo: Sustancias contaminantes cuya toxicidad está documentada.

Segundo Grupo: Electrolitos incluidos en el dializado (líquido de diálisis-DF).

Tercer Grupo: Nivel máximo de otras sustancias contaminantes.

Cuarto Grupo: Otras sustancias tóxicas en diálisis.

Tabla 4.22. Niveles de sustancias sometidas a control en Diálisis (Pérez-García, 2016)*

| Contaminant | ISO-13959:2014 ¹ AAMI-13959:2014 | European Pharmacopoeia 4.3 ² | UNE standard 111-301-90 ³ | Parametric value in drinking water, RD 140/2003 ⁴ |
|---|--|--|---|--|
| <i>Contaminants with documented toxicity in haemodialysis (first group)</i> | | | | |
| Aluminium ^a | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.2 |
| Total chlorine | 0.1 | 0.1 | – | – |
| Free chlorine | – | 0.5 | 0.5 | 1 |
| Combined chlorine (chloramines) | – | – | 0.1 | 2 |
| Copper | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 2 |
| Fluoride | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 1.5 |
| Lead | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.01 |
| Nitrate as N | 2 | 2 | 2 | 50 |
| Sulfates | 100 | 50 | 100 | 250 |
| Zinc | 0.1 | 0.1 | 0.1 | – |
| <i>Electrolytes normally included in the dialysate (second group)</i> | | | | |
| Calcium | 2 (0.05 mmol/l) | 2 | 2 | – |
| Magnesium | 4 (0.15 mmol/l) | 2 | 4 | – |
| Potassium | 8 (0.2 mmol/l) | 2 | 8 | – |
| Sodium | 70 (3.0 mmol/l) | 50 | 70 | 200 |
| <i>Maximum levels of other toxic substances (third group)</i> | | | | |
| Antimony ^b | 0.006 (0.005) ^a | 0.006 | – | 0.005 |
| Arsenic | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.01 |
| Barium | 0.1 | 0.1 | 0.1 | – |
| Beryllium | 0.0004 | 0.0004 | – | – |
| Cadmium | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.005 |
| Chromium | 0.014 | 0.014 | 0.014 | 0.05 |
| Mercury | 0.0002 | 0.0001 | 0.0002 | 0.001 |
| Selenium | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.001 |
| Silver | 0.005 | 0.005 | 0.005 | – |
| Thallium | 0.002 | 0.002 | – | – |
| <i>Other substances identified as toxic in dialysis</i> | | | | |
| Ammonium | – | 0.2 | – | 0.5 |
| Chlorides | – | 50 | – | 250 |
| Heavy metals | 0.1 ^c | 0.1 | – | – |

^a Recommended <0.005.
^b Obviously, the value in water for haemodialysis should not be higher than that allowed in drinking water.
^c Recommended when it is not possible to analyse the elements described in the third group and the feed or raw water meets the requirements of drinking water, according to RD 140/2003.

* NOTA: Las concentraciones están expresadas en mg / L.

4.3.6. Aplicaciones industriales

Para completar este capítulo, se recogen a continuación algún caso de estudio relativo a la producción de agua para usos farmacéuticos (UPW: PW y WFI), así como las aplicaciones comerciales disponible en el mercado. Se expondrán dos métodos de obtención en distintas épocas para ver las diferencias con los procedimientos actuales.

(a) **Sistema USP 23 (1995). Agua Purificada y Agua para Inyección (WFI) (Osmonics, 1997)**

(a-1) Producción de Agua Purificada (PW)

Según se recoge en la USP 23 NF 18 (1995) (www.usp.org/es), el "Agua Purificada" (PW) puede purificarse por destilación, ósmosis inversa, intercambio iónico o por un "método adecuado". Un esquema de su producción de acuerdo con las especificaciones de la USP 23 puede verse en la Fig.4.49 (Osmonics, 1997).

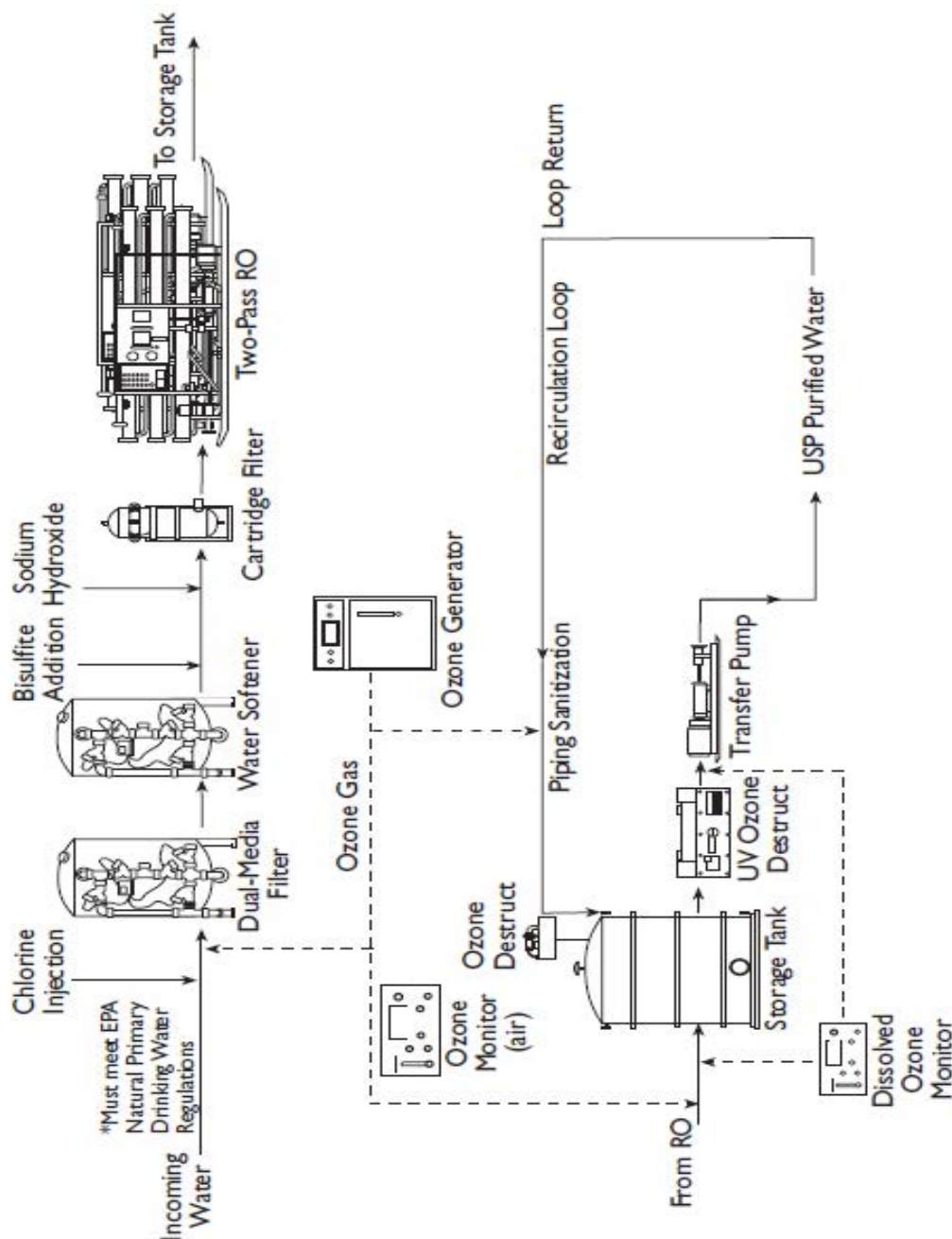


Fig.4.49. Producción de Agua purificada (PW) según la USP 23. Fuente: Osmonics (1997).

Siguiendo el esquema establecido de forma general el proceso consta de las siguientes etapas. El funcionamiento y explicación de las diferentes operaciones fue descrito con detalle en el Apartado 4.3.4 (Operaciones unitarias)

Pretratamiento

- ✓ Sistema de inyección de cloro (desinfección)
- ✓ Filtro de dos medios (ver apartado 4.3.4)
- ✓ Ablandamiento de agua
- ✓ Adición de metabisulfito sódico (control de cloro libre para proteger las membranas de RO)
- ✓ Adición de hidróxido sódico (control de pH)

Purificación

- ✓ Filtración antes de RO (protección de las membranas)
- ✓ Unidades de ósmosis inversa de doble paso (RO-RO)
- ✓ Primera etapa: permeado: 1200 gpm (4800 Lpm) y recuperación del 75%
- ✓ Segunda etapa de RO: permeado: 900Llpm y recuperación 70 a 75%

Almacenamiento y distribución

- ✓ Tanque de almacenamiento con filtro de aire de 0,2 micras
- ✓ Sistema de bomba de distribución de acero inoxidable
- ✓ Tanque de almacenamiento
- ✓ Válvula de alivio de presión

Opciones a considerar

- ✓ Sistema de ozonización y radiación UV para el control microbiano del circuito cerrado
- ✓ Sistema de limpieza en circuito cerrado (CIP: Clean in place system)
- ✓ Medidor de conductividad portátil
- ✓ Kit de prueba de pH
- ✓ Kit de prueba de cloro

(a-2) Producción de Agua para Inyección (WFI)

Según se recoge en la USP 23 NF 18 (1995) (www.usp.org/es), las especificaciones para el "Agua para Inyección" (WFI) indican que debe ser producida solamente por destilación o ósmosis inversa. En la Fig.4.50, se representa de manera esquemática un proceso de obtención.

Siguiendo el esquema establecido de forma general el proceso consta de las siguientes etapas:

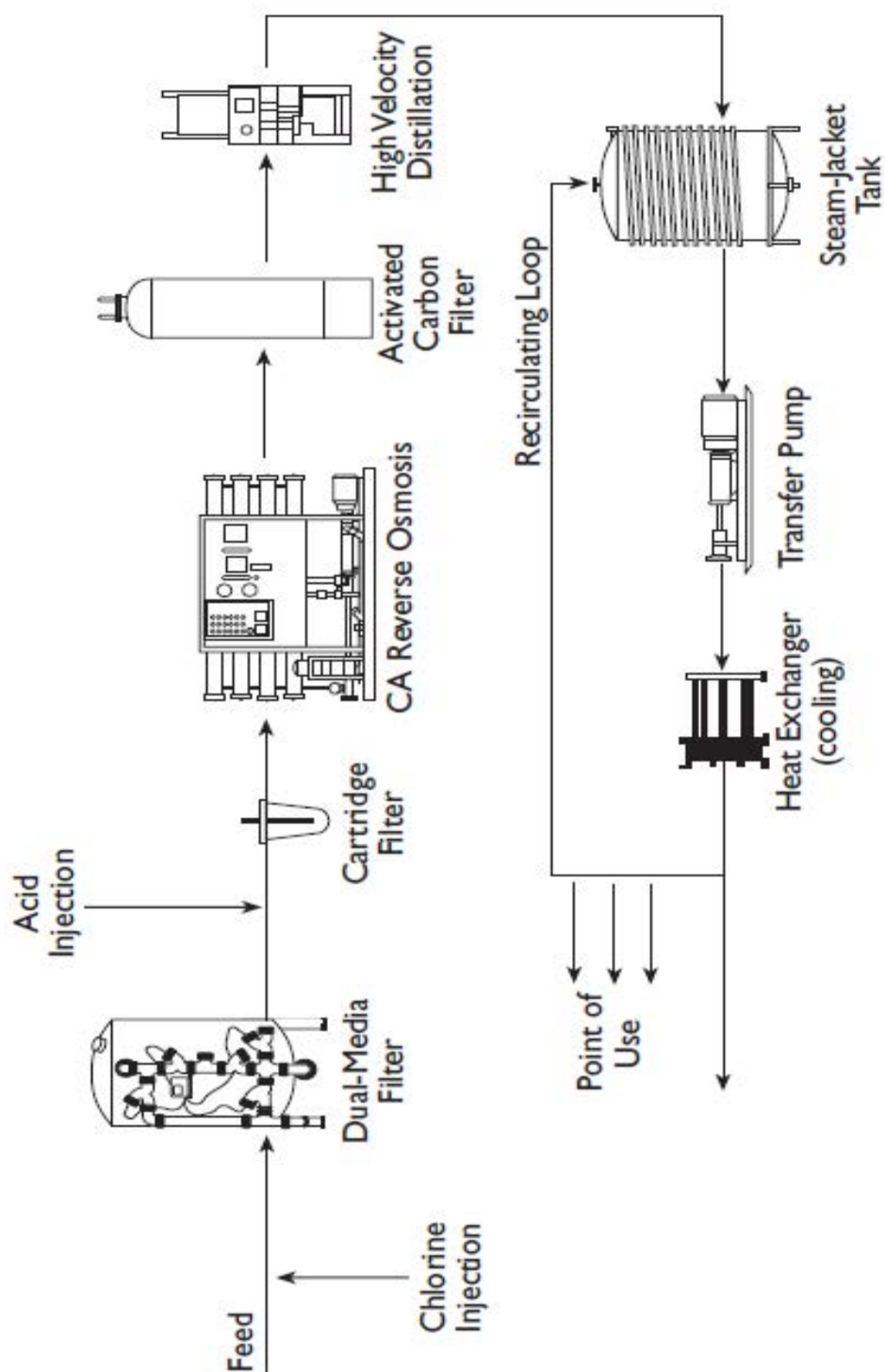


Fig.4.50. Producción de Agua para inyección (WFI) según la USP 23. Fuente: Osmonics(1997).

Sistema USP 23 Agua para Inyección (WFI) (Osmonics, 1997)

Agua de alimentación

- ✓ Especificaciones: 30 gph (114 Lph) diseñado para cumplir con las especificaciones
- ✓ Agua de alimentación: 12,1 gpg de dureza (207 ppm); 250 ppm TDS; 65 ° F (18 ° C)

Pretratamiento

- ✓ Sistema de alimentación química para la inyección de cloro(desinfectante)
- ✓ Filtro de dos medios (ver apartado 3.3.2.5)
- ✓ Ablandamiento del agua (funcionamiento de 24 horas del suavizante entre regeneraciones)
- ✓ Ajuste de pH

Purificación

- ✓ Osmosis Inversa (RO)
- ✓ Producción de perneado: 42 gph (159 Lph) a 77 ° F (25 ° C)
- ✓ Filtro de carbón activado
- ✓ Unidad de destilación
- ✓ Tanque de vapor
- ✓ Intercambiador para enfriamiento

Almacenamiento y distribución

Opciones a considerar

Circuito de limpieza in situ (CIP: Clean-In-Place para RO)

Medidor de Conductividad Portátil

Kit de prueba de pH

Kit de prueba de cloro

Medidor de Resistividad

(b) ***Sistema USP 28 (2004 y posteriores) Agua Purificada (PW)y Agua para Inyección (WFI) (Sing, 2016)***

A continuación se presenta la producción de Agua Purificada (PW) y Agua para Inyección (WFI) teniendo en cuenta las especificaciones de la USP 28 y siguientes ediciones (año 2004 y posteriores), Eur. Ph. y la JP.

(b-1) Producción de Agua Purificada (PW) (Sing, 2016)

Agua de red –Filtro (MMF)—Ablandamiento (IX)---Filtro carbón activo(AC)—Filtro-UV(254nm)---RO-RO--- EDI—Agua Purificada(PW)--- Destilación ---WFI

(Fig. 4.50) (Gsell, 2004)

Agua de alimentación : Agua potable de la red municipal

- ✓ Especificaciones: Producción de 9 m³/h de Agua Purificada con las especificaciones USP
- ✓ Agua de alimentación: 18 m³/h de Agua Potable: pH = 7,6; Sólidos Totales (TDS)=140 mg/L; Bicarbonato=19 mg/L; Cloruros=19 mg/L; sulfatos=47 mg/L; Silice=7 mg/L; Calcio=9 mg/L; Magnesio=4 mg/L; Sodio=30 mg/L

Pretratamiento

- ✓ Sistema de alimentación química para la inyección de cloro(desinfectante)
- ✓ Filtro de dos medios (MMF) en paralelo(10 µm), eliminación de partículas y turbidez (ver apartado 3.3.2.5)
- ✓ Ablandamiento del agua: Intercambio iónico(IX), desmineralización y prevención de incrustaciones en los equipos de ósmosis inversa (RO)
- ✓ Adición de metabisulfito sódico (eliminación de cloro libre, para la protección de las membranas de ósmosis inversa)
- ✓ Filtro estanco de carbón activo (AC)(eliminación de cloro libre)
- ✓ Ajuste de pH
- ✓ Filtro protector (5 µm) de los equipos de RO(prevención de partículas y prevención del fouling)
- ✓ Lámpara de ultravioleta (UV) a 254 nm para destrucción de materia orgánica (TOC) y bacterias.

Purificación

- ✓ Ósmosis Inversa de dos pasos (RO-RO) en serie(el permeado de la 1^a etapa es la alimentación de la 2^a etapa)

Primera etapa: Alimentación: 15 m³/h; Permeado 11 m³/h; Concentrado 4m³/h (3m³/h al drenaje y 1m³/h se recicla); recuperación 73%
[(11/15)*100]

Segunda etapa: Alimentación (permeado de la 1ª etapa) 11m³/h;

Permeado 2ª etapa (10 m³/h); concentrado (1 m³/h) se recicla a la cabeza de la 2ª etapa: Recuperación 90% [(10/11)*100].

Los sólidos totales (TDS) en el permeado de la 2ª etapa : 3 mg/L

Rechazo global del doble paso de RO 98% [(140-3)/140]*100].

- ✓ Electrodesionización (EDI): Produce 9 m³/h de Agua Purificada (PW) de salida con una conductividad < 0,2 µS/cm
- ✓ Microfiltración esterilizante (0,2 µm)(Eliminación de Endotoxinas)
- ✓ Radiación ultravioleta (UV) a 185 nm (Eliminación microbiana y materia orgánica TOC)
- ✓ Almacenamiento

Almacenamiento y distribución

- ✓ *El agua procedente de la EDI se almacena y se distribuye a los puntos de uso (POU).*

Opciones a considerar

Circuito de limpieza in situ (CIP: Clean-In-Place para RO). Medidor de Conductividad portátil. Kit de prueba de pH. Kit de prueba de cloro. Medidor de Resistividad.

(b-2) Producción de Agua para Inyección (WFI) (Sing, 2016)

En líneas generales la producción de WFI es idéntica a la del Agua Purificada, con la diferencia que el último paso de purificación se usa destilación (Fig. 4.51).

Agua de alimentación : Agua Purificada (PW) procedente del equipo de electrodesionización (EDI) y almacenada.

- ✓ Especificaciones: Producción de WFI con las especificaciones USP
- ✓ Agua purificada: caudal variable en función de las necesidades de WFI

Pretratamiento

Si se parte de Agua potable de red, se seguirá el mismo procedimiento que el utilizado para la producción de WP.

Purificación

- ✓ Destilación

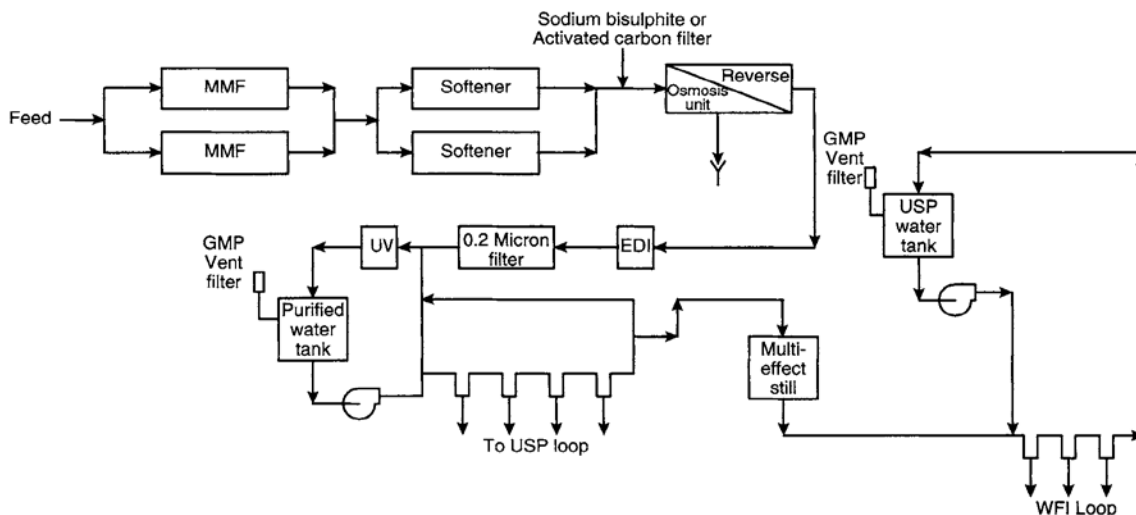


Fig. 4.50 (a) Producción de Agua Purificada (PW) y Agua para inyección(WFI). Fuente: Gsell, 2004.

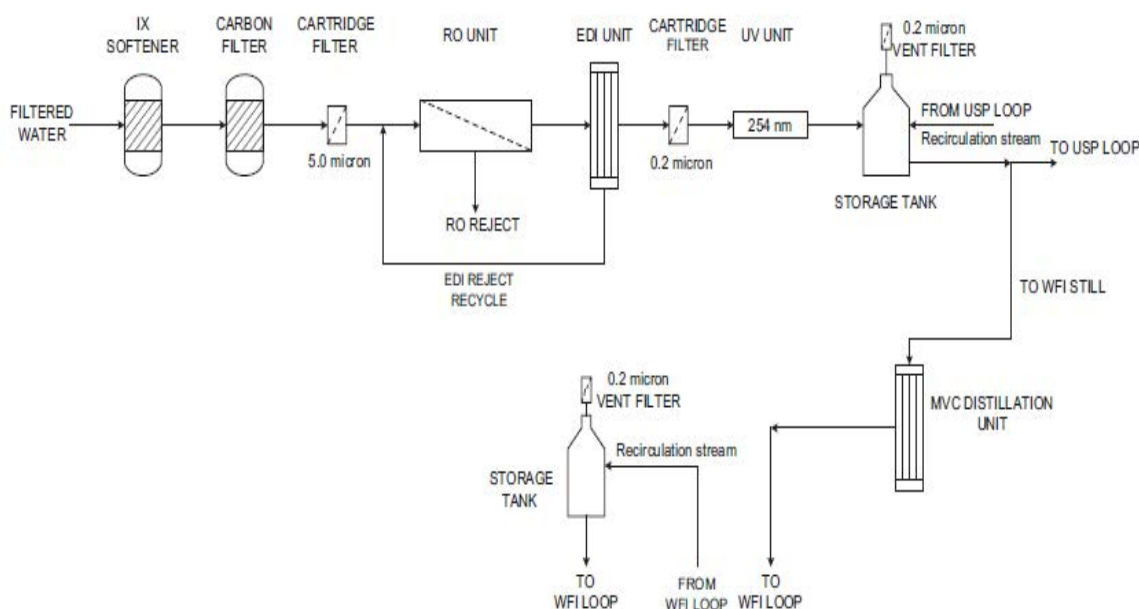


Fig. 4.51. Diagrama de flujo del proceso de producción de agua purificada (PW) y agua para inyección (WFI) según USP 28. El agua para inyección (WFI) sólo se integra si es necesario. Fuente: Sing, 2016

Notas adicionales sobre la producción de PW y WFI en USP 28 frente USP 23

Los procedimientos descritos anteriormente para la producción de Agua Purificada (PW) y Agua para Inyección (WFI) contemplados en las diferentes farmacopeas, por ejemplo la USP 23 (1995) y la USP 28 (2004 y siguientes), son

muy similares. Las diferencias fundamentales están en la mejora sustancial de los equipos a lo largo de las últimas décadas.

Las membranas de ósmosis inversa utilizadas actualmente (RO) son del tipo TFC (Thin Film Composite) de última generación capaces de resistir tratamiento térmico de desinfección con agua caliente hasta 85°C (HWS) (Wise, 2002; Collentro 2003). Se comercializan con las siglas HWS-RO y están disponibles en el mercado con diferentes marcas. También en los últimos años se han desarrollado equipos de EDI que soportan la desinfección térmica (HWS).

Para evitar el desprendimiento de partículas de carbón activo (AC) se deben usar modelos estancos (ver Sección 4.3.4). También deben ser esterilizables con vapor o agua caliente a 85°C (HWS) con recipientes de acero inoxidable (AISI 316 L) con clasificación de vacío, diseño de código ASME. La tendencia actual es usar AC en vez de bisulfito sódico para la decoloración.

Por lo que respecta a los métodos de desinfección del agua de alimentación , actualmente se tiende a usar cloraminas , en lugar de cloro libre, con el objeto de evitar la formación de los trihalometanos (THM), muy carcinógenos. Las cloraminas se forman por reacción del amoníaco con el cloro en el agua de alimentación Sin embargo surgen problemas adicionales. Estas cloraminas son más difíciles de eliminar que el cloro., además también puede haber liberación de amoníaco. El amoníaco no es rechazado por la membrana RO y puede causar un aumento en la conductividad a $> 1,3 \text{ mS/cm}$. Para evitarlo, se ajusta el pH a < 7.6 para formar NH_4OH , que es rechazado por la membrana RO, y también se elimina mediante el ablandamiento mediante intercambio iónico (IX).

4.3.7. Soluciones comerciales para PW y WFI

PHARMALAB (2015) <http://www.pharmalab.com/>

Suministra equipos para la industria farmacéutica destinados a la producción de diferentes tipos de aguas, como el Agua Purificada (PW) y Agua para Inyección

(WFI). En la Fig.4.52, se muestra un equipo de destilación para la producción de WFI. En los últimos 25 años Pharmalab ha sido un proveedor líder de plantas de producción de agua para inyección, que cumple con los estándares internacionales, incluyendo USP, Eu. Ph., IP, BP y JP. Las plantas son fabricadas según las actuales buenas prácticas de fabricación de la FDA (GMPc) y los requisitos de ASME y siguen el principio básico de destilación por evaporación de película delgada

Todas las columnas están diseñadas según las especificaciones ASME y están aprobadas por CE para las regulaciones PED según los requisitos de la Unión Europea. Todas las partes de la planta que entran en contacto con WFI y el vapor puro son electropulidas para formar superficies con mínima rugosidad. Las juntas de tubería son soldadas orbitalmente, las juntas están hechas de Teflón puro o silicona farmacéutica y la primera columna es de doble tubo diseñada para evitar la mezcla de vapor puro con vapor producido (que se transformara en WFI).

El agua de alimentación y el agua destilada dentro de la planta están en movimiento constante y, por lo tanto, no hay estancamiento. Las impurezas, junto con la carga pirogénica, se purgan continuamente de la última columna. Al arrancar durante el precalentamiento y la desinfección automática, el agua residual acumulada también se drenará antes de que se produzca WFI. La separación de la carga pirogénica se consigue mediante fuerzas centrífugas generadas durante el movimiento ascendente del vapor.

Aspectos destacables

- Planta totalmente automática con respecto al suministro de vapor de caldera, caudal de agua de refrigeración y caudal de alimentación.
- Doble tubo en todos los precalentadores y refrigeradores superiores.
- El sistema de tuberías está fabricado con tubos electrolíticos que se sueldan orbitalmente con accesorios sanitarios y juntas de grado farmacéutico.
- Todas las piezas de contacto a WFI son pulidas electrolíticamente para generar superficies muy lisa.

- La planta está completamente realizada en acero inoxidable AISI 316 L con superficies activas pulidas electrolíticamente.



Fig.4.52. Destilador multiefecto y planta de Agua para Inyección (WFI). Fuente: Pharmalab (2015) <http://www.pharmalab.com/media/pdf/Water%20for%20Injection%20Generation%20Plant%20Brochure.pdf>

VEOLIA (2015) www.veoliawatertechnologies.com
<http://www.veoliawatertechnologies.com.au/industries/pharmaceuticals/>

Es una gran multinacional con múltiples ramificaciones en muchos campos industriales y medioambientales en relación con el agua y sus tratamientos. En el

caso concreto de la industria farmacéutica, fabrica vienes de equipo y dispone de una gran experiencia en la producción de agua para usos farmacéuticos (WPU). La producción de agua purificada, agua altamente purificada, agua libre de pirógenos y WFI, según los estándares farmacéuticos internacionales, es ampliamente reconocido como un proceso crítico. En la Fig.4.53 (a,b c), podemos ver las tres fases típicas del proceso de obtención de Agua Purificada (PW):

Producción de agua Purificada y Agua para Inyección. Veolia, 2015.

(a)Pretratamiento

- Filtración primaria : Filtro multimedia (M-M); Ultrafiltración
- Eliminación de dureza: Intercambio iónico (IX). Adición de antiescalantes
- Eliminación de oxidantes: Filtros de carbón activo (AC). Adición de bisulfito
- Prefiltración: Microfiltro 1-5 micras
- Reducción bacteriana: Radiación ultravioleta (UV) 254 nm

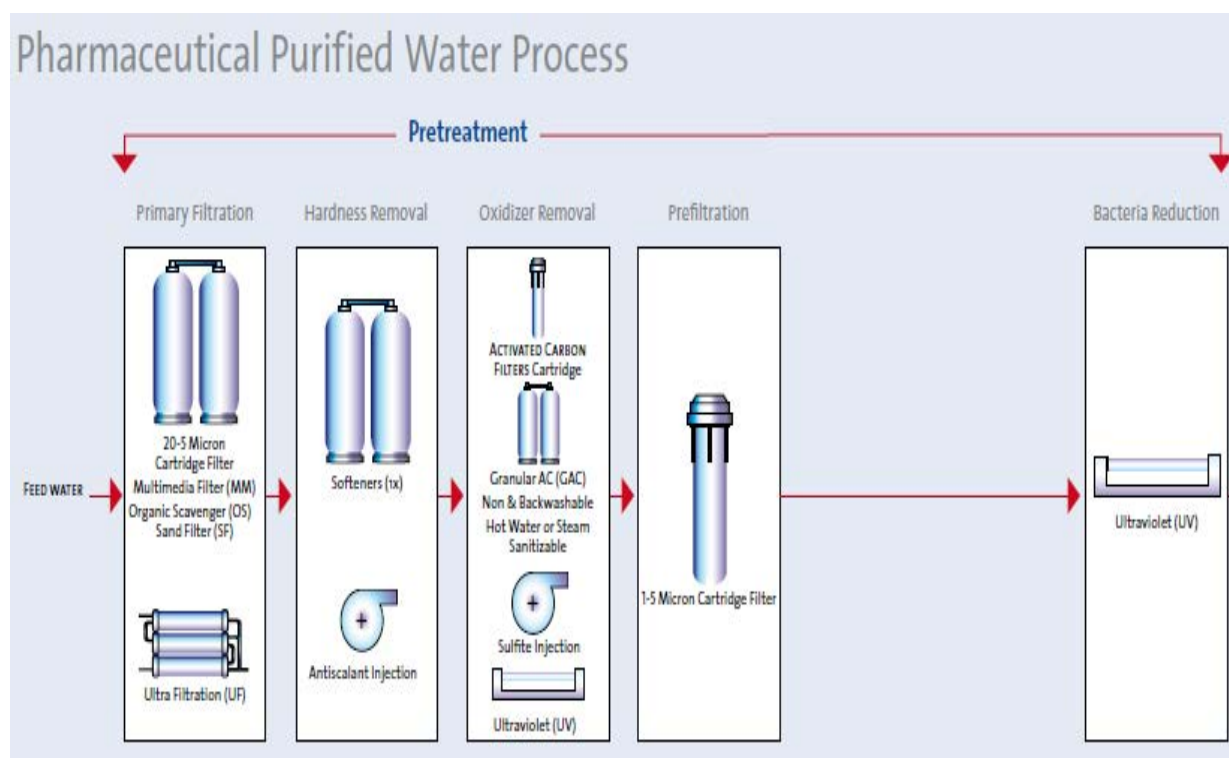


Fig. 4.53 (a) : Pretratamiento en la producción de Agua Purificada (PW). Fuente: Veolia, 2015.

(b)Tratamiento

- Tratamiento Primario: Osmosis Inversa un solo paso (RO) o doble (RO-RO)
- Purificación (pulido): Electrodesionización continua (CEDI). Desionizador de lecho mixto(MB-Mixed Bed)
- Reducción bacteriana: Radiación UV (254 nm). Microfiltro (0.22 micras)
- Eliminación de pirógenos: Ultrafiltración(UF) membranas cerámicas o fibras Huecas. Desinfección térmica (HWS)

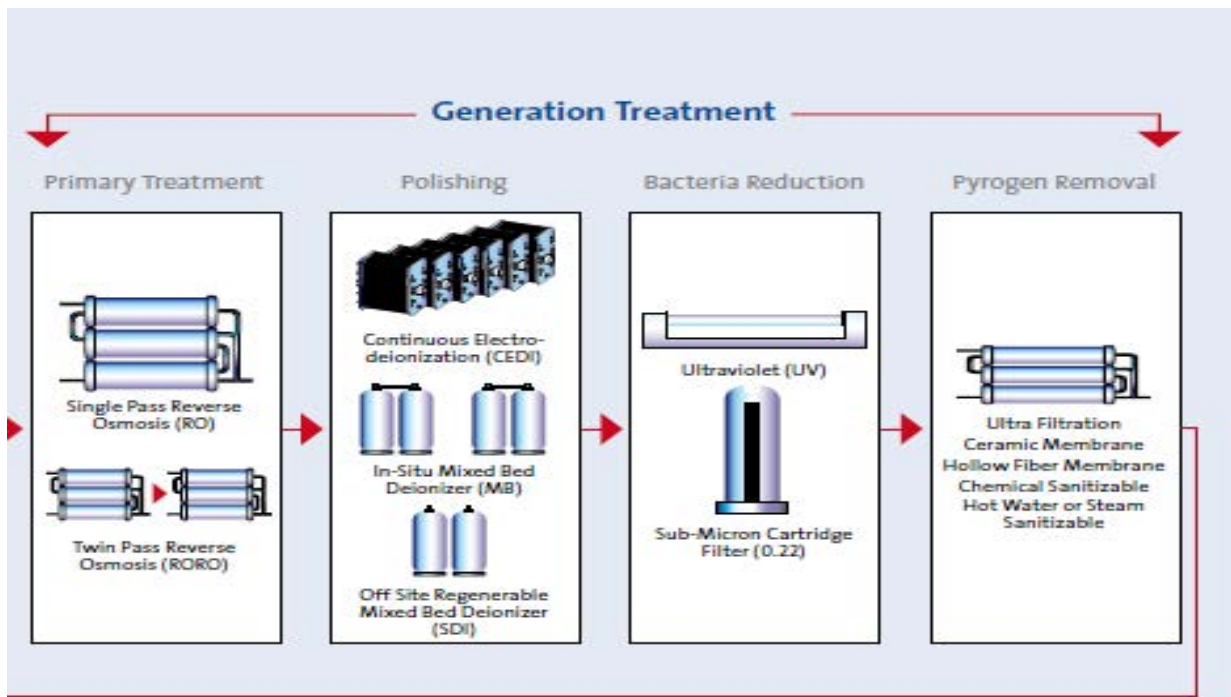


Fig.4.53(b). Tratamiento en la producción de Agua Purificada (PW). Fuente: Veolia, 2015.

(c) Almacenamiento y distribución. Producción de Agua para Inyección (WFI)

- Almacenamiento de Agua Purificada (PW)
- Producción de WFI: PW---- Destilación de efecto multiple---- Tanque WFI

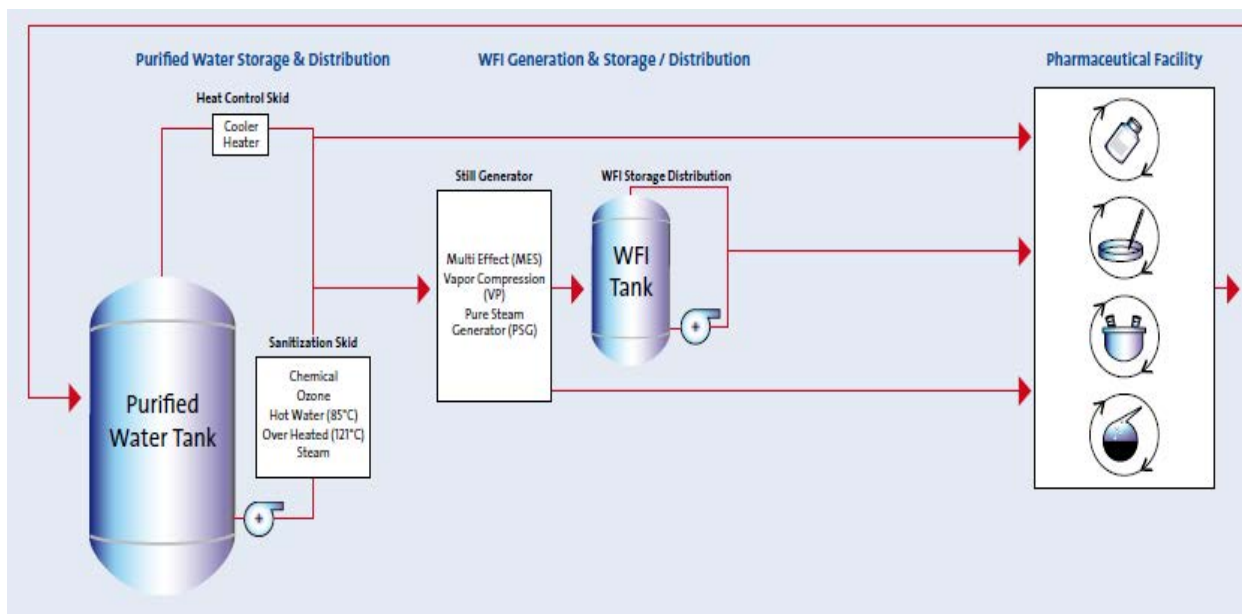


Fig.(c). Almacenamiento de Agua Purificada (PW). Producción de WFI Fuente: Veolia, 2015.

En la Fig.4.54, podemos ver el equipo *ORION*® (Veolia), para la producción de Agua Purificada (PW) y altamente purificada (HPW) según la Farmacopea Europea (Eu. Ph). Las diferentes fases del proceso anteriormente explicado, se condensan en el presente equipo. Tiene varios modelos para producir PW y

HPW, desde 500 a 20.000 litros/hora. También tiene la característica de que puede operar con desinfección térmica (HWS- Hot Water Sanitizable).



Fig 4.54. Equipo ORION®, para la producción de agua Purificada (PW). Fuente Veolia, 2015. www.veoliawatertechnologies.com/orion/en/

En la Fig.4.55, podemos ver el equipo *POLARIS*® (*Veolia*), para la producción de Agua para Inyección (WFI). Tiene una gama amplia de destiladores, con las más variadas prestaciones con una capacidad de producción desde 50 a 15.000 litros/hora. Tiene unas elevadas prestaciones de funcionamiento y produce una excelente calidad de vapor y agua, con un bajo consumo industrial de vapor vivo de calefacción y de agua de refrigeración. Los intercambiadores de calor tienen un diseño que permite optimizar el rendimiento de transferencia de calor.



Fig.4.55. Destilador multiefecto POLARIS® para la producción de WFI. Veolia, 2015
http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/polaris/en/multi-effect_distiller.htm?bu=doc

http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/processes/lib/pdfs/productbrochures/key_technologies/3314,150374_Mkt_Mun_PolarisMED_Brochure_.pdf

MAR COR PURIFICATION LIFE SCIENCE WATER.

www.mcpur.com

MAR COR PURIFICACIÓN es un proveedor líder de sistemas completos de tratamiento de agua y servicios para el mercado de Ciencias de la Vida. Durante más de 40 años y más de 1000 instalaciones, ha proporcionado soluciones para la obtención de agua de alta pureza a las empresas en los mercados farmacéutico, cosmético, dispositivos médicos y diálisis.

Mar Cor Purification provee una línea de equipos para satisfacer todos los requerimientos de Agua Purificada (PW) y Agua para Inyección (WFI) de acuerdo con las especificaciones de la USP.

- Diseños de Alta Eficiencia y Alta Recuperación de Agua
- Desinfección automática mediante calor (HWS)

La Fig.4.56 muestra un esquema para la producción de agua de calidad farmacéutica, mediante el equipo **BioPure LSX USP Water System**

BioPure LSX USP Water System Process Flow Diagram

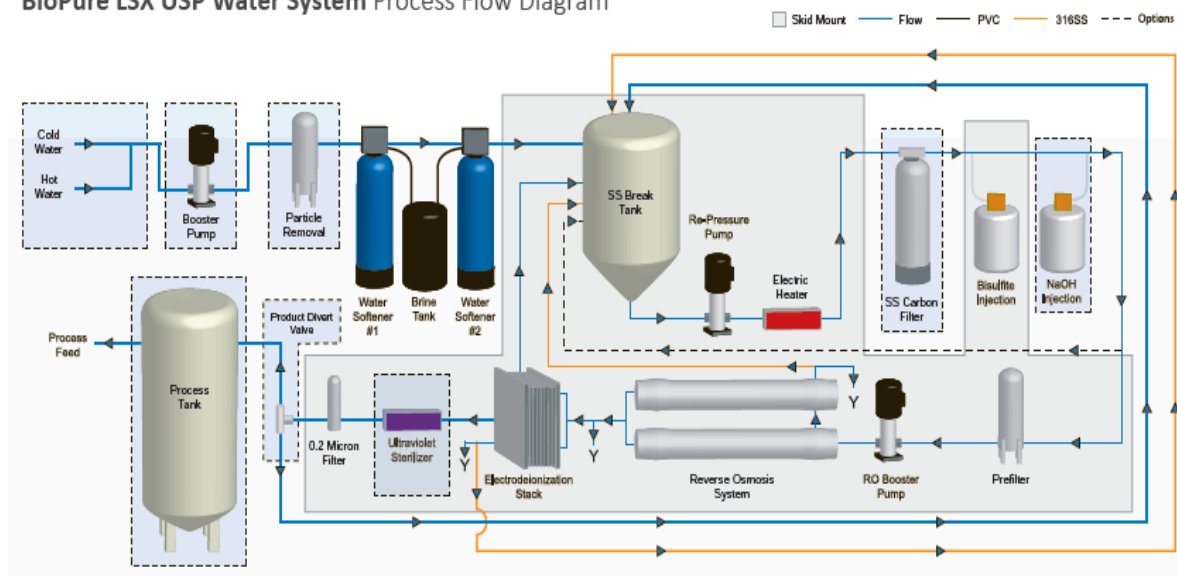


Fig.4.56. Diagrama de flujo del equipo BioPure LSX USP Water System, para la producción de agua de calidad farmacéutica (PW y WFI). Marc Cor, 2015.

Producción de agua Purificada y Agua para Inyección (Marc Cor, 2015).

(a) Pretratamiento

- Filtración primaria : Filtro multimedia (M-M)
- Eliminación de dureza: Dos Intercambiadores iónicos en serie (IX).
- Almacenamiento en tanque intermedio

- Eliminación de oxidantes: Filtros de carbón activo (AC). Adición de bisulfito
- Control de pH: Adición de NaOH
- Prefiltración: Microfiltro 1-5 micras

(b) Tratamiento

- Tratamiento Primario: Osmosis Inversa un solo paso (RO) o doble (RO-RO)
- Purificación (pulido): Electrodesionización continua (CEDI).
- Reducción bacteriana: Radiación UV (254 nm). Microfiltro (0.22 micras)

c) Almacenamiento y distribución. Producción de Agua para Inyección (WFI)

- Almacenamiento de Agua Purificada (PW)
- Producción de WFI

La Fig.4.57 muestra un equipo MARCOR BioPure LSX para la producción de agua purificada (PW)



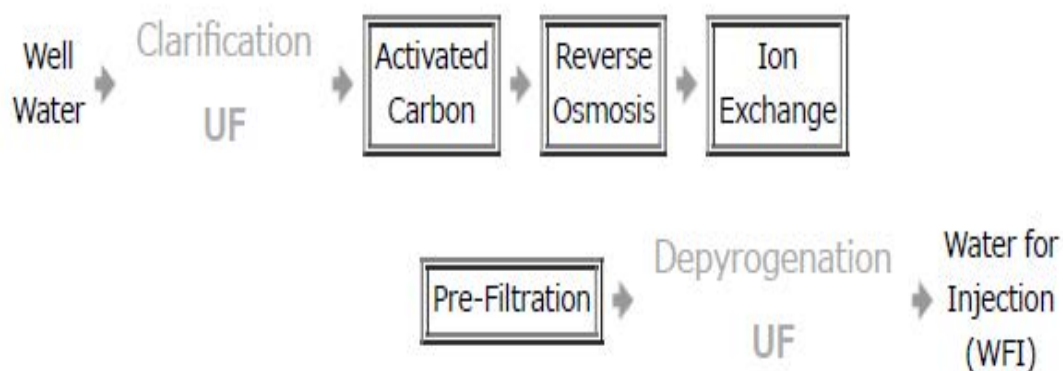
Fig.4.57. Producción de Agua Purificada (PW) con un equipo BioPure LSX. Fuente Mar Cor, 2015.

MICROZA, 2015

https://www.asahi-kasei.co.jp/membrane/microza/en/customer_medicine_1.html

Firma especializada en la producción de agua de alta pureza para la industria farmacéutica. En la Fig.4.58, se muestra la producción de Agua purificada (PW) y Agua para inyección (WFI). El proceso sigue las mismas pautas a los explicados anteriormente, cambiando e intercalando distintas operaciones.

Production of pyrogen-free and bacteria-free water



Basic system flow diagrams and applications

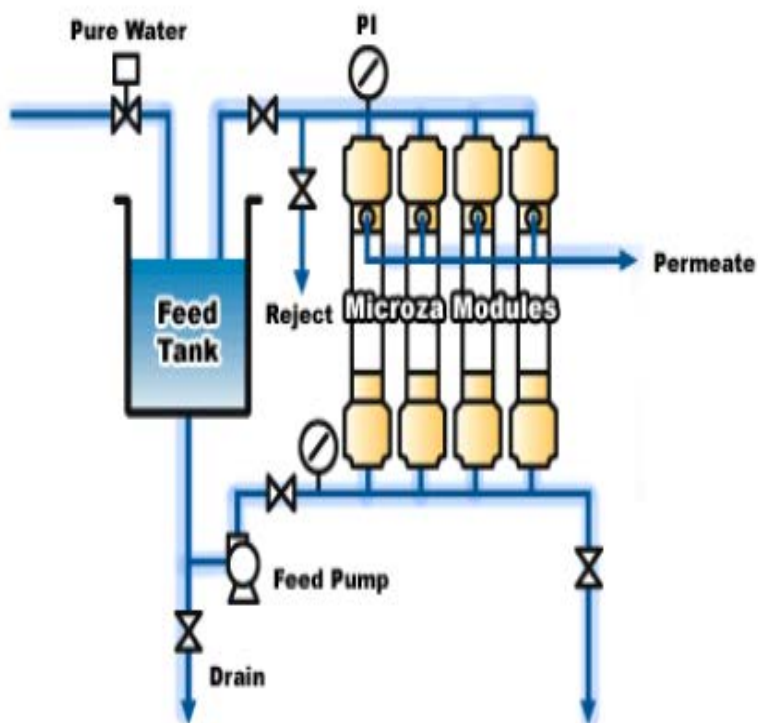


Fig.4.58. Diagrama de flujo mostrando la producción de PW y WFI. Microza, 2015.

NILSAN NISHOTECH SYSTEMS PRIVATE LIMITED, 2016

<http://www.nilsannishotech.com/purified-water-production-system.html>

La firma Nilsan Nishotech está considerada como uno de los principales fabricantes y proveedores de sistemas de producción de agua purificada (PW) del mercado. La serie **Osmostar** adopta las tecnologías RO & EDI para la producción de agua purificada. El sistema que cuenta con un sistema de control compacto y fácil de usar.

El sistema cuenta con los siguientes componentes:

- Equipo de pretratamiento de agua bruta, elimina las partículas suspendidas y sustancias orgánicas.
- para cumplir con el estándar del agua de alimentación.
- Ablandador de regeneración automática en serie reduciendo los niveles de Ca & Mg
- Filtración de finos para eliminar las partículas en suspensión de más de 5µm.
- Sistema de Osmosis Inversa(RO) reduce la mayor parte de sólidos, TOC, microbios y eliminación de endotoxinas.

Características de los sistemas de generación de agua:

- Diseñado para reducir el crecimiento microbiológico
- Válvulas multipunto de alta calidad para un funcionamiento sin problemas y fiable.
- Pre UF Flush rápido, con retrolavado y bombas dosificadoras RO / CEDI
- Recirculación continua del agua durante los periodos de parada o baja producción.
- Transmisor de presión digital y para la medición precisa de la presión y el caudal.
- Conductividad de alta calidad, pH, sensor ORP para las mediciones respectivas.
- Membranas HSRO susceptibles de ser desinfectadas con de agua caliente.

En la Fig.4.59 (a, b) se muestra un equipo *Osmostar* y una planta de producción de Agua Purificada (PW)



Fig.4.59 (a) Equipo Osmostar para la producción de agua purificada (PW). Fuente : Nilsan Nishotech, 2016.



Fig.4.59 (b). Planta de producción de agua purificada (PW). Fuente : Nilsan Nishotech, 2016.

PHARMACEUTICAL MACHINERY, 2015

http://www.pharmaceuticalmachinery.in/water_for_injection_systems.htm#multicolumn_distillation_plant

Pharmaceutical Machinery, es una empresa dedicada a la construcción de equipos para la industria farmacéutica. El sistema de producción de Agua para Inyección (WFI) cumple con la normativa de la USP y utiliza la clásica destilación múltiple.

El sistema de pretratamiento comprende:

Filtros de presión, filtros de carbón activado

- Planta o sistema de ósmosis inversa (con desionizador previo)
- Sistema Ultrafiltration
- Esterilizador UV
- Sistema de bucle de almacenamiento y distribución

Planta de destilación multicolumna

Para las industrias donde se requiere agua para inyección con el 100% libre de Pirógenos Multicolumn Distillation Plant es la solución perfecta.

Disponibles en capacidades de entre 80 y 5000 LPH.

La Planta de destilación Multicolumna tiene bajos costos de mantenimiento y operación.

Características especiales de Multicolumn Distillation Plant son:

- ✓ Agua destilada pura, estéril, sin pirógenos, conforme a las normas USP.
- ✓ Diseño compacto.
- ✓ Todas las piezas de contacto son de acero inoxidable grado farmacéutico SS 316 / SS 316 L.
- ✓ Superficies de contacto interno con pulido electrolítico.
- ✓ Sistema de funcionamiento automatizado basado en PLC (Controlador Lógico Programable).
- ✓ Construcción en doble tubo para evitar la mezcla del vapor vivo y el vapor producido.

También se puede proporcionar tablero sinóptico con facilidad para registrar los datos.

En la Fig. 4.60 (a y b) se muestra un destilador de columna múltiple y una planta de producción de Agua para Inyección (WFI).



Fig.4.60(a). Destilador de columna múltiple. Fuente: Pharmaceutical Machinery, 2015.



Fig.4.60(b). Planta de producción de Agua para Inyección (WFI). Fuente: Pharmaceutical Machinery, 2015.

TELSTAR-PURETECH, 2015

<http://www.telstar-lifesciences.com/files/BR-WFI-EN-1110.pdf>

La firma Telstar Puretech es un especialista en la producción de agua para inyección (WFI) mediante destilación múltiple, en total conformidad con las directrices de cGMP (Good manufacturing practices: buenas prácticas de fabricación) y según los requisitos de la FDA (2006) y EMEA.

El equipo presente un diseño compacto y modular y todos sus componentes, como la bomba de agua de alimentación, el precalentador y los condensadores, están montados sobre una estructura móvil de acero inoxidable AISI 304. Todas las piezas en contacto con el vapor y el agua son de acero inoxidable AISI 316L. Las superficies interiores están pulidas con una rugosidad $\leq 0,64 \mu\text{m}$ y pudiendo ser pulidas electrolíticamente.

El diseño del equipo permite que el vapor fluya muy lentamente, impidiendo que las gotas de agua puedan alcanzar la parte superior de la columna, ya que caen simplemente por gravedad. Así, las impurezas tales como partículas y pirógenos contenidos en las gotitas son arrastrados hacia abajo en la parte inferior de la columna donde son purgadas automáticamente. El vapor puro de la primera columna sirve como energía de calentamiento en la siguiente columna donde se condensa como WFI. El diseño es modular pudiendo tener hasta 7 columnas, lo que permite un amplio rango de producción de WFI, desde 270 L/h del modelo WFIS 3-250 (3 efectos), hasta 12.645 L/h del modelo WFIS 7-12000(7 efectos).

En la Fig4.61 (a, b) se muestra el diagrama de flujo de un equipo de destilación múltiple, así como una planta de producción de Agua para Inyección (WFI).

Principio de funcionamiento

Consta de las siguientes partes:

- 1- DTS-PRE-CALENTADOR
- 2- DTS-INTERCAMBIADOR DE CALOR
- 3- COLUMNA CALENTADA CON VAPOR VIVO
- 4- COLUMNA DE VAPOR PURO
- 5- CONDENSADOR

El agua purificada de alimentación (PW), se precalienta mediante dos intercambiadores de calor DTS, que utilizan respectivamente el calor del vapor puro de la planta. El vapor puro producido en la primera columna se utiliza como medio de calentamiento para el siguiente equipo, por lo que se condensa y se convierte en WFI. Simultáneamente, una cantidad parcial de agua va a la siguiente columna, por lo que también se evapora parcialmente como vapor puro y se utiliza como energía de calentamiento para la siguiente columna. Aquí, el vapor puro también se condensa (resultando en un destilado WFI) y se transfiere por presión a las columnas sucesivas.

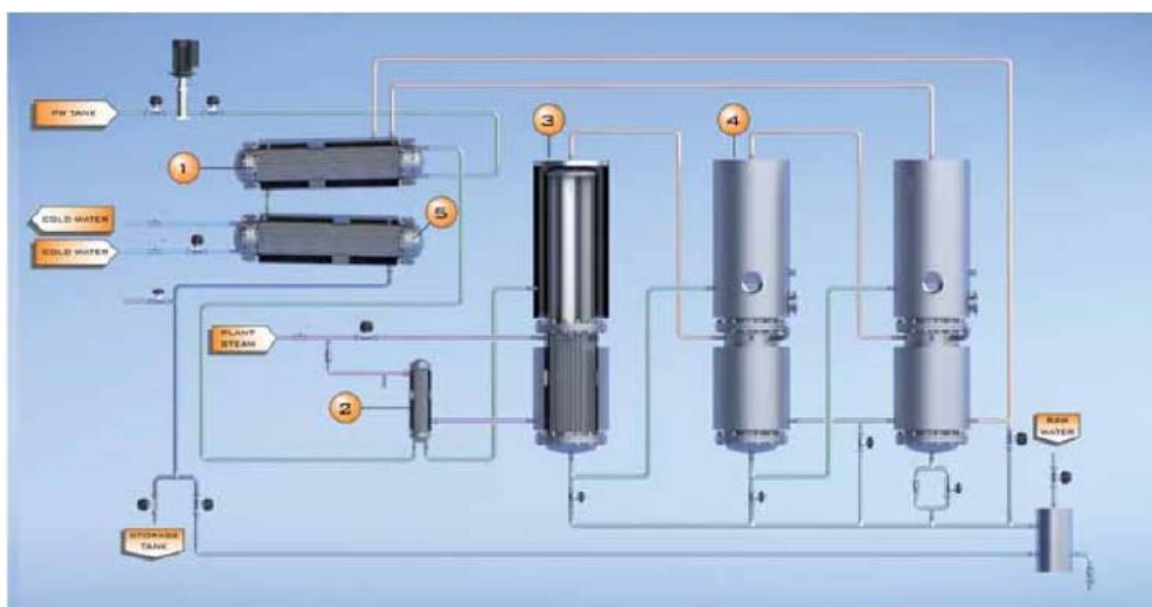


Fig.4.61 (a). Esquema de producción de Agua para Inyección WFI. Fuente: Telstar Puretech, 2015



Fig.4.61(b). Planta de producción de Agua para Inyección WFI (en primer término se ven las columnas). Fuente: Telstar Puretech, 2015

4.4. La Nanofiltración (NF) en la obtención de agua de calidad farmacéutica

Después del detallado estudio sobre el agua de alta pureza en general, se ha puesto un especial énfasis en la producción de agua para usos farmacéuticos, que requiere unos estándares muy elevados en cuanto a su composición química, y contenido microbiológico, presencia de endotoxinas y pirógenos.

En toda la información consultada, no se hace una referencia expresa a la nanofiltración (NF) en la producción de agua de alta pureza para la industria farmacéutica.

La Nanofiltración (NF) (Raman et al., 1994) es un proceso intermedio entre la Ultrafiltración y la Osmosis Inversa. Es la última tecnología de separación incorporada a los procesos de filtración con membranas mediante gradiente de presión, (Pressure-driven Membrane Processes, PDMP). Sin lugar a duda, dichos procesos son los que tienen una mayor implantación en los tratamientos de las aguas a escala industrial. El umbral de corte de las membranas de nanofiltración se sitúa en el intervalo comprendido entre 200 y 1000 dalton. El nombre de nanofiltración deriva del hecho de que el diámetro medio del poro es del orden de 1 nanómetro (nm) (10^{-9} m). La presión de operación está comprendida entre 1.0 y 3.0 MPa (10-30 bar). En la Fig. 4.62, puede verse el funcionamiento de una membrana de nanofiltración (NF).

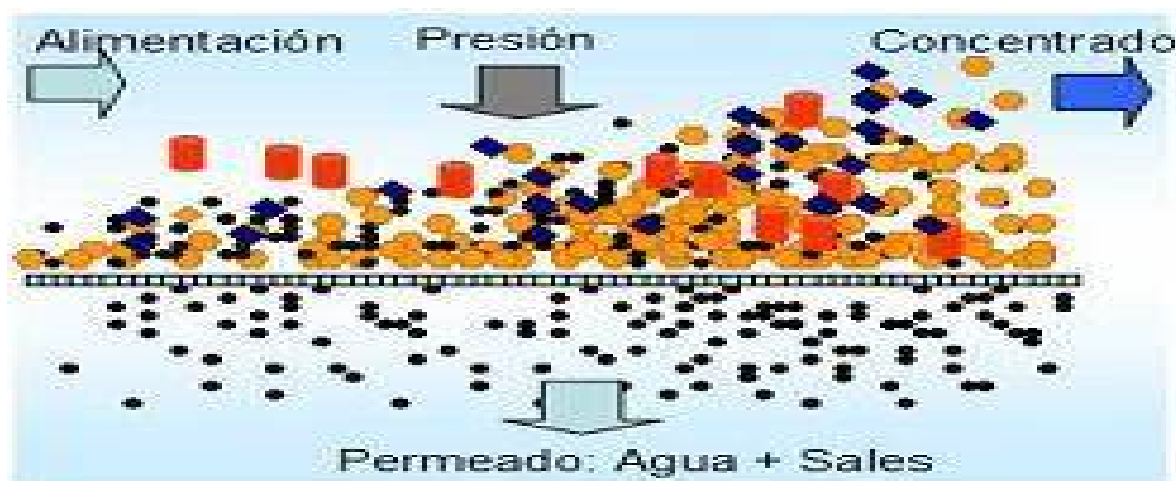


Fig. 4.62. Propiedades de las membranas de nanofiltración (NF).

La nanofiltración representa una ampliación de los horizontes clásicos de los procesos de desalación, como la ósmosis inversa, aplicados al suministro seguro de agua potable a partir de otras fuentes como las aguas superficiales y subterráneas. La demanda de agua de calidad, exige normativas cada vez más estrictas, regulando los niveles máximos de contaminación (MCL's- maximum contamination levels) sobre todo para aquellas sustancias que han sido declarados como tóxicos potenciales recogidos en la Directiva 2000/60 (DMA). La nanofiltración (NF) se muestra efectiva para la eliminación de los componentes indicados incluidos los pesticidas atrazina, diuron, isoproturon y simazina (Van de Bruggen, et al., 2001), sustancias prioritarias recogidas en el Anexo X, de la Directiva Marco del agua(60/200 CE). La Nanofiltración (NF), también se utiliza para la eliminación de la contaminación química, dureza y color. La NF permite eliminar o reducir sólidos totales y materia orgánica expresada como carbono orgánico total (TOC), en una sola etapa, así como la materia orgánica natural (NOM), dureza, nitritos, sulfatos,etc entre otros.

La presencia de pesticidas, herbicidas, hormonas y multitud de de otras sustancias tóxicas en las aguas superficiales se presenta como uno de los grandes problemas emergentes en la producción de agua potable a nivel mundial. La osmosis inversa (OI/RO) y la nanofiltración (NF), son las tecnologías de aplicación en estos casos. Sin embargo se ha comprobado que compuestos de bajo peso molecular como aminas, fenoles y amidas pueden pasar a través de las membranas.

En la producción de agua purificada (WP), así como agua para inyección (WIFI), hay una gran preocupación por la presencia de trihalometanos (THM's), que se forma en los procesos de cloración del agua potable al reaccionar el cloro libre con la materia orgánica natural (NMO). En este sentido la Nanofiltración (NF) se presenta como una tecnología de separación muy idónea para la eliminación de la microcontaminación originada por materia orgánica de diversa naturaleza, desde los precursores de trihalometanos THMPs (THMFP, trihalomethane formation potencial) y ácidos ahalacéticos (HAAFP, haloacetic acid formation potencial) (Visvanathan et al., 1998); carbono orgánico disuelto (DOC) (Levine et al.,1999) y ftalatos (Bodzek and Dudziak, 2006), encontrándose rechazos entre el 90 y 95 %, dependiendo de la membrana utilizada. Muy recientemente se ha incorporado a la

lista de contaminantes, los percloratos y el TCEP (tris(2-cloroetil)fosfato), que también son eliminados eficazmente mediante este procedimiento (Lee et al., 2008). La aplicación de la microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), como pretratamiento antes de la NF, elimina turbidez y algo de DOC ($< 30\%$), pero no permite mantener el flujo de permeado (J_p) durante largo tiempo en el sistema de NF, siendo necesario aumentar progresivamente la presión de operación (Siddique et al., 2000).

Se ha comprobado que las reservas de agua en el mundo para la producción de agua potable están contaminadas por cianobacterias. Dichas bacterias producen cianotoxinas muy tóxicas para la salud humana, por lo que ambas deben ser eliminadas de las fuentes de agua destinadas a la producción de agua potable destinadas al consumo humano. La ultrafiltración (UF) elimina eficazmente los microorganismos ($R > 99,99\%$) y la nanofiltración (NF) puede utilizarse para eliminar las cianotoxinas disueltas así como otras sustancias tóxicas (Gijsbertsen-Abrahamse et al., 2006).

Por los efectos negativos sobre la salud, las autoridades gubernativas a nivel mundial han extremado el control de todos aquellos productos potencialmente tóxicos como aquellos bioproductos de desinfección (DBPs, disinfection by-products) y compuestos farmacéuticos activos (PhACs, pharmaceutical active compounds), entre otros, siendo la tecnología de la nanofiltración muy adecuada para su eliminación (Otero et al., 2014).

El acoplamiento de la NF con la ultrafiltración (UF) se utiliza también para la eliminación de productos farmacéuticos que incluyen disruptores endocrinos (EDC's) y aquellos de cuidado personal (PPCP's, personal care products) (Yoon et al., 2006, 2007). Un amplio estudio que abarca un total de 52 compuestos ha sido publicado recientemente. Los resultados muestran que la NF retiene muchos EDC/PPCP's por su carácter hidrofóbico y tamaño de exclusión molecular, mientras que la UF retiene EDC/PPCP's, fundamentalmente debido a la adsorción hidrofóbica. Sin embargo los fenómenos de transporte asociados a la adsorción pueden depender de las condiciones químicas del agua y del material de la membrana (Comerton et al., 2007).

En una reciente publicación (Otero-Fernández, 2015), se puso de manifiesto el interés de la Nanofiltración (NF), en el acondicionamiento del agua potable para la producción de agua de calidad farmacéutica. En muchos casos la NF permite recuperar el rechazo del primer paso de ósmosis inversa (RO), que de forma habitual se desecha al desagüe, con la consiguiente pérdida económica. En otros casos, también puede sustituir ventajosamente a una de las etapas del doble paso de ósmosis inversa (RO-RO), remplazando la primera etapa por NF, convirtiendo el proceso de dos etapas en NF-RO.

Según los datos experimentales obtenidos, la incorporación de la nanofiltración puede ser una tecnología muy prometedora para la producción de agua de calidad farmacéutica. La elección entre la Nanofiltración y la Ósmosis Inversa dependerá del objetivo final a conseguir en las aguas, dependiendo de su uso finalista. En estos casos se debe tener en cuenta siempre el factor de selectividad $S (\%,R)$ y Productividad $P_{R(JAR)}$. Para cierto tipo de membranas de NF como la AFC 80, el rechazo es muy similar al conseguido con OI/RO y sin embargo la productividad se puede multiplicar hasta por un factor cercano a 1,5 dependiendo de las condiciones de operación. Esto supondría un ahorro energético y de coste de inversión extraordinario, a la hora de implementar una solución a escala industrial. Al mismo tiempo, el proceso de obtención de agua de alta pureza para la industria farmacéutica, se haría más sostenible, ya que la nanofiltración permitiría reciclar y reutilizar corrientes que de otra forma se pierden, ayudando así a evitar el grave problema de abastecimiento. La escasez de las fuentes de agua como recurso imprescindible para desarrollo, ya fue puesto de manifiesto de manera exhaustiva en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral.

Esta experiencia en relación con la nanofiltración (NF), podría extrapolarse a cualquier otro proceso implicado en la producción de agua ultrapura, como la industria electrónica, la producción de energía eléctrica mediante turbinas de vapor, la industria agroalimentaria, o cualquier otra actividad que requiera agua con unas determinadas especificaciones de pureza.

Actualmente hay muy pocas aplicaciones a escala piloto e industrial, en el manejo de la Nanofiltración para la obtención de agua de calidad farmacéutica. Los pocos trabajos publicados se refieren fundamentalmente a la aplicación de esta tecnología en el ablandamiento de aguas. Por los motivos expuestos, se piensa que la Nanofiltración tiene que jugar en el futuro un papel muy importante en la producción de agua de calidad farmacéutica. En base a los hechos expuestos se incorporó a esta Tesis Doctoral como uno de los objetivos importantes de la misma.

CAPITULO V

FUTUROS PROBLEMAS PARA EL SUMINISTRO DE AGUA

CAPITULO V

FUTUROS PROBLEMAS PARA EL SUMINISTRO DE AGUA

5.1 Problemas del agua asociados al aumento de la Población

En el 2010, la población mundial alcanzó los 7 mil millones. La ONU estima que para 2030 pasaremos de los 8 mil millones y sobrepasaremos los 9 mil millones de personas en el 2050,(PNUD, 2015). Con esta perspectiva, la demanda de agua aumentará si no se encuentra la manera de conservar y reciclar este precioso recurso, (Foster S. S. D. and Chilton, 2003). Son numerosos los estudios sobre la situación de la población realizados por organismos internacionales (**United Nations**), fundaciones privadas (**PRB- Population Reference Bureau; WBCS- World Business Council for Sustainable Development**), compañías de seguros (**Allianz, Lloyd's**), entre otros, con diferentes orientaciones.

Una prospectiva del crecimiento de la población desde 1950 al 2100 referida a grandes áreas del planeta, puede verse en la Figura 5.1. Llama poderosamente la atención el gran crecimiento de la población en el continente africano, que pasará del 15 % en 2010 al 39 % en el 2100 (24 puntos porcentuales), en relación al total mundial, acercándose a la población de Asia. En idéntico período de tiempo, el continente asiático descendería 17 puntos porcentuales pasando del 60 % al 43%. La población en el continente europeo desciende progresivamente desde el 11% al 6% durante este tiempo (SOER-2015).

World Population projection trends, 1950–2100

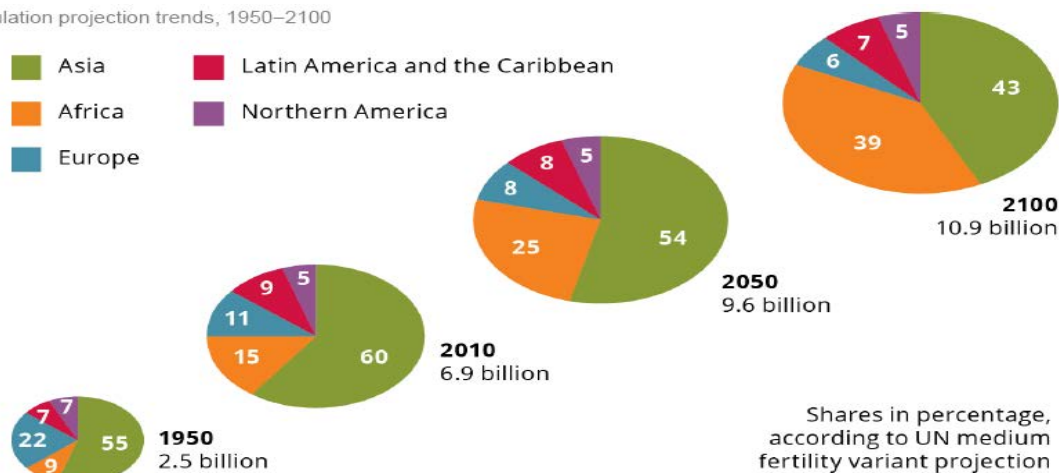


Fig. 5.1. Estimación de la evolución de la población mundial en el intervalo 1950-2100. Fuente: UN World population prospects: The 2012 revision, citado en SOER,2015.

Según los datos contenidos en la *Revisión de 2015*, realizada por las Naciones Unidas, la población mundial alcanzó los 7.300 millones a mediados de 2015, produciéndose un aumento de 1.000 millones en los últimos doce años. La distribución por grandes áreas del planeta en orden decreciente es la siguiente: El 60 por ciento de la población mundial vive en Asia; el 16% en África; el 10% en Europa; el 9% en América Latina y el Caribe y el 5 % por ciento restante en América del Norte y Oceanía. China con 1.400 millones y la India 1.300 millones siguen siendo los dos países más poblados del mundo, con más de mil millones de personas, lo que representa respectivamente el 19 % y el 18 %. La tabla 5.1, recoge la situación referida al año 2015, así como una previsión del aumento para los años 2030, 2050 y 2100, (UN DESA ,2015: ESA/P/WP.241).

Tabla 5.1. Población mundial en 2015 en las principales áreas del planeta y su proyección para los años 2030, 2050 y 2100.

| <i>Major area</i> | <i>Population (millions)</i> | | | |
|---------------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | <i>2015</i> | <i>2030</i> | <i>2050</i> | <i>2100</i> |
| World | 7 349 | 8 501 | 9 725 | 11 213 |
| Africa | 1 186 | 1 679 | 2 478 | 4 387 |
| Asia | 4 393 | 4 923 | 5 267 | 4 889 |
| Europe | 738 | 734 | 707 | 646 |
| Latin America and the Caribbean | 634 | 721 | 784 | 721 |
| Northern America | 358 | 396 | 433 | 500 |
| Oceania | 39 | 47 | 57 | 71 |

Source: United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2015). World Population Prospects: The 2015 Revision. New York: United Nations.

La evolución de la población por grandes áreas geográficas en el intervalo 2015-2100, se muestra en la Figura 5.2 , y la situación de los diez países más poblados del mundo en el 2015 y la previsión para el 2050, puede verse en la Tabla 5.2 (UNDESA,2015: ST/ESA/SER.A/377).

Una análisis interesante de la evolución de la población fue realizado por Heilig (2015), utilizando datos de las naciones Unidas (UN DESA (2015) cuyos resultados pueden verse en las Figuras 5.3 a la 5.6 , que ponen claramente de manifiesto los comentarios anteriores.

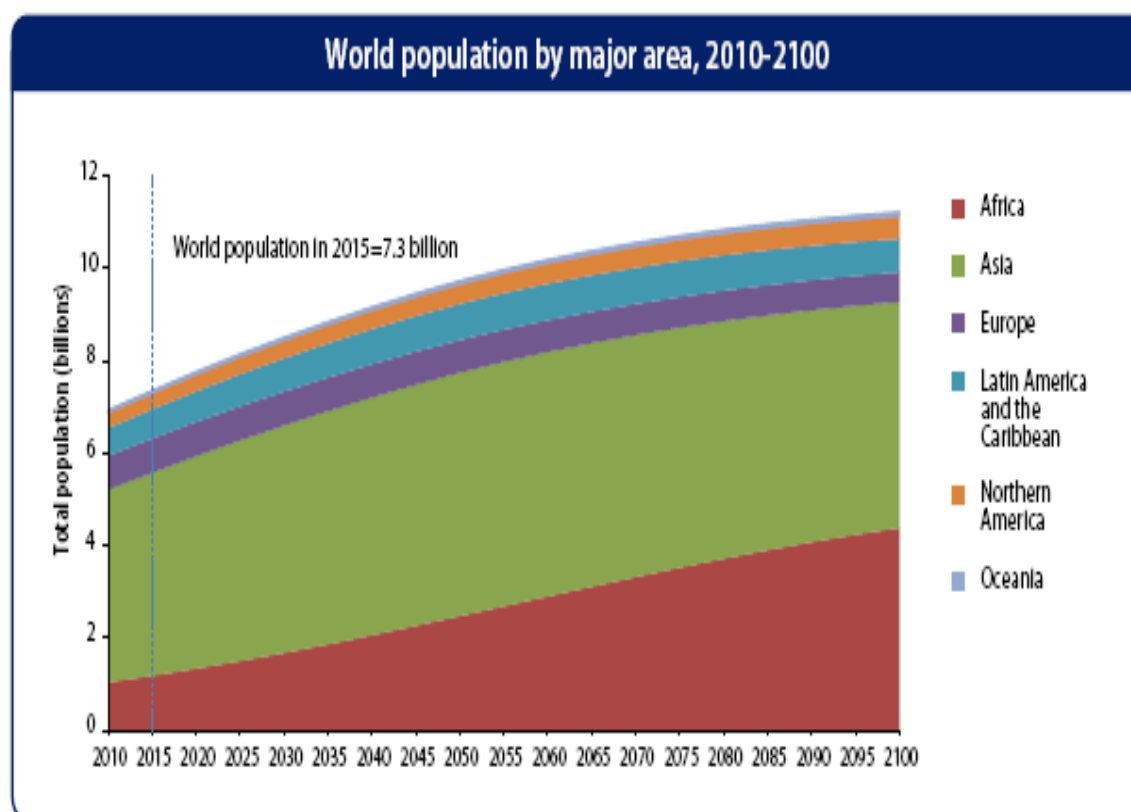


Fig. 5.2. Distribución de la población mundial por grandes áreas geográficas en el 2015 y su evolución hasta el 2100. Fuente: UNDESA, 2015: ST/ESA/SER.A/377.

Tabla 5.2. Los diez países más poblados del mundo en 2015 y su previsión par el 2050.

| 10 countries with the largest populations, 2015 and 2050 | | | | |
|--|--------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| Rank | Country | 2015 population | Country | 2050 population |
| 1 | China | 1 376 | India | 1 705 |
| 2 | India | 1 311 | China | 1 348 |
| 3 | United States of America | 322 | Nigeria | 399 |
| 4 | Indonesia | 258 | United States of America | 389 |
| 5 | Brazil | 208 | Indonesia | 321 |
| 6 | Pakistan | 189 | Pakistan | 310 |
| 7 | Nigeria | 182 | Brazil | 238 |
| 8 | Bangladesh | 161 | Bangladesh | 202 |
| 9 | Russian Federation | 143 | Dem. Rep. of the Congo | 195 |
| 10 | Mexico | 127 | Ethiopia | 188 |

Fuente: UNDESA, 2015: ST/ESA/SER.A/377.

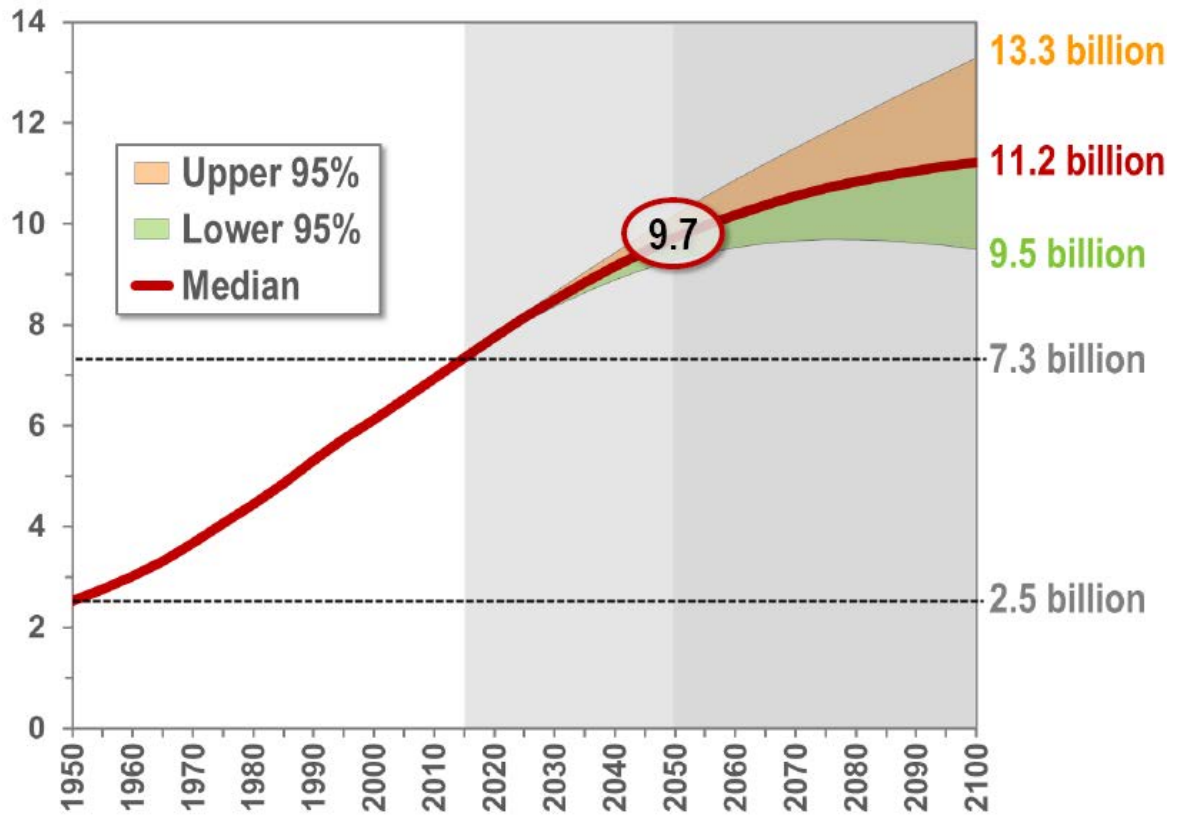


Fig.5.3. Evolución de la población mundial en el intervalo 1950-2100.Fuente: Heilig, 2015.

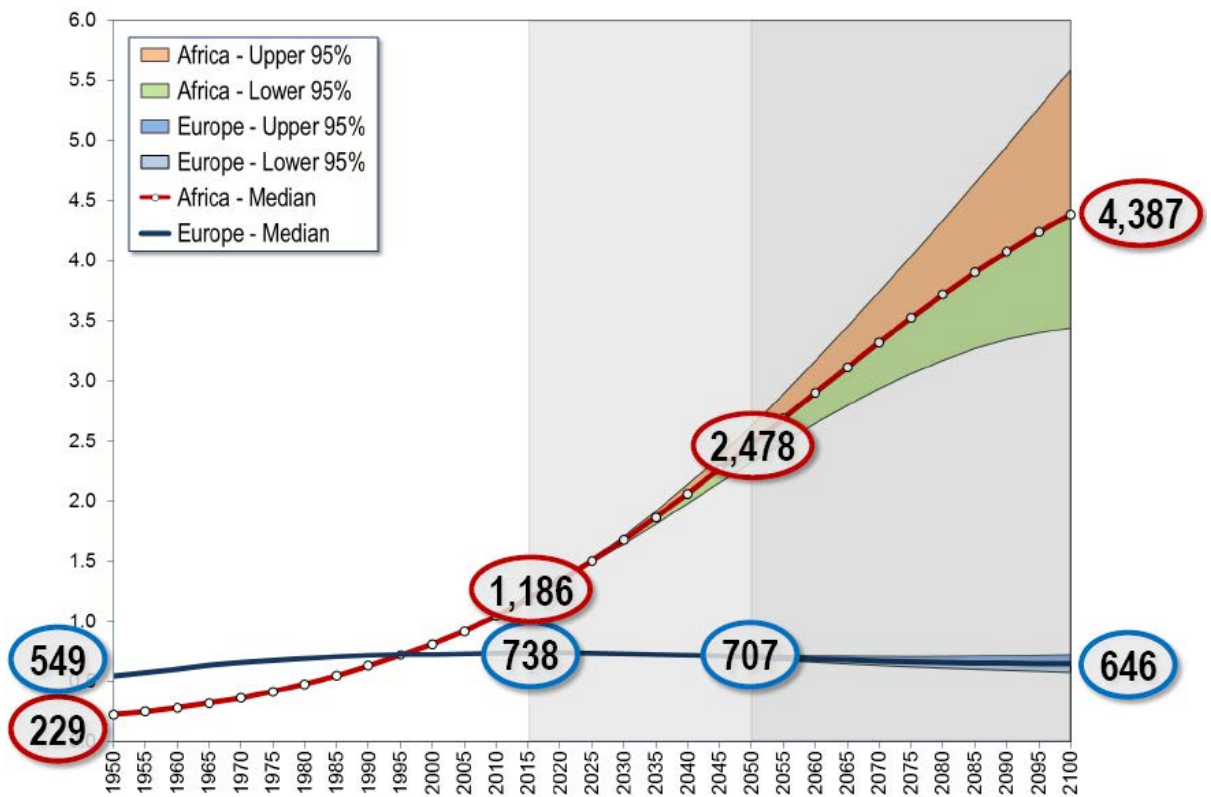


Fig. 5.4. Evolución de la población en Europa y África en el período 1950-2100. Fuente: Heilig, 2015.

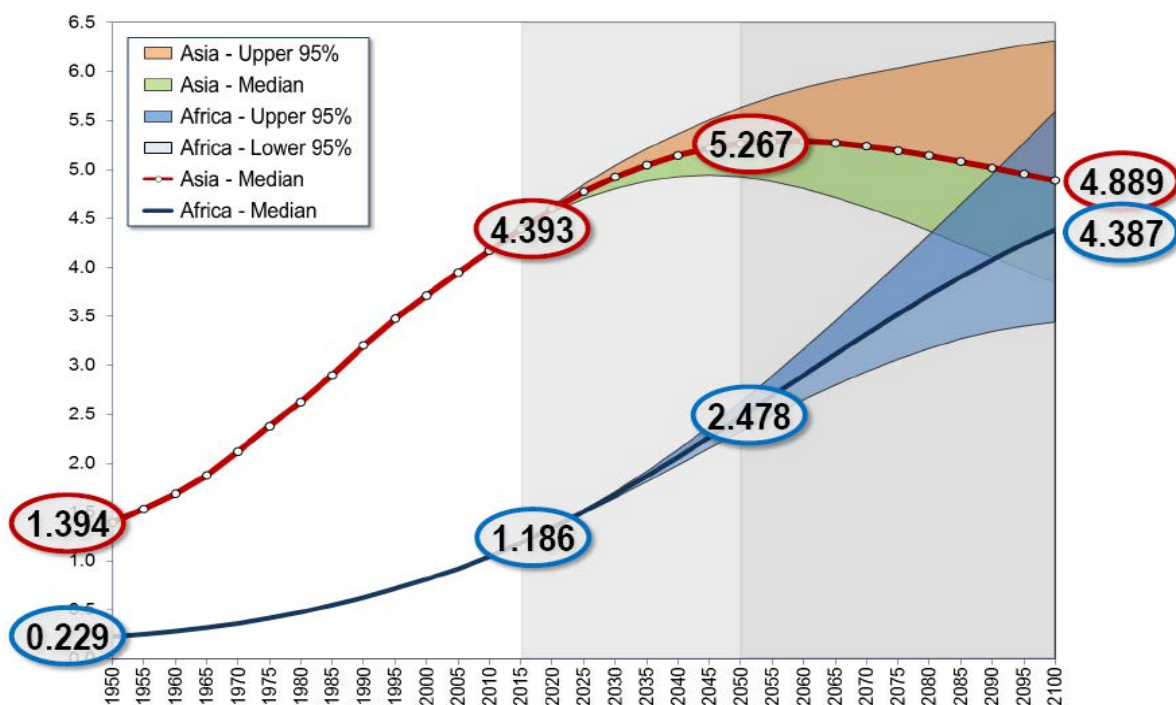


Fig. 5.5. Evolución de la población en Asia y África en el período 1950-2100. Fuente: Heilig, 2015.

Dentro de este contexto analizado, África es el área de crecimiento más rápido con una tasa de anual del 2,55% en el intervalo 2010-2015 y como consecuencia de ello, más de la mitad de la población mundial entre el 2015-2050 (1.300 millones) nacerá en dicho continente. Se prevé que Asia será el segundo mayor contribuyente al futuro crecimiento mundial de la población, aportando 900 millones de habitantes entre 2015 y 2100. Le seguirán América del Norte, América Latina y el Caribe y Oceanía, que se prevé que tengan incrementos mucho menores. Por el contrario, Europa tendrá una población ligeramente menor 2050 respecto a 2015. La figura 2.32 ilustra esta información, (UN DESA, 2105: ST/ESA/SER.A/379).

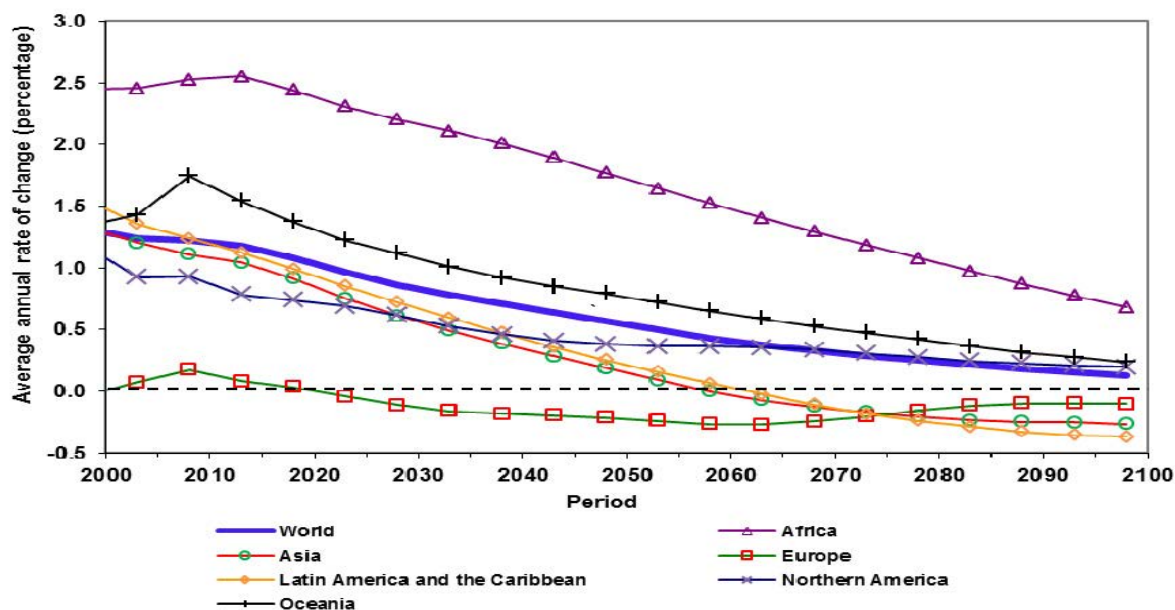


Fig.5.6. Tasa promedio de crecimiento anual de población en las principales áreas de población a nivel mundial. Estimaciones, 2000-2015, y proyección para el intervalo 2015-2100. Fuente: UN DESA, 2105: ST/ESA/SER.A/379.

Como es bien sabido, las tasas de fecundidad, son el principal motor del crecimiento de la población, y varía significativamente entre países, experimentándose en últimas décadas grandes disminuciones en el tamaño de la unidad familiar. Un buen ejemplo de esta situación es el caso de China, la cual modificó ampliamente la política de natalidad con la consigna de *“un solo hijo”*. Quizás como consecuencia de esta situación, las previsiones de crecimiento para el 2050, sitúan a la India con 1.705 millones por encima de China con 1.348 millones. Aproximadamente se calcula que el 46% de la población mundial vive zonas con bajos niveles de fecundidad, con un promedio de hijos menor de 2,1. Los países de baja fertilidad incluyen a toda Europa y América del Norte, además de 20 países de Asia, 17 de América Latina y el Caribe, 3 de Oceanía y 1 de África. Hay también 25 países donde la fecundidad es muy baja, menor de 1,5 hijos por mujer. Por los datos expuestos, es particularmente importante ayudar a la planificación familiar en los países menos desarrollados, para que las parejas puedan alcanzar el tamaño deseado de sus familias. La Figura 5.7, recoge el mapa de las tasas de fecundidad a nivel global. (UN DESA,2015: ST/ESA/ SER.A/377).

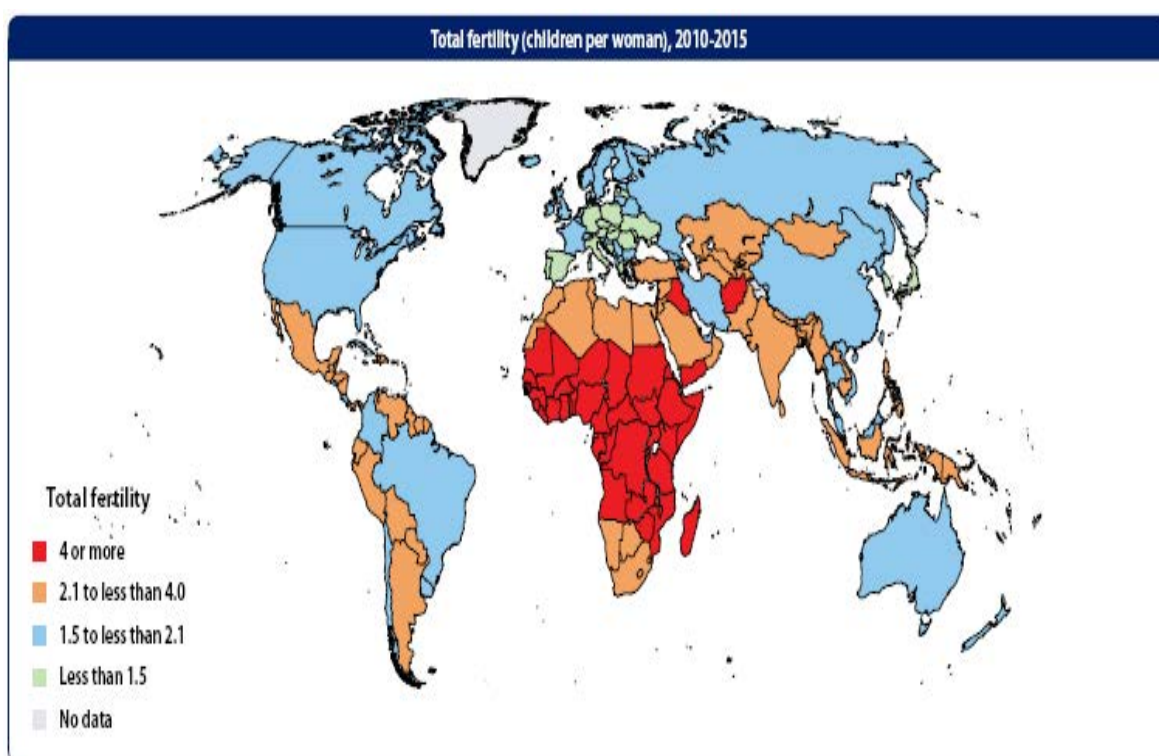


Fig.5.7. Situación de la tasa de fertilidad, expresada en hijos/mujer para el período 2010-2015.

Fuente: (UNDESA,2015: ST/ESA/ SER.A/377).

En relación con Europa, es llamativo el hecho de prácticamente sólo Francia, el Reino Unido y los países Nórdicos y las repúblicas Bálticas, tienen una tasa de fertilidad entre

1,5 y 2,1; por el contrario España y el resto los países mediterráneos, junto con la Europa Central y del Este están por debajo del 1,5.

Los datos más recientes en relación con la actual población mundial, fueron publicados en el 2016 por PRB (*Population Reference Bureau* 2016) (PRB 2016).

De acuerdo con esta información, los países más desarrollados representan apenas el 17 % del total, frente al 83 % de los menos desarrollados, esto es aproximadamente una proporción de 1:5, indicativo de las desigualdades de nuestro planeta. En la tabla 5.3 puede verse el censo más actual, así como una distribución detallada de la población mundial.

Tabla 5.3. Reloj de la Población mundial 2016. Fuente:PRB,2016.

| | | WORLD | MORE DEVELOPED COUNTRIES | LESS DEVELOPED COUNTRIES |
|----------------------|--------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| Population | | 7,418,151,841 | 1,254,309,821 | 6,163,842,020 |
| Births per | Year | 147,183,065 | 13,714,857 | 133,468,215 |
| | Day | 403,241 | 37,575 | 365,666 |
| | Minute | 280 | 26 | 254 |
| Deaths per | Year | 57,387,752 | 12,580,616 | 44,807,108 |
| | Day | 157,227 | 34,467 | 122,759 |
| | Minute | 109 | 24 | 85 |
| Natural increase per | Year | 89,795,313 | 1,134,242 | 88,661,107 |
| | Day | 246,015 | 3,108 | 242,907 |
| | Minute | 171 | 2 | 169 |
| Infant deaths per | Year | 5,226,233 | 65,229 | 5,160,998 |
| | Day | 14,318 | 179 | 14,140 |
| | Minute | 10 | 0.1 | 10 |

Con los incrementos previstos de crecimiento de la población mundial, después del análisis realizado, *las necesidades de agua potable de buena calidad crecerán de forma alarmante, por lo que es necesario que todas las naciones se conciencien de este grave problema, de lo contrario, el agua será un factor limitante del futuro desarrollo y generará mayores bolsas de pobreza, aumentando sin lugar a duda, los actuales desequilibrios entre las poblaciones de los países desarrollados y en vías de desarrollo.* En este sentido, no debemos olvidar que los problemas de saneamiento también pasarán un elevada factura como consecuencia del aumento de población.

5.2. Consecuencias del incremento de las zonas urbanizables

La urbanización se está acelerando como consecuencia del desplazamiento de la población desde las zonas rurales. La urbanización requiere unas inversiones muy significativas en infraestructuras para el suministro de agua tanto a las colectividades como a las actividades empresariales, seguido del tratamiento de las aguas residuales generadas en el proceso, con el objeto de evitar riesgos a la salud pública.

A nivel global, viven más personas en zonas urbanas que en zonas rurales. En las últimas seis décadas, el planeta ha experimentado un proceso de rápida urbanización. En 1950, más de dos tercios (70%) de la población mundial vivían en asentamientos rurales y menos de un tercio (30%) en los asentamientos urbanos. A nivel mundial, por primera vez en la historia en el año 2007, la población urbana superó a la población rural. Después de esta fecha la tendencia sigue siendo creciente. En 2014, el 54% de la población mundial es urbana (Fig.5.8) (UN, 2014 Revision).

Se espera que la población urbana continúe creciendo, de modo que para el año 2050, habrá aproximadamente un 66% de población urbana frente a 34% de población rural, invirtiéndose así la distribución que había a mediados del XX.

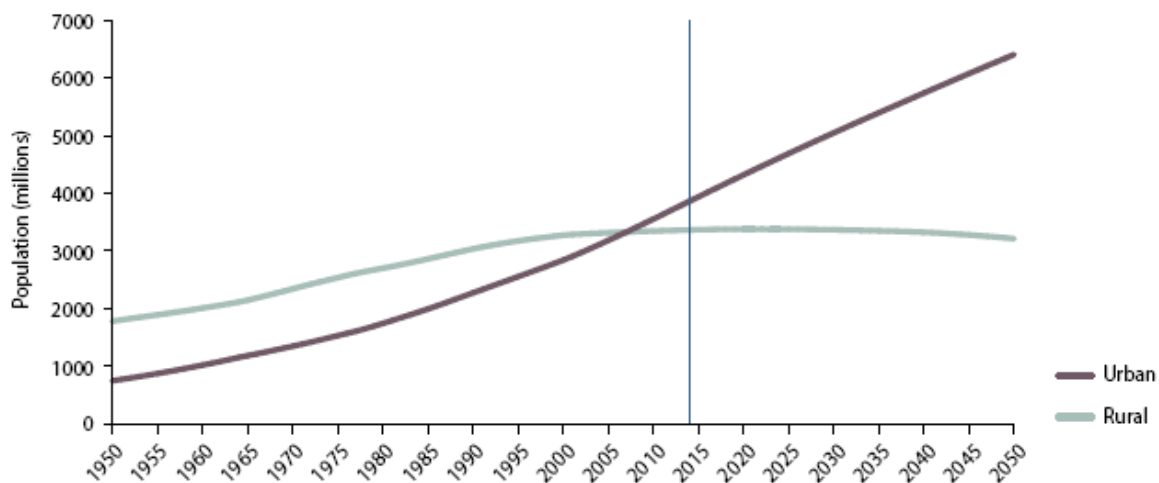


Fig.5.8. Evolución de la población mundial a partir de la década de los años 1950. Fuente: UN 2014.

Los niveles de urbanización son muy variables entre regiones. En el 2014, América Latina y el Caribe y América del Norte tenían un nivel de urbanización 80%. Europa, con el 73% de su población viviendo en zonas urbanas, se espera que para el 2050 supere el

80%. África y Asia, por el contrario, siguen siendo en su mayoría rurales, ya que tan sólo el 40 y el 48 por ciento de sus respectivas poblaciones viven en zonas urbanas. En las próximas décadas, la tendencia es que el nivel de urbanización siga aumentando en todas las regiones y serán precisamente África y Asia las regiones que experimenten un mayor crecimiento. Sin embargo, se espera que estas dos regiones no superen el 60 por ciento para el 2050 (Fig.5.9), (UN, 1014).

De acuerdo con la información disponible en el año 2014, hay 59 países que tienen un 80 % de población urbana. Los países más urbanizados son: Bélgica con un (98 %) de población urbana, Japón (93%), Argentina (92%) y los Países Bajos (90 %). Como estimación para el 2050, se espera que 89 países superen el 80 % de población urbana.

Por el contrario en la misma fecha, hay 16 países que tienen niveles bajos de urbanización, por debajo del 20 %. Entre ellos, Burundi, Etiopía, Malawi, Níger, Sudán del Sur y Uganda en África y Nepal y Sri Lanka en Asia. Para el año 2050, se espera que todos estos países doblen el porcentaje de población urbana en relación con las que tenían en el 2014 (Fig.5.10) (UN, 2014 Revision).

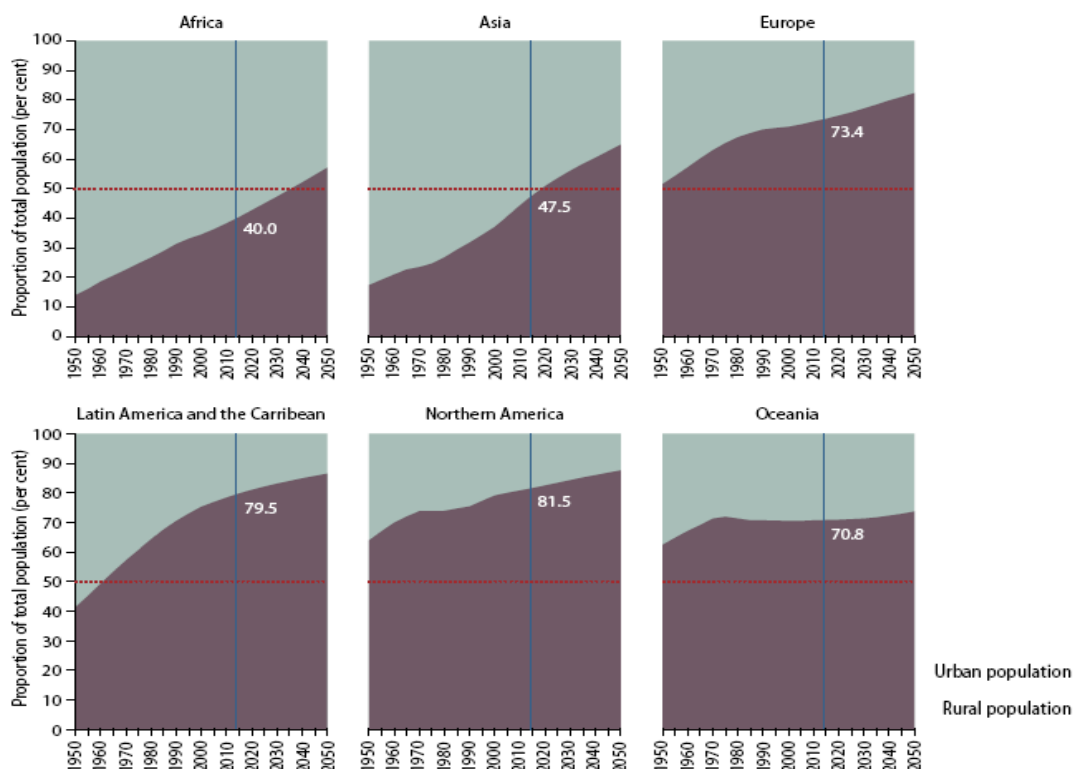


Fig. 5.9. Evolución de la proporción de población urbana/rural en las principales áreas del planeta, en intervalo 1950-2050. Fuente: (UN, 2014 Revision).

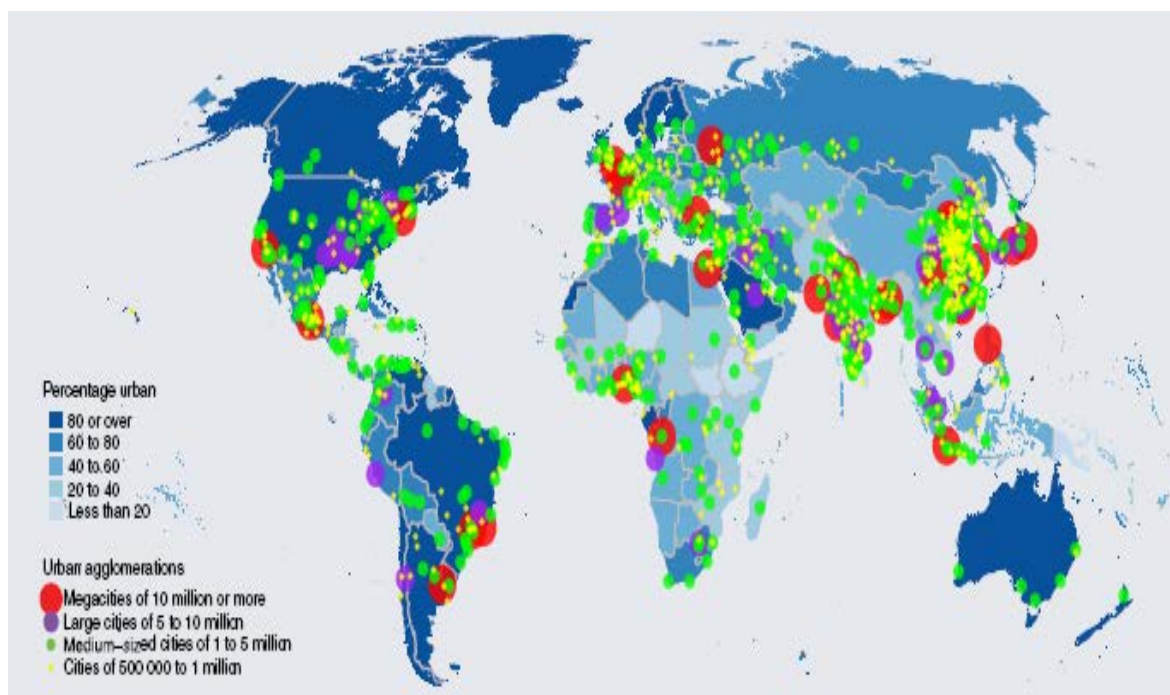


Fig. 5.10. Porcentaje de población y aglomeraciones urbanas con más de 500.000 de habitantes en el 2014. Fuente: (UN, 2014 Revision).

En abril de 2016, fue publicado por *Demographia World Urban Areas (Built-up Urban Areas or Urban Agglomerations)*, el inventario más fiable de población correspondiente a áreas urbanas.

Dicho informe se refiere a la población 1.022 áreas urbanas identificadas (aglomeraciones urbanas o áreas urbanizadas) en el mundo con 500.000 o más habitantes. La población total de estas áreas urbanas se estima en 2.120 millones, que representa aproximadamente el 53 por ciento de la población urbana mundial en 2016, según el censo de la Naciones Unidas (UN). También se proporcionan datos para 1.744 áreas urbanas de todos los tamaños, que comprenden una población de 2.270 millones de personas, que representa el 56 % de la población urbana mundial.

La población urbana total representa el 55,5% de la población mundial y la población rural (no urbana) el 45,5 %. En la Figura 5.11, puede verse la distribución de la población urbana y rural en el año 2016, (Demographia, DWUA, 2016).

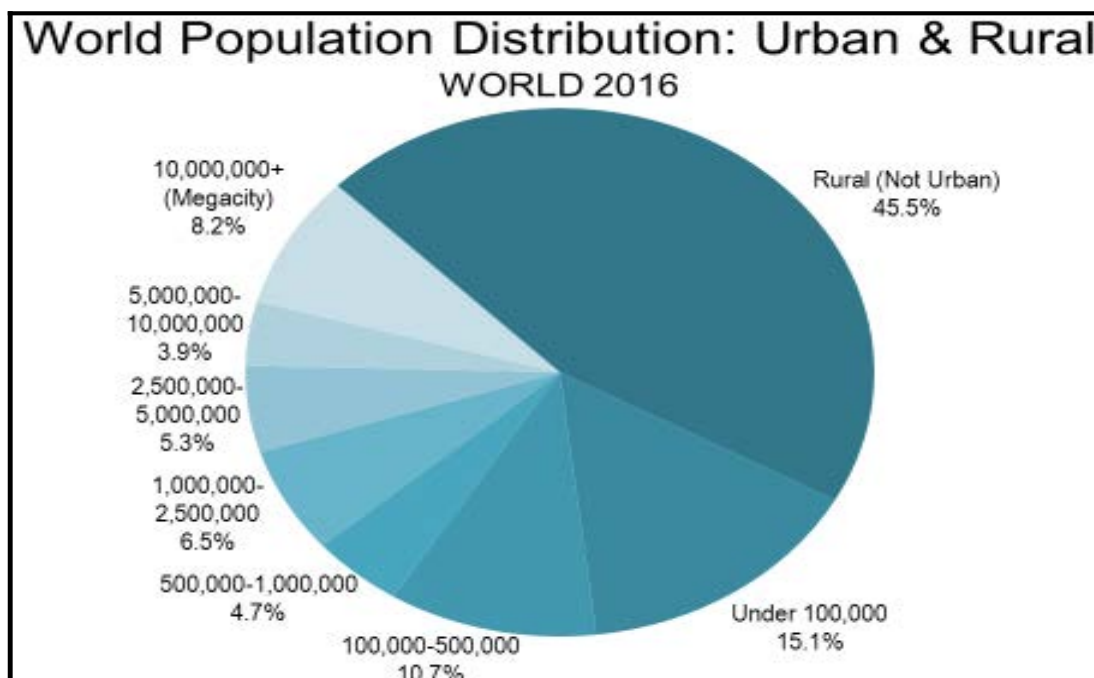


Fig.5.11. Distribución de la población mundial en áreas Urbana & Rural en 2016, (DWUA, 2016).

Aproximadamente la cuarta parte de la población mundial (23.9 por ciento) vive en áreas urbanas de 1.000.000 de habitantes o más. El 30 por ciento (30,6) vive en áreas urbanas con menos de un millón de habitantes. La distribución de la población urbana por continentes puede verse en la Figura 2.38, (Demographia, DWUA, 2016).

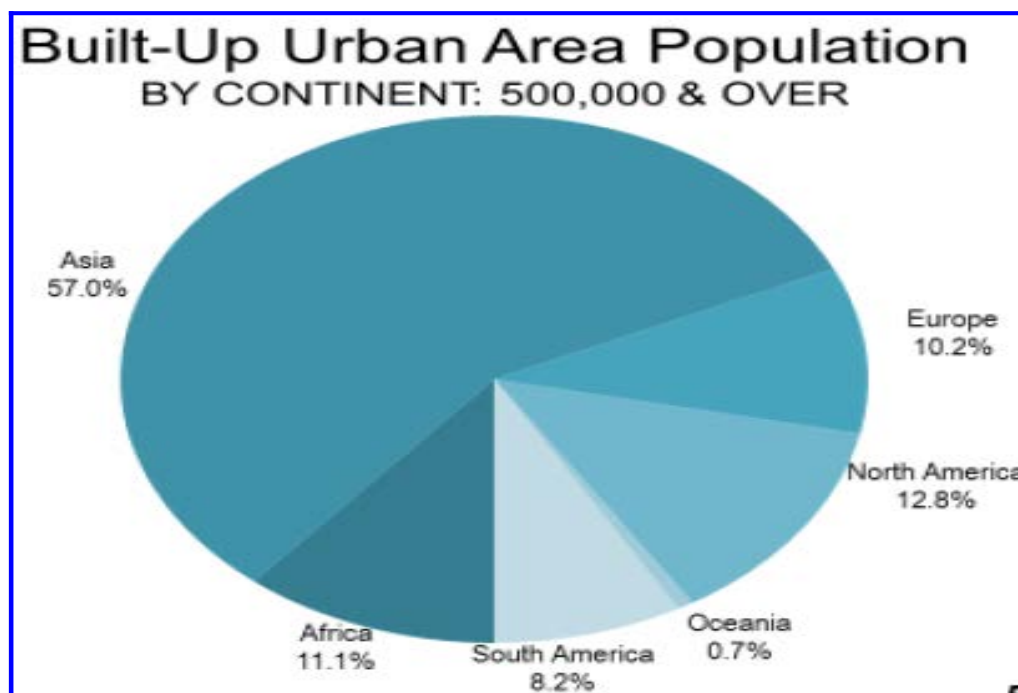


Fig.5.12. Distribución de la población urbana por grandes áreas geograficas, (DWUA, 2016).

Las áreas asiáticas representan el 57 por ciento de la población urbana mundial. Más de la mitad de la población (53 por ciento) de las grandes áreas urbanas (más de 500.000 habitantes) están en Asia. Hay 36 megaciudades en el mundo en áreas urbanas con más de 10 millones de habitantes. Asimismo hay un total de 79 áreas urbanas con 5.000.000 o más de habitantes.

5.3 Paso de la Ciudad tradicional, a las “mega” y “giga” ciudades

Como hemos comentado anteriormente, más de la mitad de la población mundial vive en ciudades y la tendencia sigue en aumento y aunque grandes zonas de África y Asia siguen siendo en su mayoría rurales, sus ciudades se encuentran entre las de mayor crecimiento en el mundo, (UN,1014).

Actualmente, van en aumento las zonas urbanas que superan los 10 millones de habitantes, son las llamadas “**megaciudades**”. En el futuro, una nueva categoría de aglomeración urbana puede surgir, serán las “**gigaciudades**” con más de **¡ 50 millones de habitantes!**. Esta situación inimaginable en este momento, puede convertirse en una realidad en un futuro no demasiado lejano en China. Según informes, el gobierno chino planea conectar varias ciudades en cinco aglomeraciones urbanas integradas, que en conjunto albergarían a 500 millones de habitantes en el 2020. De acuerdo con estas previsiones Shanghai podría tener más de 170 millones de habitantes en dicha fecha. Según las Naciones Unidas, las ciudades del mundo sólo cubren el 2% de la superficie terrestre mundial, pero representan el 70% de las emisiones de gases de efecto invernadero (Allianz Risk Pulse, 2015). Esta concentración extrema de personas, está causando problemas de todo tipo, particularmente en el área de desarrollo sostenible y plantea muchos desafíos, que será necesario resolver en muchos campos como por ejemplo el suministro de agua y saneamiento que estamos analizando.

En un reciente trabajo [Christopher A. Kennedy](#), (2015) junto con 22 colaboradores, de todo el mundo, publicaron un interesantísimo trabajo de investigación, sobre la situación de 27 megaciudades del mundo con poblaciones mayores a 10 millones de habitantes referidos a datos del año 2010, que representaban una población combinada de 460 millones en 2010, equivalente al 6,7% de la población mundial.

En dicho informe, cuantificaron los flujos y consumos relativos al agua, energía, electricidad, combustible, producción de residuos urbanos, así como el PIB, referidos todos ellos como porcentaje relativo de los datos globales de todo el planeta. Los resultados obtenidos son muy significativos, el conjunto de las megaciudades suponen el 3,0% del consumo mundial de agua, este porcentaje parece razonablemente coherente, porque una gran parte del suministro mundial de agua se utiliza en la agricultura, que es una actividad predominantemente rural. El consumo energético total supuso un 6,7% del consumo mundial de energía, que es aproximadamente el mismo que el porcentaje de la población mundial que vive en megaciudades. Los consumos electricidad y combustible fueron del orden 9% y 10% respectivamente. Su producto interno bruto (PIB) combinado fue mucho mayor en términos porcentuales, con un 14,6% del PIB mundial. Para ver las dimensiones de estas cifras, en el año 2010 el PIB mundial estimado, fue del orden de 62.220×10^9 millones de dólares (Bradford De Long, J., 24 May 1998)., y según las estadísticas actuales es de 65.644×10^9 (Statista, 2016). La producción total de residuos para las megaciudades se estimó en un 12,6% de la cantidad global, lo cual sugiere que la producción de residuos también puede presentar un comportamiento muy correlacionado con el PIB. Estos resultados pueden verse en la Figura 5.13.

Los flujos de recursos para muchas de las megaciudades crecieron más rápido que las tasas de crecimiento de la población. Seis de las megaciudades tuvieron aumentos en el consumo de electricidad del 100% durante el decenio 2001-2011, y en nueve de ellas, el consumo de electricidad creció tres veces más que la tasa de crecimiento de la población. El crecimiento en el uso de combustible en el transporte también fue tres veces el crecimiento de la población en 7 de 15 megaciudades. El análisis de regresión muestra que el crecimiento en el consumo de electricidad y en el uso de combustible para transporte, está significativamente correlacionado con el crecimiento del PIB. Los flujos totales de energía y de materiales varían considerablemente entre las megaciudades. Las tasas entre las megaciudades de menor y mayor consumo difieren en un factor de 28 para la energía per cápita, 23 para el agua per cápita, 19 para la producción de residuos per cápita, lo cual demuestra su elevada heterogeneidad.

Los desafíos de las megaciudades son enormes, así como sus dimensiones: en 1950, sólo había dos de estas aglomeraciones urbanas de al menos 10 millones de personas, Nueva York y Tokio. En 1990 había 10 “megaciudades” con más de 10 millones de habitantes (Fig.5.14), con un total de 153 millones de personas, el 7% del total mundial. En el año 2104 su número casi se ha triplicado a 28, y su población ha crecido hasta a 453 millones. En 2014 había 43 “grandes ciudades” con una población entre 5 y 10 millones de habitantes, con un total de 300 millones que representaban el 8% de la

población mundial.. Para el 2030 se espera que su número llegue a 63 con una población de 400 millones, alcanzando el 12% del total global

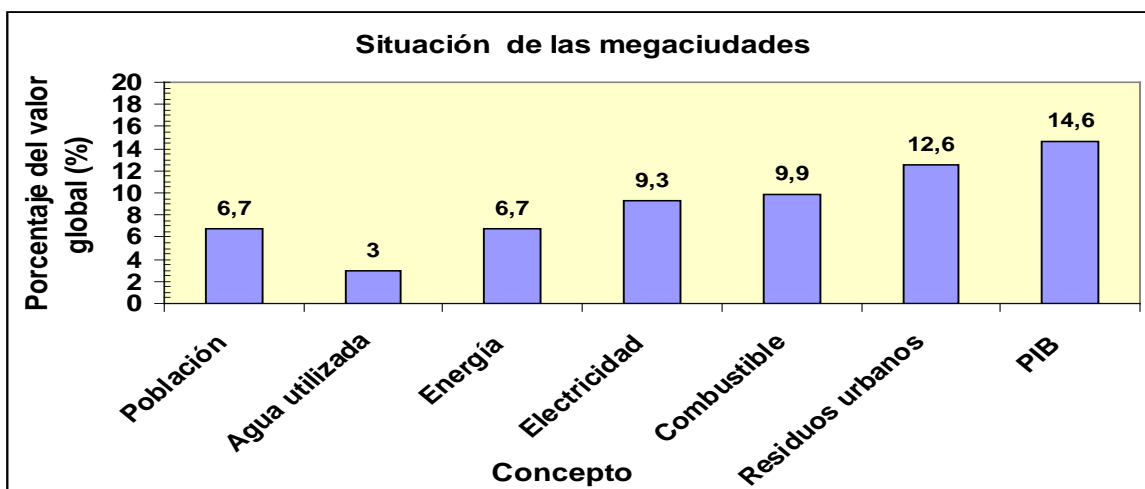


Fig.5.13. Situación de población y el PIB, así como el porcentaje de los flujos de energía y materia de las megaciudades, en relación con total global. (Elaboración propia a partir de C.A. Kennedy, 2015)

La proporción de la población urbana concentrada en megaciudades y ciudades con 5 a 10 millones de habitantes en 2014, varía ampliamente entre las principales áreas, desde el 0% en Oceanía hasta el 25% en América del Norte (Fig.5.15), (UN DESA, 2014: ST/ESA/SER.A/352).

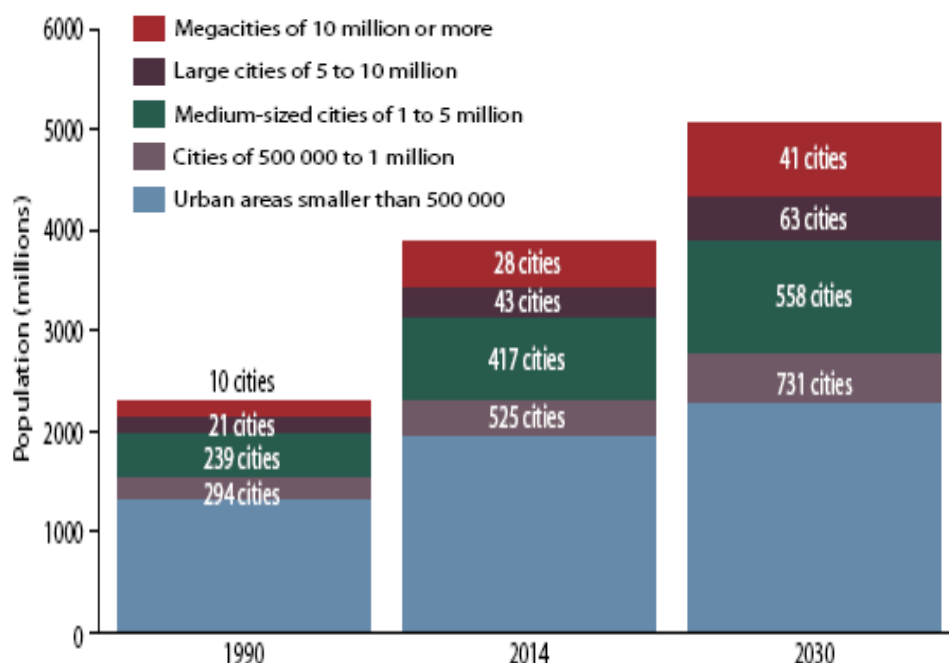


Fig.5.14. Evolución de la población urbana, en ciudades de diferente tamaño, en 1990 y 2014 y su proyección hasta el 2030. Fuente: UN DESA ,2014: (ST/ESA/SER.A/352).

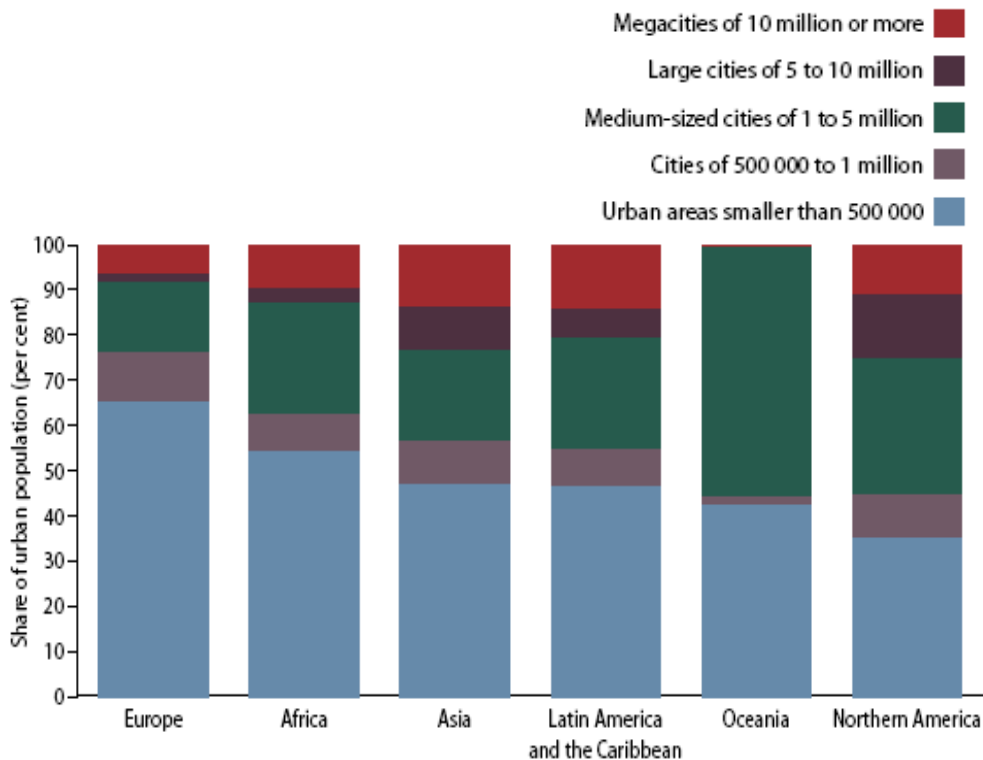


Fig.5.15. Situación de la población urbana, en las grandes áreas de nuestro planeta en el año 2104. Fuente: UN DESA ,2014: (ST/ESA/SER.A/352).

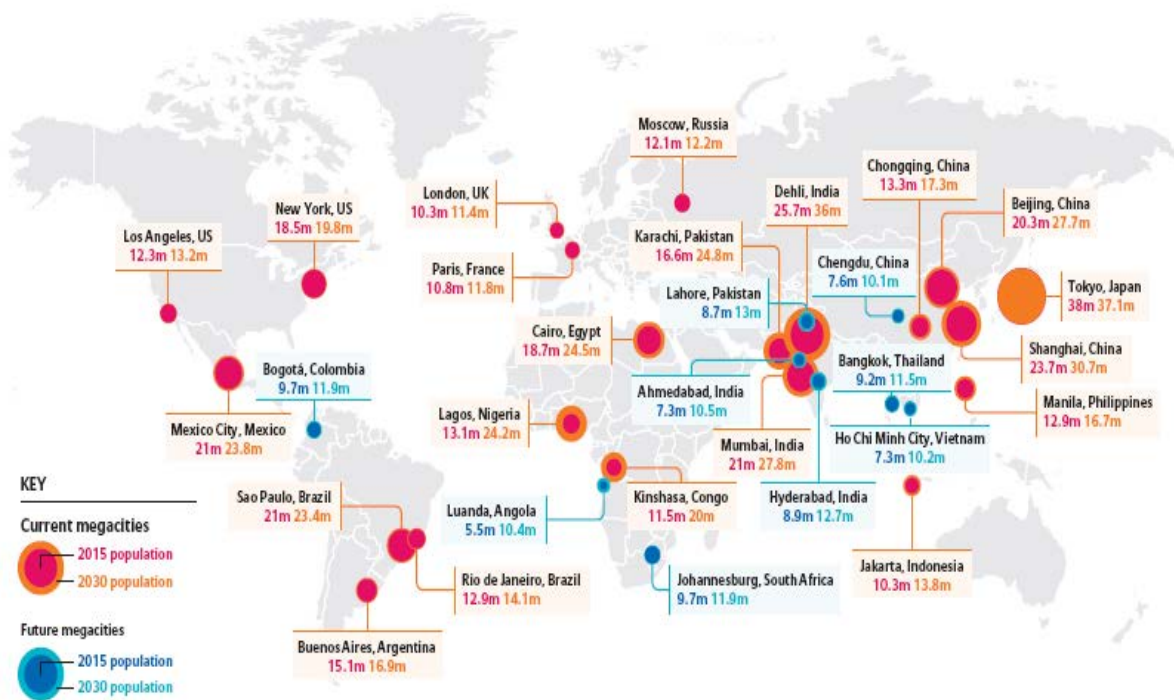


Fig.5.16. Evolución de las megaciudades seleccionadas actuales y futuras, del 2015 al 2030. Fuente: World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, citado en Allianz Risk Pulse, 2015.

En el año 2015, había 29 “megaciudades”, 16 de ellas en Asia y para el 2030, habrá 41. Más del 12% de los habitantes de las ciudades mundiales viven en las 29 megaciudades existentes en 2015. Tokio (38 millones), Delhi (25,7 millones) y Shanghai (23,7 millones) son las más grandes y se mantendrán en el ranking hasta el 2030, momento en el cual habrán surgido 12 nuevas megaciudades, 10 de ellas en Asia o África. Delhi, Dacca y Lagos habrán aumentado alrededor de 10 millones de habitantes. Llama la atención el caso de Lagos que pasará de 13 a 24 millones de habitantes. Un resumen de esta información puede verse en la Figura 5.16 y en la Tabla 5.4 .(Allianz Risk Pulse, 2015).

Las megaciudades se caracterizan por su tamaño y concentración de la actividad económica, pero sólo albergan a uno de cada ocho habitantes urbanos del mundo.

Tabla 5.4. Evolución de la población de las Megaciudades del Mundo en el período 2015-2030.

| Megacity | Country | 2015 population in millions | 2030 population in millions |
|-----------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Tokyo | Japan | 38.00 | 37.19 |
| Delhi | India | 25.70 | 36.06 |
| Shanghai | China | 23.74 | 30.75 |
| São Paulo | Brazil | 21.07 | 23.44 |
| Mumbai | India | 21.04 | 27.80 |
| Mexico City | Mexico | 21.00 | 23.86 |
| Beijing | China | 20.38 | 27.71 |
| Osaka | Japan | 20.24 | 19.98 |
| Cairo | Egypt | 18.77 | 24.50 |
| New York-Newark | US | 18.59 | 19.89 |
| Dhaka | Bangladesh | 17.60 | 27.37 |
| Karachi | Pakistan | 16.62 | 24.84 |
| Buenos Aires | Argentina | 15.18 | 16.96 |
| Kolkata | India | 14.86 | 19.09 |
| Istanbul | Turkey | 14.16 | 16.69 |
| Chongqing | China | 13.33 | 17.38 |
| Lagos | Nigeria | 13.12 | 24.24 |
| Manila | Philippines | 12.95 | 16.76 |
| Rio de Janeiro | Brazil | 12.90 | 14.17 |
| Guangzhou | China | 12.46 | 17.57 |
| Los Angeles | US | 12.31 | 13.26 |
| Moscow | Russia | 12.17 | 12.20 |
| Kinshasa | DRC | 11.59 | 20.00 |
| Tianjin | China | 11.21 | 14.66 |
| Paris | France | 10.84 | 11.80 |
| Shenzhen | China | 10.75 | 12.67 |
| Jakarta | Indonesia | 10.32 | 13.81 |
| London | UK | 10.31 | 11.46 |
| Bangalore | India | 10,09 | 14.76 |

Fuente: Tomado de Allianz Risk Pulse, 2015

5.4. El Agua: La agricultura, los alimentos y la productividad del agua

Son numerosos los organismos, fundaciones e institutos que han desarrollado una labor intensa de investigación, aportando múltiples publicaciones sobre el estado de arte del tema AGUA. La mayor base de datos y por lo tanto la fuente más citada sobre las estadísticas del agua a nivel mundial, es la información suministrada por la FAO AQUASTAT (<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/>).



<http://www.fao.org/nr/water/aquastat>

Además existen otras fuentes adicionales, algunas de las cuales se citan a continuación:

FAO (<http://www.fao.org/nr/water/>)



Organización de las Naciones Unidas
para la Alimentación y la Agricultura

<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/indexesp.stm>



WORLD
RESOURCES
INSTITUTE

<http://www.wri.org/>



<http://www.wri.org/resources/data-sets/aqueduct-global-maps-21-data>



UNEP United Nations Environment Programme (UNEP); <http://web.unep.org/>



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization

World Water Assessment Programme (WWAP)

<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/>



United Nations
Educational, Scientific and
Cultural Organization



World Water
Assessment
Programme



Organización
de las Naciones Unidas
para la Educación,
la Ciencia y la Cultura

Programa Mundial
de Evaluación de los
Recursos Hídricos

UN WATER

<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/about/>



<http://www.worldwatercouncil.org/es/>



http://www.who.int/water_sanitation_health/en/



<http://www.iwmi.cgiar.org/>



http://www.iwmi.cgiar.org/assessment/Publications/partner_publications.htm
www.iwmi.org/assessment



Stockholm Environment Institute; <https://www.sei-international.org/about-sei>

UNESCO-IHE
Institute for Water Education



<https://www.unesco-ihe.org/>



<http://data.worldbank.org/indicator>



<https://www.usgs.gov/>

Los riesgos comentados en los apartados anteriores están interconectados como se ilustra en las Figuras 5.17 (a) y (b), en las cuales se representa una sección del Mapa

de Interconexiones de Riesgos Mundiales 2016,(WEF, 2016). En ellas vemos como *el cambio climático* y los *riesgos del agua* están estrechamente relacionados con las preocupaciones de *seguridad alimentaria*.

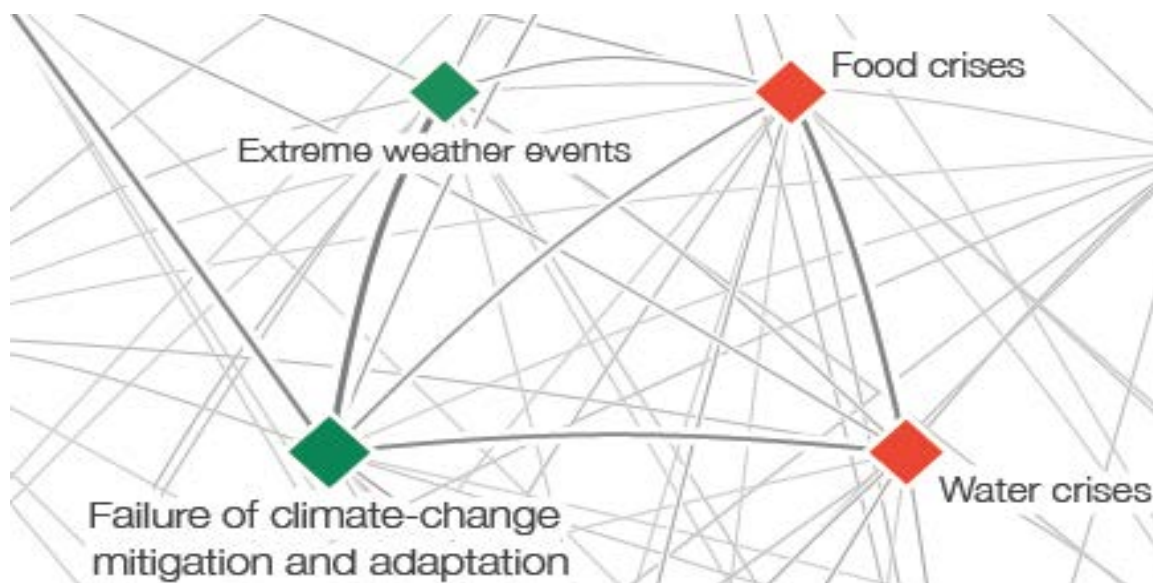


Fig.5.17 (a). Mapa Global de Interconexiones de Riesgos 2016. Fuente: Global Risks Perception Survey 2015, citado en : WEF 2016

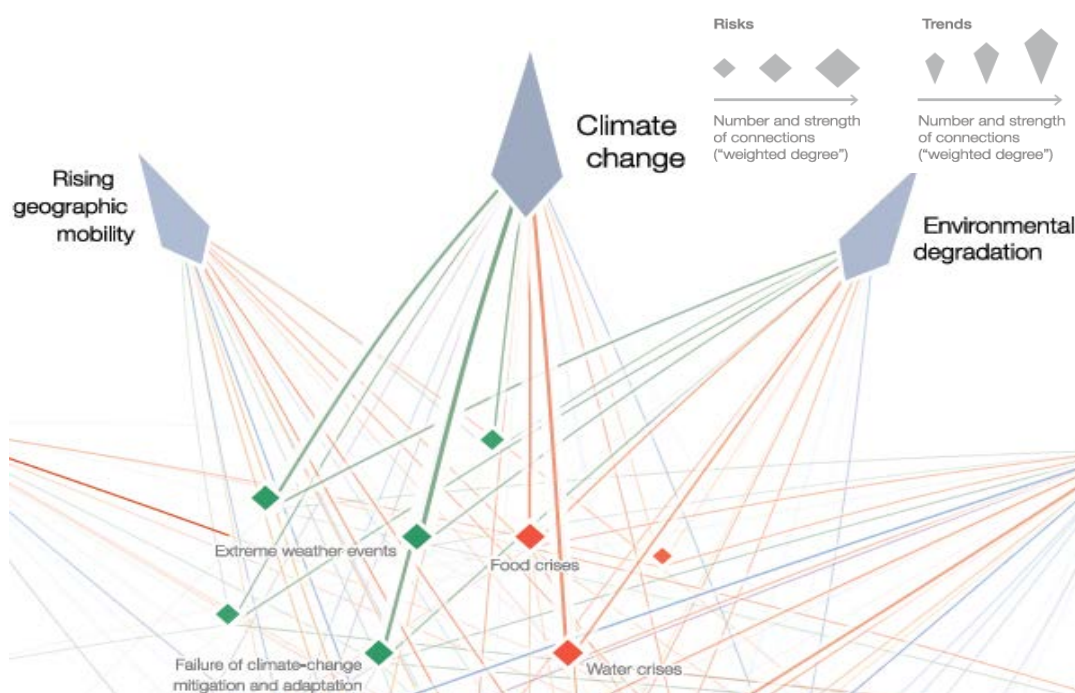


Fig.5.17 (b). Mapa Global de Interconexiones de Riesgos 2016. Fuente: Global Risks Perception Survey 2015, citado en WEF 2016.

Aproximadamente el 70% de las extracciones actuales de agua dulce, se utilizan para la agricultura, llegando a más del 90% en la mayoría de los países menos desarrollados del mundo, (Hoogeveen, en: WWAP , 2015).

Para el 2050, la agricultura tendrá que producir un 60% más de alimentos a nivel mundial y un 100% más en los países en desarrollo (Alexandratos and Bruinsma, 2012). El riesgo para la seguridad alimentaria es especialmente grande porque la agricultura se está esforzando en satisfacer una demanda en rápido crecimiento a partir de una base de recursos finitos.

Par una mejor comprensión de lo que sigue a continuación, es conveniente establecer a priori las tipología del agua: *verde* y *azul*; el ciclo del agua en los cultivos, así como las diferencias de consumo de agua dependiendo de los usos finales.

El agua denominada "*verde*" es *la humedad del suelo generada por las lluvias y está disponible para su absorción por las raíces de las plantas y a través del proceso de evapotranspiración productiva, es devuelta por las plantas a la atmósfera. Es el principal recurso hídrico para la agricultura de secano.* Esta representa una fracción del orden del 61-65% del agua de lluvia.

Por el contrario el "*agua azul*", *es la escorrentía de la lluvia almacenada en las presas, los ríos y lagos, las aguas subterráneas y los glaciares, que representa aproximadamente el 39-35% del agua de lluvia (43.000 km³), que fluye de nuevo hacia los océanos. Es el principal recurso hídrico para la agricultura de regadío.* Las extracciones de agua azul para el consumo humano (agrícola, industrial y municipal), representan alrededor del 9% (o 3.900 km³) de del total. De ellos, aproximadamente el 70% se utiliza para riego (2.730 km³), un 20 % se destina a la industria (780 km³) y el 10 % restante (390 km³) se utiliza en consumos domésticos. Como vemos, tan sólo una parte muy pequeña de este ciclo de agua sirve como agua potable (Fig.5.18); Fig.5.19 (a) y (b) (Instituto Internacional de Gestión del Agua, IWMI Aquastat, 2014)

Más del 80% de la evapotranspiración de los cultivos proviene directamente de las precipitaciones y cerca del 20% del agua de riego desviada de los ríos y las aguas subterráneas (Fig.5.20, IWMI-SWI-2006).

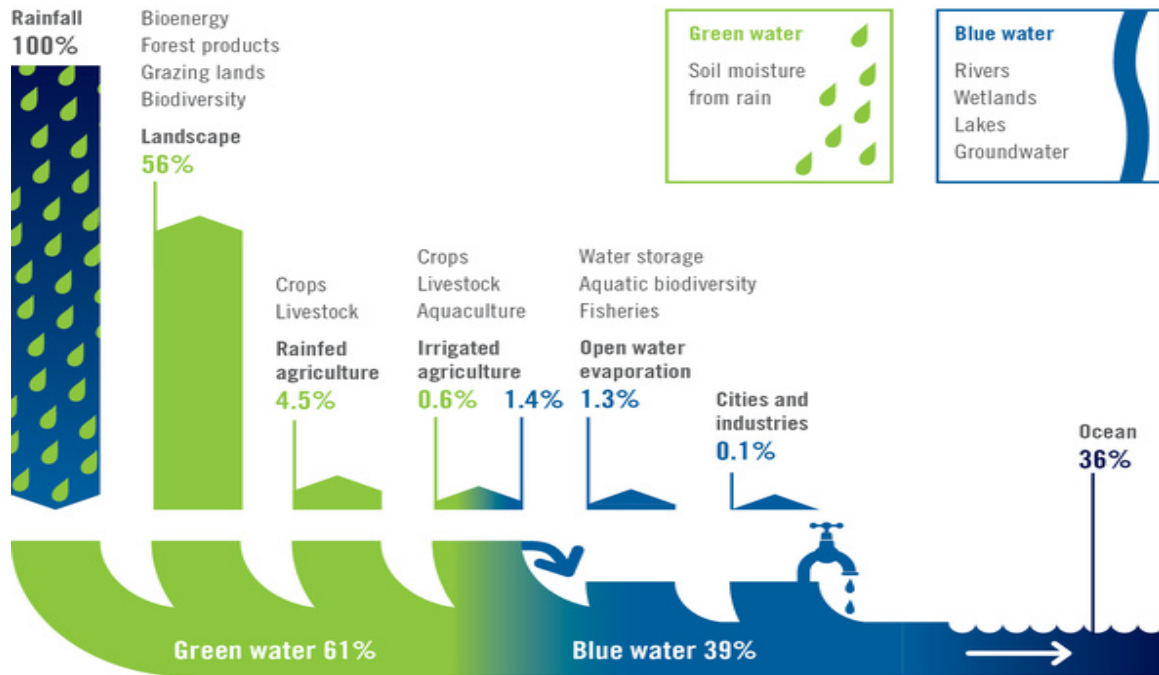
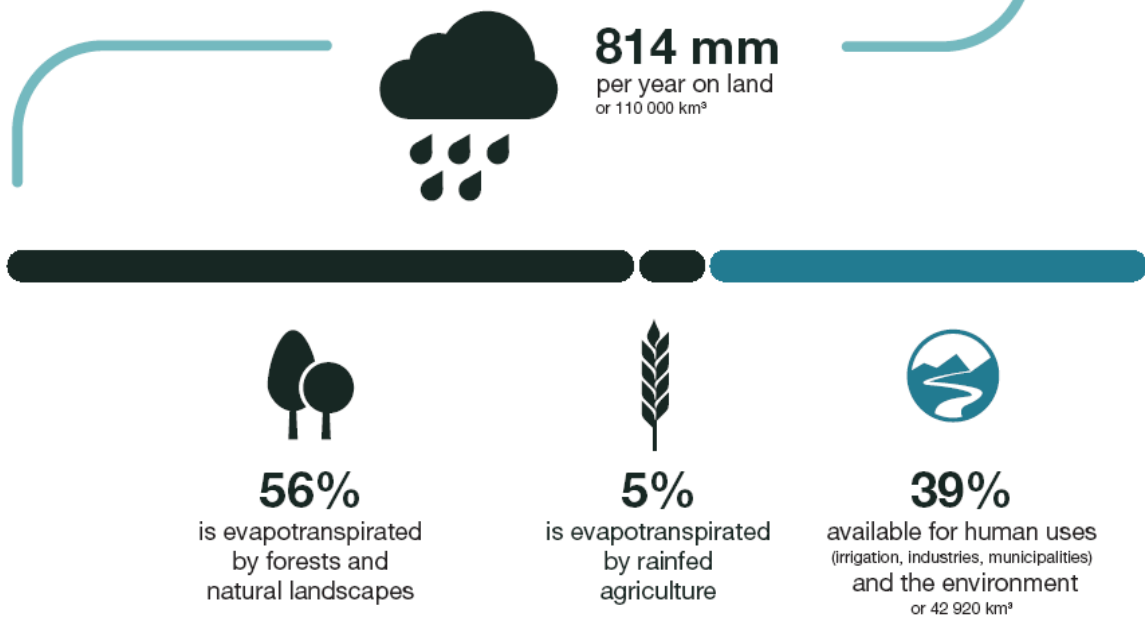


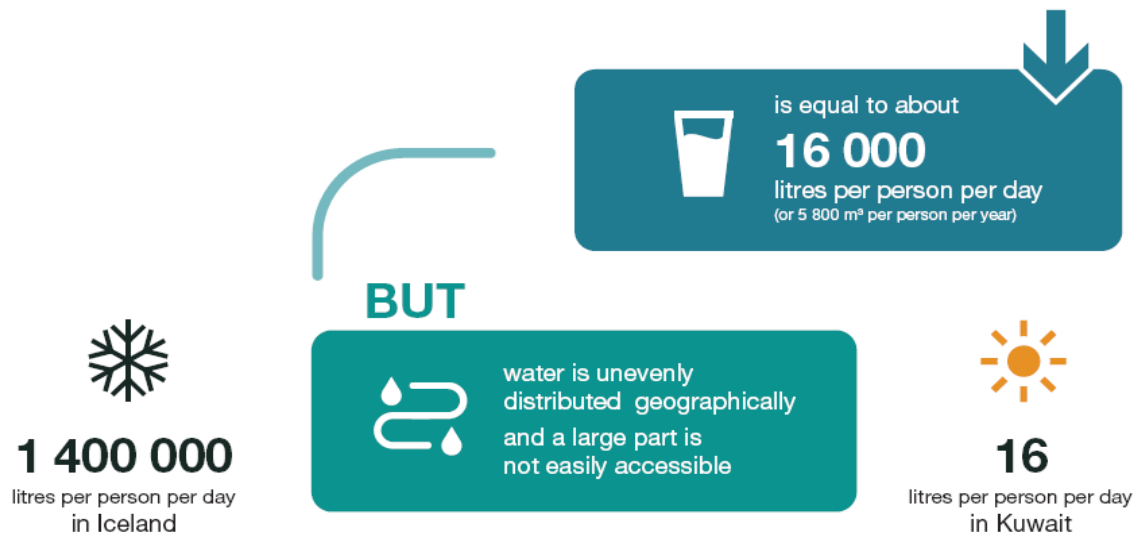
Fig.5.18. Distribución del agua “verde” y agua “azul”. Fuente IWMI-Aquastat (2014), en: <http://www.globalagriculture.org/>

(a)

WATER FROM THE CLOUDS



(b)



Non-conventional sources of water increase the water available for use

Desalinated water, treated wastewater, agricultural drainage water

Fig.5.19 (a) y(b). Destino final del agua de lluvia sobre el total del planeta. Fuente: FAO AQUASTAT (2014). http://www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Infographics_all_eng.pdf

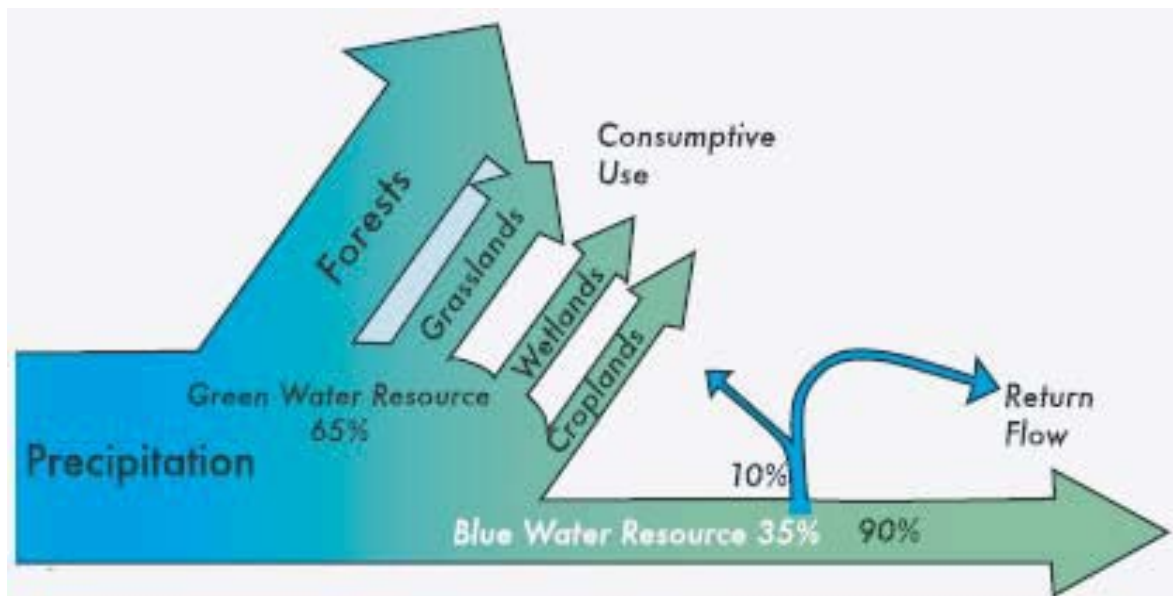


Fig.5.20. Destinos del agua verde y azul. Fuente: IWMI-SWI-2006.

Los consumos de agua azul, para la agricultura, la industria y el abastecimiento municipal presenta una tendencia creciente en el intervalo de 1900-2000 como puede verse en la Figura 5.21 (Shiklomanov, I., 2000) y IWMI (2006).

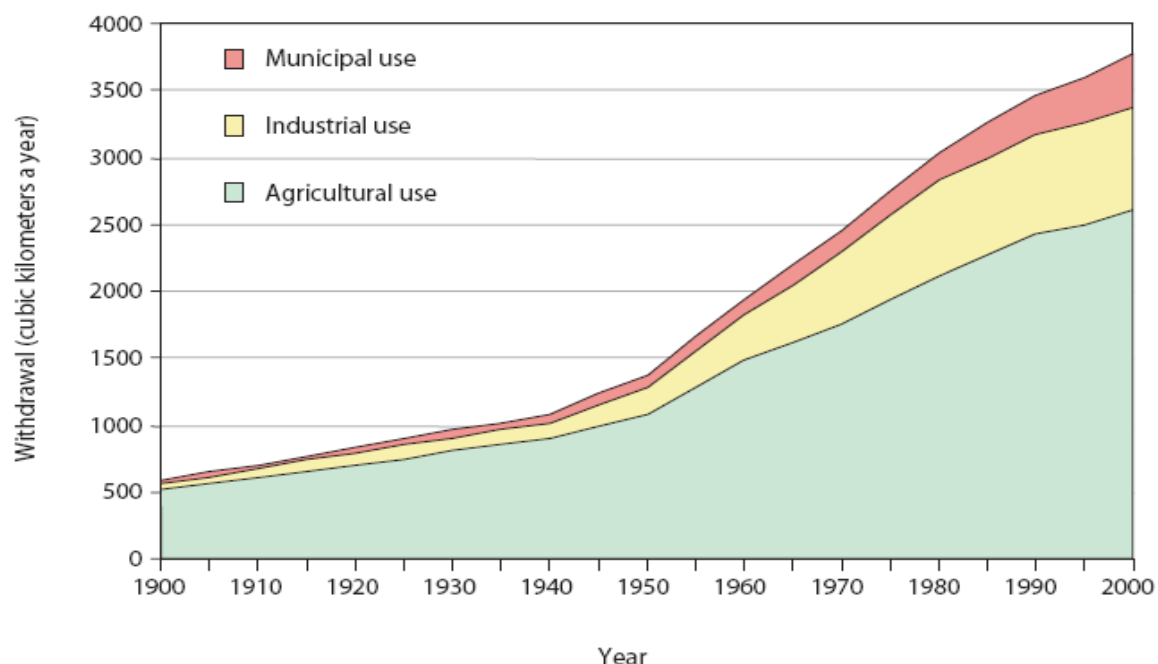


Fig. 5.21 Evolución de los consumos de agua azul en el último siglo en Km³/año. Fuente: Shiklomanov, I.A. 2000, citado en IWMI (2006).

Recientemente Mancosu et al. (2015), han publicado un detallado informe sobre la escasez de agua y los futuros desafíos en relación para la producción de alimentos. El agua utilizada por los cultivos se distribuye aproximadamente en el 80% de agua verde y un 20 % de agua azul. A nivel global, se necesitan al menos 7130 km³ de agua para satisfacer las pérdidas de evapotranspiración de los cultivos en la agricultura, considerando tanto el agua azul como la verde (excluyendo la irrigación y las pérdidas de riego, existiendo una considerable variación entre regiones).

El riego (agua azul) es muy importante en el norte de África, Oriente Medio, el Cercano Oriente y el sur de Asia, donde más del 75% de los alimentos se producen mediante riego y la evapotranspiración de los cultivos es aproximadamente la mitad del total (Fig. 5.22), gráficos circulares) IWMI (2007). En estas regiones, junto con la zona mediterránea, Estados Unidos, México, el Nordeste de Brasil y la costa occidental de América del Sur y Australia, se prevé un aumento de la demanda de agua de riego, debido al cambio climático .

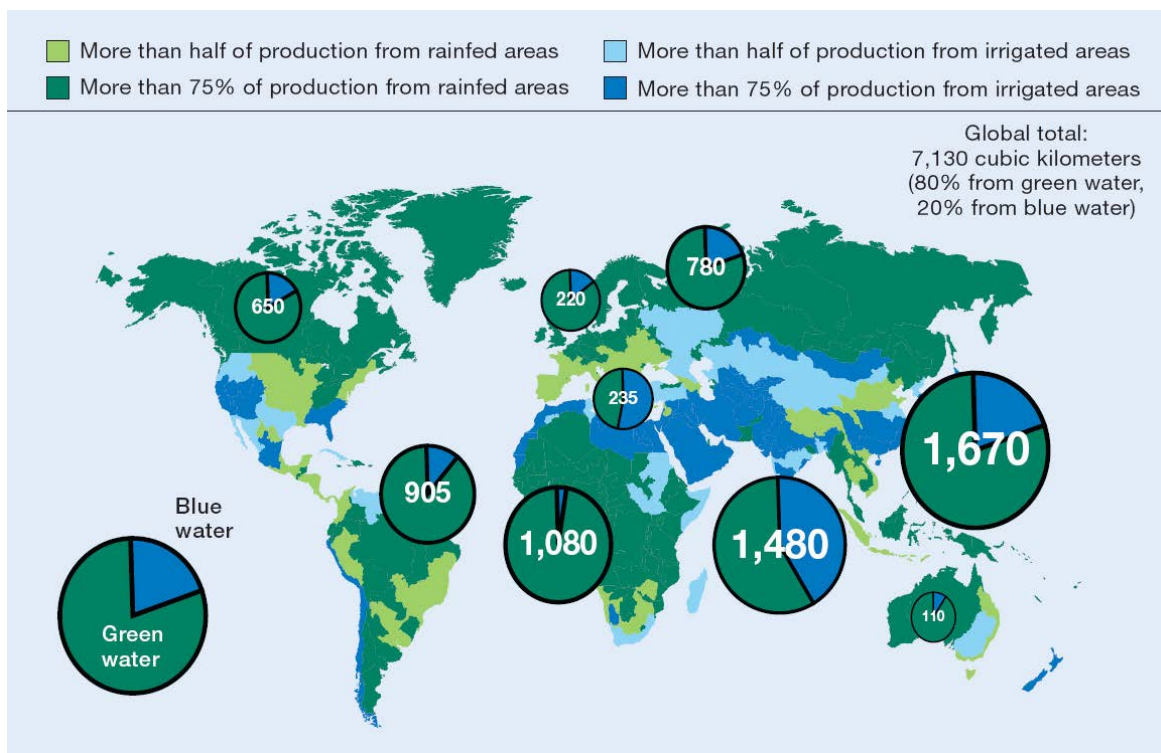


Fig. 5.22. Evapotranspiración de lluvia de los cultivos destinados a la alimentación e irrigación (km³) así como (%) de producción por región. Fuente: IWMI (2007).

Nota: la producción se refiere al valor bruto de la producción. Los gráficos circulares muestran la evapotranspiración total del agua de los cultivos en kilómetros cúbicos por región.

La agricultura es, con mucho, el mayor consumidor de agua dulce (*agua azul*) disponible en la Tierra. La agricultura utiliza aproximadamente el 70 por ciento de todo el agua extraída de los ríos, lagos y acuíferos, y del 80 al 90 por ciento de esa agua se consume y no se recupera Foley et al. (2005).

En la distribución de las tierras agrícolas a nivel mundial, más del 80% son de secano, por lo que tan solo consumen agua verde y las tierras de regadío que usan agua azul, si bien representan aproximadamente algo menos del 20%, producen cerca de la mitad de la oferta total de alimentos del mundo. Esto se debe a que los rendimientos de los cultivos de regadío son en promedio 2-3 veces mayores que los de secano. Los valores más bajos de extracciones anuales de agua dulce en la agricultura, se observan en el norte de Europa, entre 0% y 30% del total de extracciones de agua. En Asia, África, Centro y Sudamérica, los porcentajes relativos de extracción de agua oscilan entre el 50% y el 100%. (Fig. 5.23), (Mancosu et al. 2015).

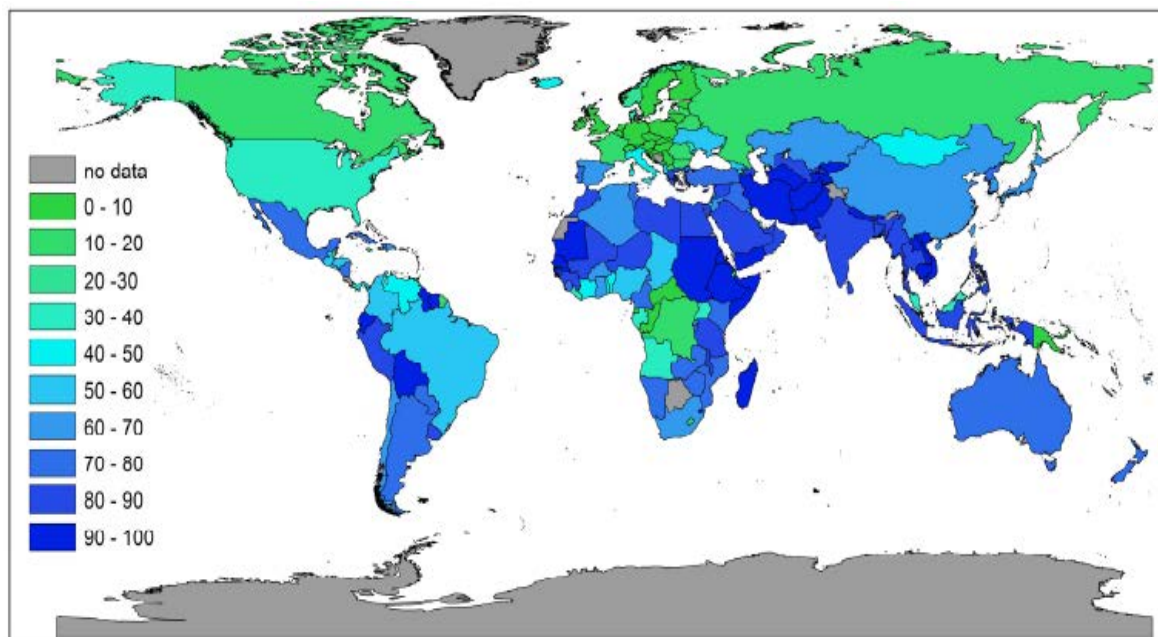


Fig.5.23. Distribución por áreas geográficas del porcentaje anual (%) de agua dulce utilizada en la agricultura, en relación con el total del agua disponible en 2012. Fuente : Grupo del Banco Mundial (WB, 2014), citado en Mancosu et al. (2015).

Los consumos van aumentando desde Europa hasta el sur de Asia y en los últimos 50 años se han triplicado. En 2050, se estima que la demanda mundial de agua destinada a la agricultura aumentará en un 19% adicional debido a las necesidades de regadío. Aproximadamente el 40% de los alimentos del mundo se cultiva actualmente en zonas irrigadas artificialmente, especialmente en las regiones densamente pobladas del sudeste asiático (<http://www.globalagriculture.org/>)(2015) (Fig.5.24).

La demanda mundial de alimentos, y por lo tanto el consumo de agua para uso agrícola, seguirá aumentando durante las próximas décadas, aunque la tasa de crecimiento de la población esté disminuyendo. Con la creciente población, el aumento de los ingresos y los cambios en las dietas, la demanda de alimentos podría crecer un 70% -90% en 2050. Sin mejoras en la eficiencia del uso agrícola del agua, el consumo de agua para los cultivos tendría que crecer en el mismo orden de magnitud. Además con el esperado crecimiento del nivel de vida, la demanda de alimentos del grupo de las proteínas incluidos los cereales aumentará, creando problemas adicionales de falta de recursos hídricos (Rockström and Kemp-Benedict et al 2007).

Con las tasas de crecimiento actuales de las demandas agrícolas, los recursos de agua dulce del mundo son insostenibles. El uso ineficiente del agua para la producción de cultivos agota los acuíferos, reduce los caudales de los ríos, degrada los hábitats de vida silvestre y ha causado la salinización del 20% del área de riego mundial (FAO, 2011).

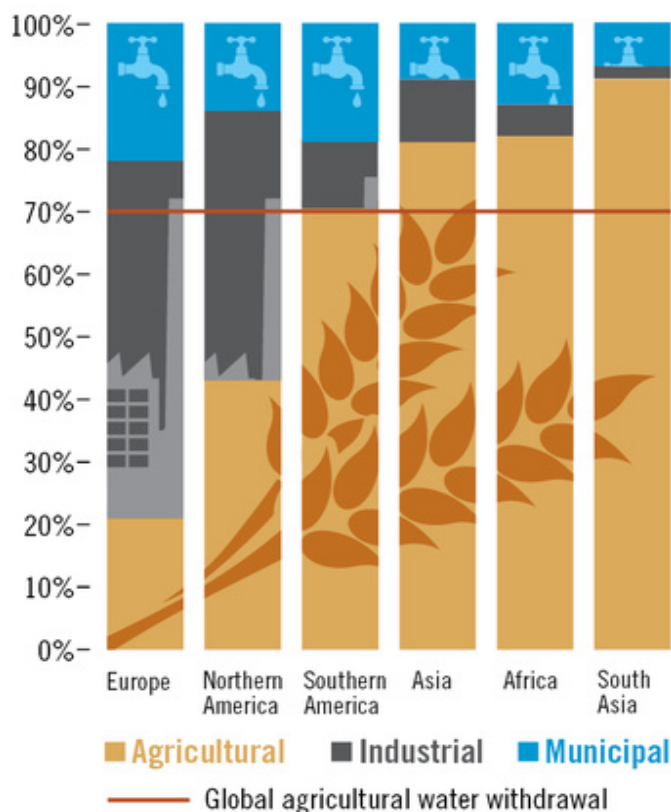


Fig.5.24. Porcentajes de agua utilizada para fines agrícolas, industriales y servicios municipales. Fuente: FAO AQUASTAT (2014). Fuente: AQUASTAT, FAO's global water information system, 2014. en <http://www.globalagriculture.org/>

La superficie de tierra dedicada a la producción de alimentos representa el 37% de la superficie terrestre (excluida la Antártida) de un total de 13.300 millones de Ha (100%) (Fig. 2.78). Además la agricultura continúa expandiéndose y es el motor dominante de la deforestación tropical, así como responsable de muchos impactos asociados a la biodiversidad (WRI, 2013).

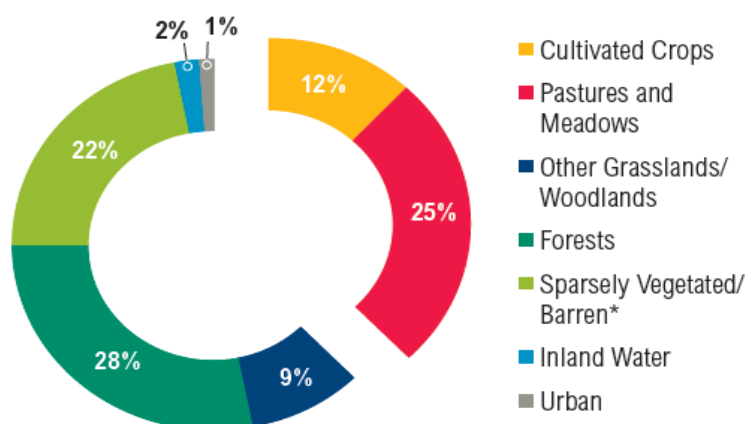


Fig.5.25. Distribución de los usos de la superficie de la tierra. (*) Hielo permanente, desierto etc. Fuente: FAO. 2011. The State of the World's Land and Water Resources for Food and Agriculture. Rome: FAO, citado en WRI (2013).

Estudios recientes indican que los efectos del cambio climático tales como temperaturas más altas, las inundaciones, las olas de calor prolongadas, así como los patrones de precipitación cambiantes, tendrán consecuencias adversas importantes para los rendimientos de los cultivos globales. La Figura 5.26 se muestra una proyección a escala global de los efectos del incremento de la temperatura media de 3°C.

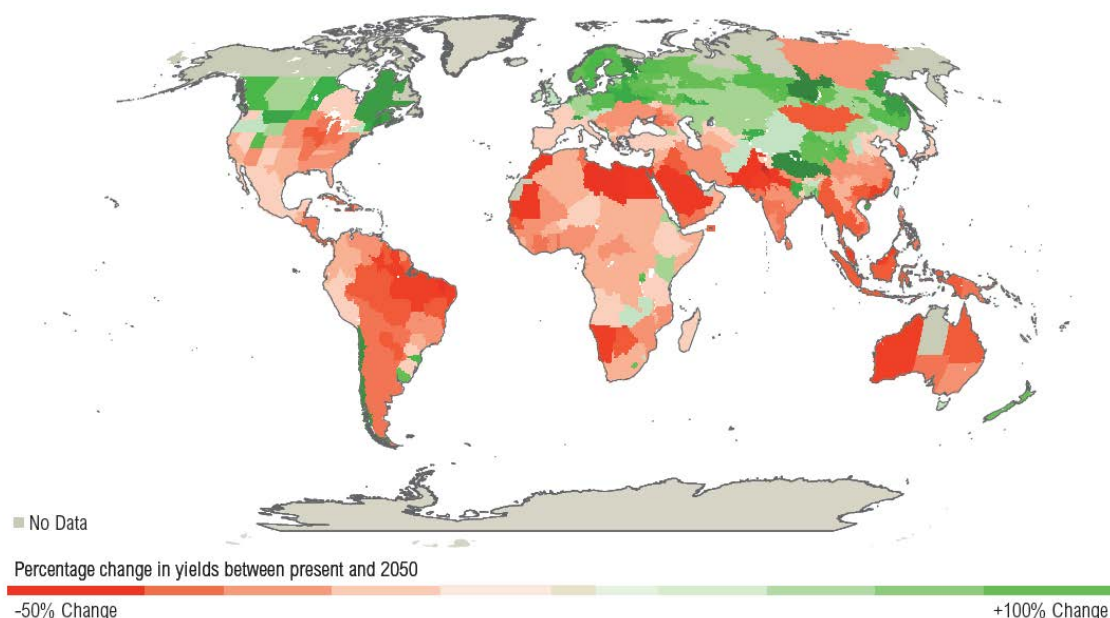


Fig.5.26. Variación global de los rendimientos, en el intervalo 2010-2050, como consecuencia del incremento de la temperatura global . Fuente: World Bank. 2010. World Development Report 2010. Washington, DC: World Bank., citado en WRI (2013).

Como los recursos de agua son finitos, para poder satisfacer las demandas actuales y futuras, es necesario poner un gran énfasis en su gestión. Muchas de las posibles soluciones van encaminadas a la reducción de las conocidas *pérdidas de agua en los cultivos*. Siendo importante este aspecto, no debemos olvidarnos de otros aún más trascendentes, como son el aumento de la *productividad agrícola*, así como la mejor gestión del manejo de la tierra con buenas *prácticas agrícolas*. El uso de especies de alta producción, así como la biotecnología pueden ayudar a incrementar la productividad, reduciendo sensiblemente las pérdidas de biomasa no productiva y por consiguiente el consumo de agua, (2030 WRG, 2013). En este contexto, es pues fundamental evaluar correctamente la *productividad del agua* utilizada en la producción de alimentos, con el objetivo final de mejorar la gestión de este recurso.

Cuando se analiza el término de la *productividad del agua*, deben tenerse en cuenta varios factores tales como la producción agrícola (kilogramos de grano por unidad de

agua agotada por un cultivo en un campo), así como el incremento del beneficio por unidad de agua utilizada en el sector agrícola. Debido a estos factores, la productividad del agua difiere en cada contexto, por lo que es importante tenerlos en cuenta a la hora de hacer estudios comparativos, siendo el objetivo final, producir más alimentos utilizando una menor cantidad de agua. En la Tabla 5.5, se recoge la productividad del agua para diferentes cultivos (Descheemaeker et al. (2013) y en la Tabla 5.6, se indican las productividades del agua en términos biológicos, económicos y nutricionales para una serie de alimentos (Molden et al., 2007a, b).

Tabla 5.5. Índices globales de productividad del agua para diferentes tipos de cultivos. Adaptada de la obra de Descheemaeker K et al. (2013)

| Tipo de Cultivo | Productividad del agua suministrada (kg / m ³) |
|---------------------------------------|--|
| Granos de cereales | 0,35-1,10 |
| Forrajes de cereales | 0.33-2.16 |
| Cultivos alimentarios (biomasa total) | 1.20-4.02 |
| Alfalfa de regadío | 0,80-2,30 |
| Pastos | 0,34-2,25 |
| Pastizales semiáridos | 0,15-0,60 |

Tabla 5.6. Productividad del agua para diferentes alimentos. Molden et al., 2007a, b)

| Product | Water productivity | | | |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | Kilograms per cubic meter | Dollars per cubic meter | Protein grams per cubic meter | Calories per cubic meter |
| <i>Cereal</i> | | | | |
| Wheat (\$0.2 per kilogram) | 0.2–1.2 | 0.04–0.30 | 50–150 | 660–4,000 |
| Rice (\$0.31 per kilogram) | 0.15–1.6 | 0.05–0.18 | 12–50 | 500–2,000 |
| Maize (\$0.11 per kilogram) | 0.30–2.00 | 0.03–0.22 | 30–200 | 1,000–7,000 |
| <i>Legumes</i> | | | | |
| Lentils (\$0.3 per kilogram) | 0.3–1.0 | 0.09–0.30 | 90–150 | 1,060–3,500 |
| Fava beans (\$0.3 per kilogram) | 0.3–0.8 | 0.09–0.24 | 100–150 | 1,260–3,360 |
| Groundnut (\$0.8 per kilogram) | 0.1–0.4 | 0.08–0.32 | 30–120 | 800–3,200 |
| <i>Vegetables</i> | | | | |
| Potatoes (\$0.1 per kilogram) | 3–7 | 0.3–0.7 | 50–120 | 3,000–7,000 |
| Tomatoes (\$0.15 per kilogram) | 5–20 | 0.75–3.0 | 50–200 | 1,000–4,000 |
| Onions (\$0.1 per kilogram) | 3–10 | 0.3–1.0 | 20–67 | 1,200–4,000 |
| <i>Fruits</i> | | | | |
| Apples (\$0.8 per kilogram) | 1.0–5.0 | 0.8–4.0 | Negligible | 520–2,600 |
| Olives (\$1.0 per kilogram) | 1.0–3.0 | 1.0–3.0 | 10–30 | 1,150–3,450 |
| Dates (\$2.0 per kilogram) | 0.4–0.8 | 0.8–1.6 | 8–16 | 1,120–2,240 |
| <i>Others</i> | | | | |
| Beef (\$3.0 per kilogram) | 0.03–0.1 | 0.09–0.3 | 10–30 | 60–210 |
| Fish (aquaculture ^a) | 0.05–1.0 | 0.07–1.35 | 17–340 | 85–1,750 |

* Lo indicado como Calories, equivale a Kcal.

La cantidad de agua que supuestamente utilizamos teóricamente, con el objeto de producir los alimentos ingeridos durante la comida, depende de la naturaleza de dieta

seguida, así como de la productividad del sistema de producción agrícola. Teniendo en cuenta los criterios anteriores, se ha estimado que las necesidades de agua para satisfacer una dieta estándar (2000-3000 Kcal/persona*día) oscilan entre 2.000-5.000 L/día (Renault and Wallender 2000).

Se puede estimar por lo tanto un valor medio de **3.000 L / persona*día**. Como regla general podemos considerar pues que **“por cada Kilocaloría de energía que nos aporta el alimento que ingerimos, la cantidad de agua necesaria para su producción es de 1 Litro (1-Litro / 1-Kcal)”**. Esta cantidad varía con los tipos de nutrientes integrantes de la dieta. Por ejemplo, si aquella es rica en grasas y proteínas requerirá más agua que una dieta vegetariana, donde la productividad del agua es bastante baja,

En la Tabla 5.7, se recoge una estimación del consumo diario de agua de los componentes integrantes de una dieta primaria en tres países: Etiopía, Tailandia, e Italia. En la primera columna se indican los parámetros considerados: Kilocalorías / persona / día; Uso de agua (litros / kilogramo); Uso diario per cápita (litros) y Porcentaje de la dieta (% de la ingesta calórica total). Del análisis de los datos anteriores, vemos la gran diferencia que existe entre países desarrollados (Italia) y los otros en vías de desarrollo. Por otra parte también tenemos que considerar otros factores tales como el acceso al agua y fertilidad del suelo, que limitan la productividad del agua del cultivo por unidad de evapotranspiración, como ocurre en el caso de Etiopía. Las diferencias todavía se hacen más patentes si consideramos los alimentos más energéticos como las grasas de origen vegetal, los cereales, y los productos de origen animal. El agua utilizada para satisfacer las necesidades de la dieta para ese grupo de alimentos en términos relativos para los países Italia: Tailandia: Etiopia son:

Grasas de origen vegetal: 1 : 2,2 : 10,4

Cereales: 1 : 3,7 : 1,7

Productos de origen animal: 1 : 1,7 : 15,8

Para un estudio más detallado de los aspectos relacionados con el agua en la agricultura en sus distintas vertientes, puede consultarse la magnífica colección: *“Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture*, que consta de 10 volúmenes, editada por CAB International (CABI), Wallingford, UK; International Water Management Institute (IWMI), Colombo, Sri Lanka y United Nations Environment Program (UNEP), publicada entre los 2006 y 2013”.

Se debe aumentar la productividad del agua de los cultivos, los productos de origen animal y marino, incluyendo en los análisis otros sectores, como la ganadería, la pesca, la acuicultura así como el funcionamiento de los bosques,(Fraiture and Wichelns, 2010).

Como resumen podemos afirmar que la capacidad de un país para producir alimentos, está directamente relacionada con su disponibilidad en recursos hídricos renovables.

Tabla 5.7. Relación de alguno de los componentes de la dieta con las necesidades de agua (*)

| Product | Description | Ethiopia | Thailand | Italy |
|------------------------------|---|----------|----------|-------|
| Cereals ^a | Calories per person per day | 1,253 | 1,180 | 1,166 |
| | Water use (liters per kilogram) | 1,576 | 3,523 | 949 |
| | Daily per capita use (liters) | 573 | 1,141 | 428 |
| | Share of diet (% of total calorie intake) | 68 | 50 | 32 |
| Starchy roots ^b | Calories per person per day | 229 | 47 | 72 |
| | Water use (liters per kilogram) | 375 | 279 | 152 |
| | Daily per capita use (liters) | 57 | 12 | 1 |
| | Share of diet (% of total calorie intake) | 12 | 2 | 2 |
| Vegetable oil | Calories per person per day | 31 | 151 | 652 |
| | Water use (liters per kilogram) | 17,842 | 3,764 | 1,719 |
| | Daily per capita use (liters) | 27 | 305 | 683 |
| | Share of diet (% of total calorie intake) | 2 | 6 | 17 |
| Vegetables | Calories per person per day | 10 | 36 | 93 |
| | Water use (liters per kilogram) | 418 | 264 | 108 |
| | Daily per capita use (liters) | 13 | 30 | 44 |
| | Share of diet (% of total calorie intake) | 1 | 1 | 3 |
| Fruits ^c | Calories per person per day | 13 | 108 | 172 |
| | Water use (liters per kilogram) | 507 | 851 | 440 |
| | Daily per capita use (liters) | 10 | 144 | 239 |
| | Share of diet (% of total calorie intake) | 2 | 5 | 5 |
| Animal products ^d | Calories per person per day | 102 | 295 | 950 |
| | Water use from grazing land (liters per kilogram) | 23,289 | 2,486 | 1,474 |
| | Daily per capita use (liters) | 2,238 | 605 | 1,611 |
| | Share of diet (% of total calorie intake) | 6 | 12 | 26 |
| Other ^e | Calories per person per day | 200 | 566 | 498 |
| | Daily per capita water use (liters) | 225 | 718 | 230 |
| | Share of diet (% of total calorie intake) | 11 | 24 | 14 |
| Total | Total calories supplied per person per day | 1,838 | 2,383 | 3,603 |
| | Total daily water consumption (liters) | 3,143 | 2,955 | 3,236 |

(*) Fuente: (*) Molden et al. 2007

Nota: Los valores se basan en los promedios nacionales e incluyen las pérdidas del comercio al consumidor, por lo que no reflejan lo que realmente se ingiere.

Los valores para la parte de la dieta pueden no sumar al 100% debido al redondeo.

^a La cosecha de cereales predominante es *Eragrostis abyssinica (tef)* en Etiopía, arroz en Tailandia y trigo en Italia. El "tef" es el principal ingrediente de la "inyera", el pan tradicional de Etiopía.

^b La raíz de almidón predominante es la yuca en Tailandia, varios en Etiopía, y patatas en Italia.

^c Las frutas predominantes son los plátanos en Etiopía y Tailandia y los cítricos en Italia.

^d Los productos animales predominantes son la carne y la leche en Etiopía, el cerdo y el pescado Tailandia, y la leche y el cerdo en Italia.

^e Otros incluyen azúcar, cultivos oleaginosos, alcohol, especias y legumbres.

5.5. Crecimiento de la empresarial

La actividad empresarial que va desde la industrialización hasta servicios tales como el turismo y las actividades de ocio continúa expandiéndose rápidamente. Esta expansión requiere un aumento de los servicios de agua, tanto en el suministro como en el saneamiento, lo que puede llevar a una mayor presión sobre los recursos hídricos y los ecosistemas naturales. En las últimas décadas, es indudable que se han realizado avances importantes en el abastecimiento de agua (ver Capítulo 2), aún hoy más del 80% de las aguas residuales en todo el mundo (y 90% o más en los países en desarrollo) no son recogidas y tratadas de forma adecuada, siendo los asentamientos urbanos la principal fuente de contaminación. También los efluentes industriales están causando contaminación tanto en las aguas superficiales como en los acuíferos lo cual representa un amenaza potencial para la salud de las personas.. Los recursos hídricos pueden ser contaminados de forma directa mediante los emisarios de aguas residuales de origen industrial o urbano, o también de forma indirecta, cuando los contaminantes entran en contacto con las fuentes de suministro de agua a través del suelo, o la atmósfera mediante el agua de lluvia (Vijayaraghavan and Yun 2008).

Así por ejemplo la *contaminación derivada de los metales pesados (objeto de esta Tesis Doctoral)* es un problema medioambiental de máxima importancia. Debido a su alta solubilidad en los ambientes acuáticos, los metales pesados pueden ser absorbidos por los organismos vivos. Una vez que entran en la cadena alimentaria, pueden acumularse en el cuerpo humano grandes concentraciones de metales pesados. Si los metales se ingieren más allá de la concentración permitida, pueden causar trastornos graves de salud. Por lo tanto, es necesario tratar las aguas residuales contaminadas con metales antes de su descarga al medio ambiente (Kurniawan and Gilbert, 2006; Barakat 2011).

Las pequeñas industrias, como el teñido de textiles, las curtidorías o los agro-procesadores, pueden liberar contaminantes tóxicos en las aguas locales (WWAP, 2012).

Como es bien sabido, las actividades empresariales son muy dependientes del suministro de agua y corren riesgos importantes si se deteriora este recurso. En muchos casos la escasez de agua puede amenazar las operaciones o cadenas de suministro en las empresas. Por los motivos anteriormente expuestos es esencial comprender cómo las diferentes áreas de la economía están vinculadas a través del agua. En la Fig. 5.27, se muestra una posible tipología de los riesgos empresariales en relación con el agua (Pegram, 2010).

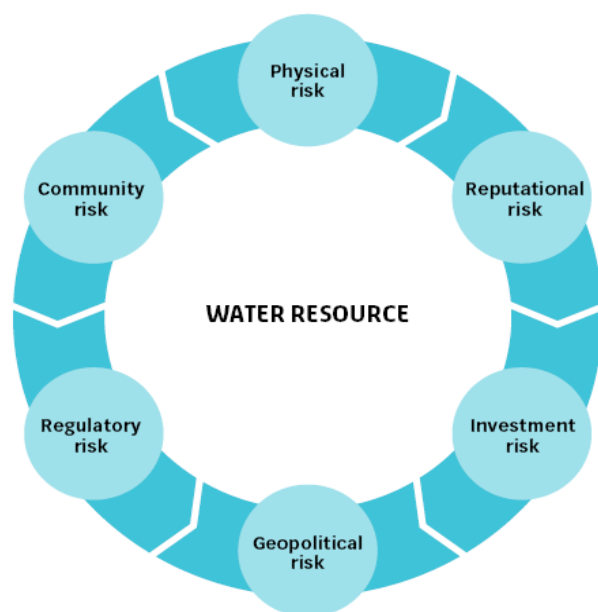


Fig.2.83. Tipos de riesgos empresariales relacionados con el agua. Fuente: Pegram, 2010.

El riesgo asociado al agua comienza con el proveedor inicial del suministro y se transmite a lo largo de toda la cadena productiva hasta el producto o servicio final.

De forma primaria el *riesgo físico* puede relacionarse con la escasez o también con la imposibilidad de utilizar el agua debido a la contaminación. De forma secundaria, puede ser debido a la carencia de infraestructuras de suministro y/o saneamiento. El riesgo de *naturaleza reputacional y comunitario* están relacionados con los conflictos que se presentan en relación con el acceso al agua o la falta de recursos hídricos en la zona donde se encuentre ubicada la empresa. Se pueden generar conflictos entre los distintos usuarios por el acceso a los servicios, aumentando así el riesgo de conflictos localizados y de desigualdades. En esta competencia, a menudo se ignora la necesidad de mantener la integridad del agua y los ecosistemas con el fin de sostener la vida y el desarrollo económico. Cada día las empresas son cada vez más sensibles en todo lo relacionado con el agua. Los *riesgos regulatorios* tiene que ver con las normativas que rigen tanto el suministro del agua como la gestión de residuos (canon de vertido) por parte de las autoridades competentes. Los riesgos de inversión pueden presentarse con motivo de las exigencias por ejemplo por parte de las entidades de crédito o inversores externos a la hora de proporcionar recursos a la empresa, al tener en cuenta los riesgos asociados con el agua.

Finalmente el tipo de *riesgo geopolítico* está relacionado fundamentalmente con el aprovechamiento transfronterizo de las cuencas fluviales, que si bien no son frecuentes,

pueden presentarse en el futuro a consecuencia de las futuras demandas debido a la escasez de agua.

El aumento de la producción industrial, también conducirá a un mayor uso del agua, con posibles efectos sobre su calidad, si no se toman las medidas adecuadas en cuanto a los efectos de la contaminación ambiental. Con el objeto de hacer sostenibles en el tiempo los beneficios del progreso económico, es fundamental hacer inversiones en la protección de los ecosistemas relacionados con el agua, de esta forma es posible mantener los servicios ambientales esenciales y variados de los cuales depende la economía. Debemos tener en cuenta que la eficacia del funcionamiento de una industria está cada vez más ligado al suministro de un agua de calidad, en cantidad suficiente y a un precio adecuado (WWA, 2012). Una interrelación entre diferentes actores asociados a los riesgos de suministro de agua puede verse en la Figura 5.28.

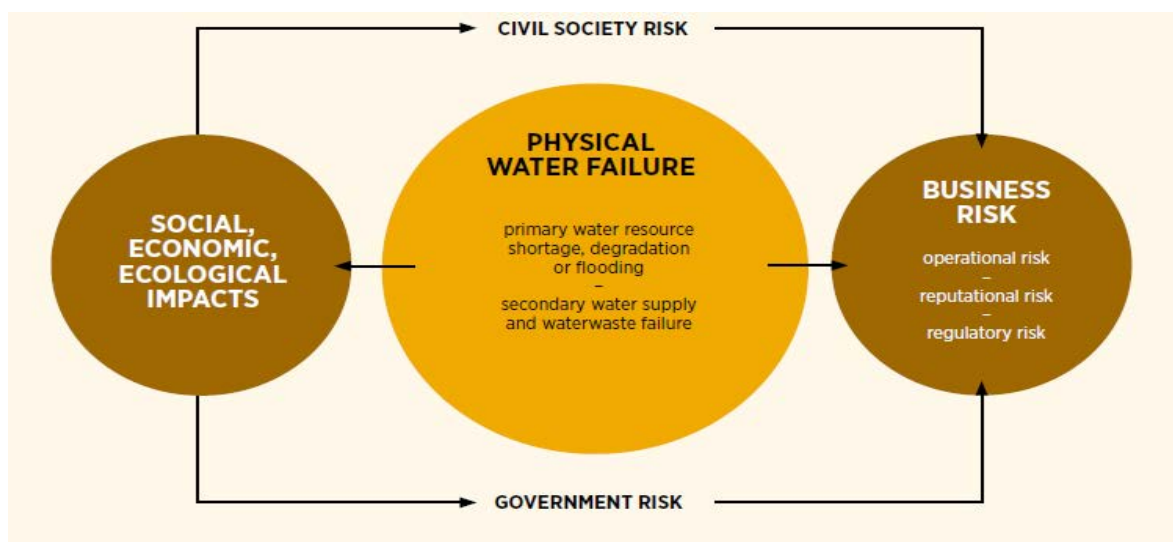


Fig.5.28. Ejemplo de la interrelación de los riesgos del agua entre las empresas, el gobierno y la sociedad. Sources: SABMiller Plc and WWF-UK (2009, fig. 2, p. 5, refer to www.sabmiller.com/water). Citado en WWAP 2012.

En definitiva, es fundamental comprender cómo se relacionan las diferentes áreas de la economía y como estas se vinculan a través del agua.

La industria en general incluida la manufacturera, utilizan aproximadamente el 4% de los recursos mundiales de agua y se estima que para 2050, la fabricación por sí sola podría aumentar su consumo en un 400%. Con el objeto de que en el futuro la producción sea sostenible, la industria está tomando medidas para reducir el uso de agua aumentando la eficacia por unidad producida. Cada día se presta mayor atención a la calidad del agua, particularmente aguas abajo, cuestión que hasta ahora se le daba poca importancia. El endurecimiento de las normativas medioambientales está ayudando a

tomar conciencia del problema del agua como recurso finito que es. En este sentido la industria también está haciendo esfuerzos para reutilizar y reciclar el agua, adecuando la calidad del agua al uso y avanzando de esta forma hacia una producción más limpia y sostenible (WWAP, 2016).

5.6 Aumento del nivel de vida: PIB frente al binomio Energía/Agua

La pobreza está disminuyendo de forma global y muy especialmente en los dos gigantes del continente asiático como China y la India. Sin embargo, el aumento de la riqueza implica inevitablemente **más consumo de agua**: desde la necesidad de agua potable las 24 horas del día, los 7 días de la semana y otros usos domésticos, urbanos, empresariales e industriales, así como el servicio básico de saneamiento. El aumento del **consumo energético**, también va paralelo con el aumento de los ingresos familiares, como se pone de manifiesto en la Figura 5.29, donde se muestra una relación casi lineal entre el crecimiento del PIB y el consumo energético.

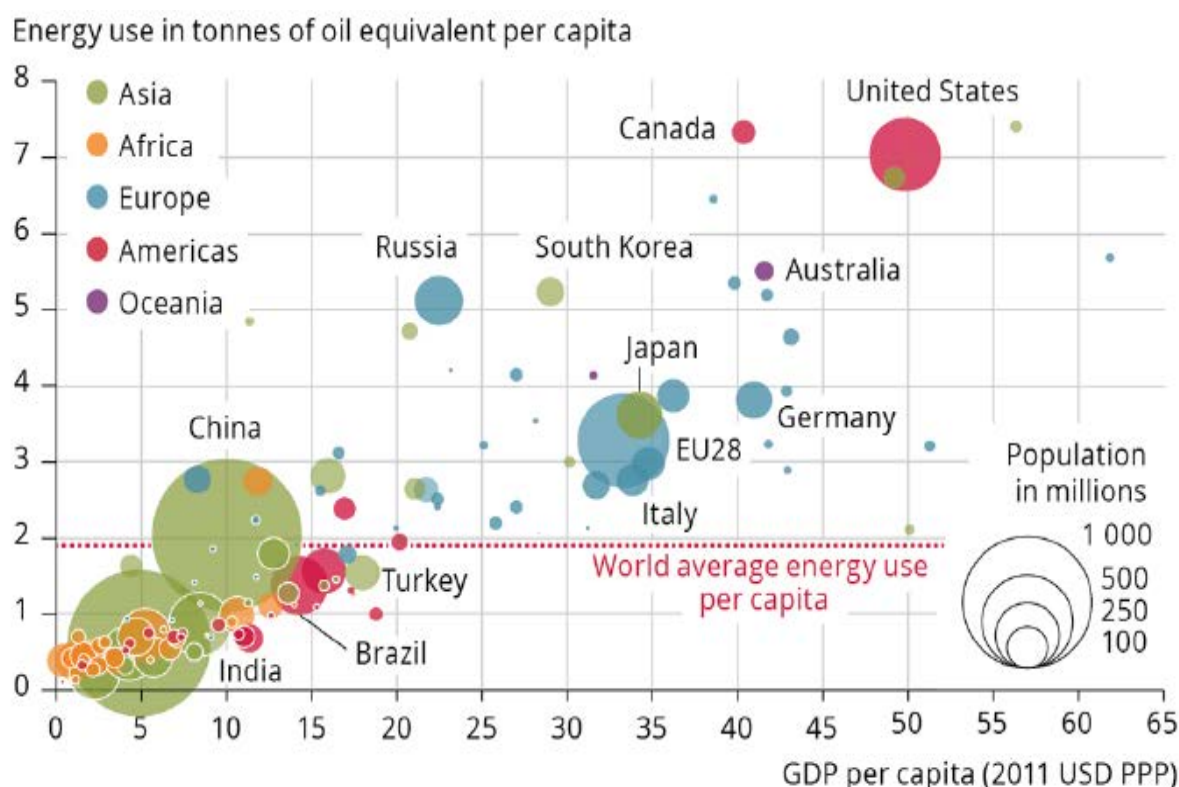


Fig.5.29. Correlación del consumo de energía con el PIB (GPD) por persona referido al año 2011. (Fuente: World Bank World development indicators, 2014, en SOER 2015).

El Producto Interno Bruto (PIB) mundial subió a un promedio de 3.5% anual, y referido al PIB per capita fue de 2,2 durante los últimos 53 años de 1960 a 2012, como aparece reflejado en la Tabla 5.8. Si bien este es un hecho muy positivo de avance en el estado de bienestar, gran parte de este crecimiento económico ha tenido un costo social y ambiental significativo, generando demandas cada vez mayores de recursos de agua dulce (Tani, 2016).

Estos mismos procesos también han contribuido a la contaminación de los recursos hídricos (MEA, 2005a).

Tabla 5.8. Crecimiento del PIB mundial real por década 1960-2015. Adaptada de Tani 2016

| | '61-70 | '71-80 | '81-90 | '91-00 | '01-10 | '11-15 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PIB Mundial Real | 5,5 | 3,9 | 3,2 | 3,0 | 3,7 | 3,8 |
| PIB Mundial Real per capita | 3,5 | 2,0 | 1,4 | 1,5 | 2,5 | 2,2 |

En el informe más reciente publicado por la Agencia internacional de la Energía (IEA-International Energy Agency) (IEA-WEO, 2016), se recoge información sobre la evolución del PIB y la demanda de energía en el intervalo de 2000-2014, mostrando una gran variación entre países y diferentes zonas geográficas del planeta. Lo que si pone claramente de manifiesto es la correlación directa entre ambas magnitudes. La demanda en la Unión Europea y los EE.UU decrece ligeramente, así como en Rusia se invierte la tendencia. El crecimiento es muy importante desde América Latina, África, Sureste Asiático, la India, hasta la China, con crecimientos de la demanda de energía que van desde el 50% hasta el 150% en dicho período de tiempo (Figura 5.28)

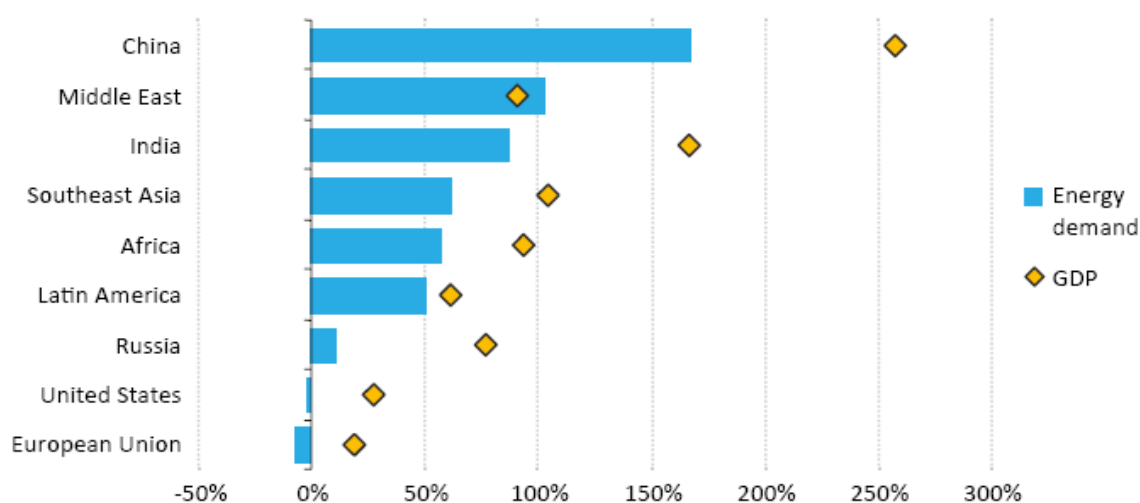


Fig.5.28. Cambios en el PIB y la demanda de energía en determinados países y Regiones, 2000-2014. Note: GDP = Gross Domestic Product (PIB). Fuente IEA-WEO (2016).

El agua y la energía están directamente relacionados, ya que independientemente de las fuentes energéticas utilizadas, todas requieren agua para diversos procesos de producción, refrigeración en los procesos térmicos, alimentación de turbinas, así como consumos directos en la extracción de materias primas y cultivo de plantas destinadas a la producción de biocombustibles. A su vez, los consumos de agua dependerán de la estructura de producción de energética, que es muy variable entre países (GS, 2013). Un análisis detallado de las relaciones del binomio Agua/Energía y otros aspectos relacionados con la demanda del agua por diferentes sectores, fue realizado por Coates et al, 2012).

Según estimaciones, la demanda mundial de energía crecerá aproximadamente un 30% hasta 2035 y en el mismo período, la demanda de electricidad se incrementará un 70%. La energía hidroeléctrica seguirá siendo mayoritaria y junto con las energías renovables, se prevé que ambas se dupliquen, aportando el 30% de la producción mundial de electricidad en el 2035 (IEA, 2013).

La demanda de energía está aumentando, en particular la electricidad en los países en desarrollo y emergentes. El sector de la energía consume alrededor del 15% de los recursos mundiales de agua. Además, debemos tener en cuenta al mismo tiempo que la energía es imprescindible para la obtención de agua a partir de diversas fuentes, como la extracción de aguas superficiales y subterráneas; procesos de acondicionamiento para la obtención de agua potable incluidos los procesos de desalación; suministro de agua con distintos usos como municipal, agrícola e industrial y el tratamiento de aguas residuales. Finalmente no debemos olvidar que el cambio climático es un factor externo que afecta directamente al agua y la energía. EPRI (2002).

Se estima que en el período 2007-2035 el consumo energético global aumentará aproximadamente en un 49% y será mayor en los países no miembros de la OCDE (84%) que en los países de la OCDE (14%) (Fig.5.29). También se observa durante el mismo período, una tendencia creciente en la producción de combustibles asociados al carbón, gas natural y biocombustibles, mientras que el aumento en la producción de crudo será moderada (Fig.5.30).

Las tendencias en la producción de electricidad, muestran una gran variabilidad (Fig. 5.31). Su producción a partir de combustibles fósiles (petróleo y gases licuados) y energía nuclear, parece estabilizarse en dicho período, mientras que se observan aumentos significativos a la proveniente del carbón y el gas natural. En cuanto a la producción de electricidad a partir de energías renovables, si bien su aporte en relación

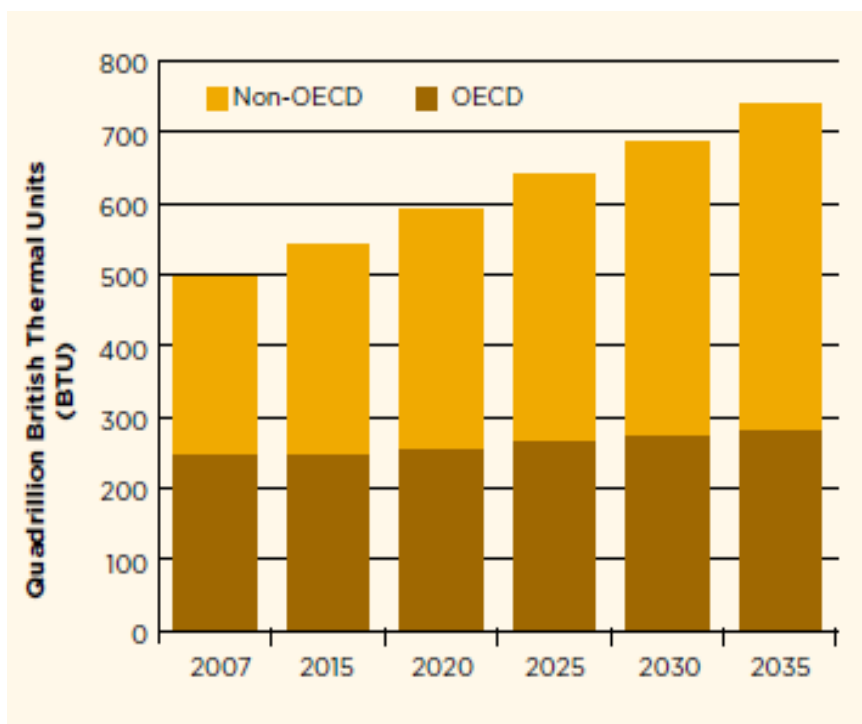


Fig.5.29. Proyecciones para el consumo mundial de energía en el período 2007-2035.

Fuente: (EIA, 2010).

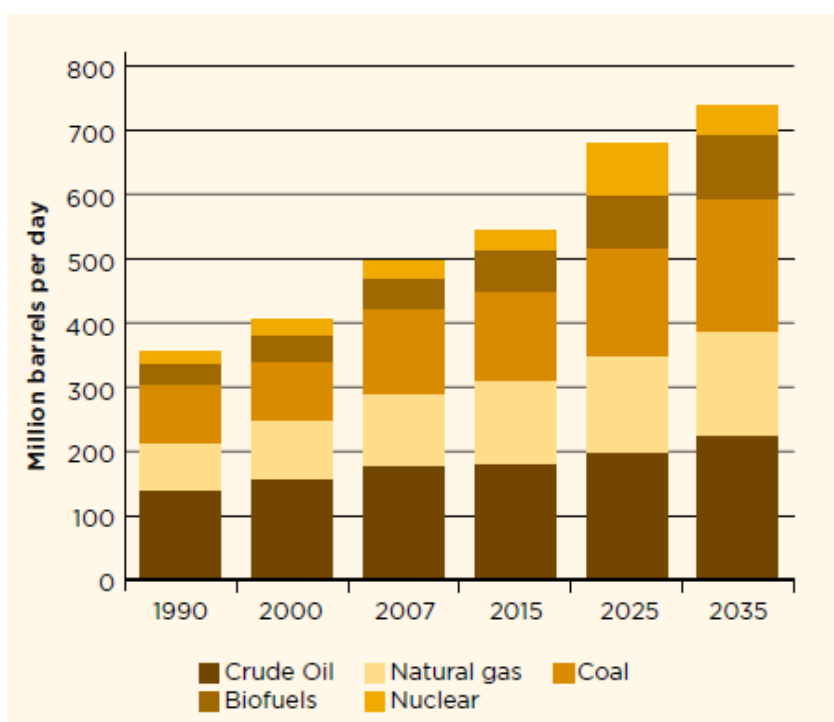


Fig.5.30. La producción mundial de combustible de 1990 a 2007 con proyecciones hasta 2035.

Fuente: (EIA, 2010).

con otras energías convencionales es pequeño en la actualidad, se espera que en el período 2007-2035 se duplique (EIA, 2010).

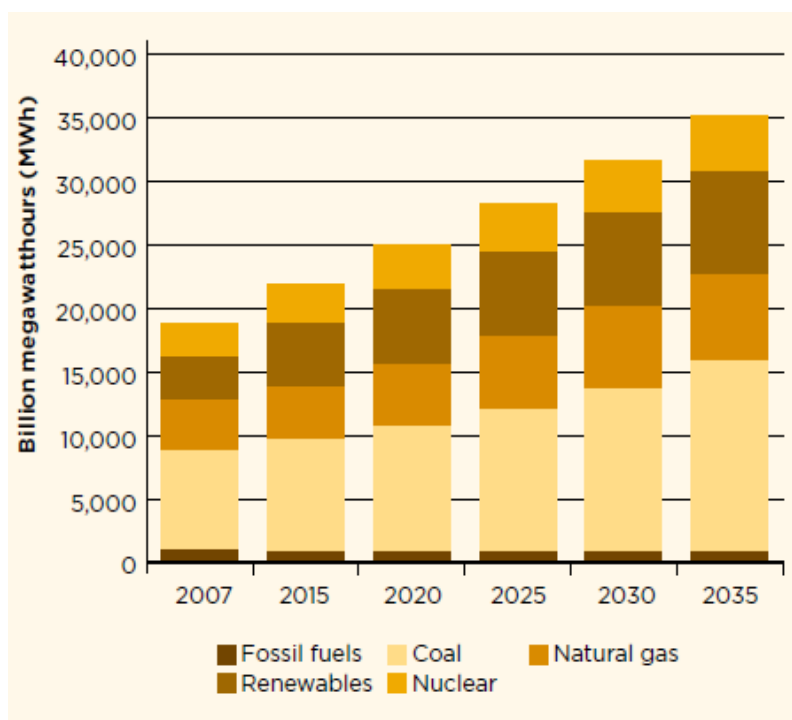


Fig. 5.31. Proyecciones para la generación mundial neta de electricidad, 2007-2035.

Fuente: (EIA, 2010).

Las tendencias y proyecciones de la evolución de la población en relación con el binomio Agua/Energía se recogen en la Tabla 9 y las necesidades de agua para la producción de energía en función de su origen se muestra en la Figura 5.32.

Tabla 9. Evolución de la Población, consumo de energía y consumo de agua para la producción de energía y su proyección en el intervalo 2005-2050.*

| World | 2005 | 2020 | 2035 | 2050 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Population (million) | 6290 | 7842.3 | 8601.1 | 9439.0 |
| Energy consumption (EJ) | 328.7 | 400.4 | 464.9 | 518.8 |
| Energy consumption (GJ/capita) | 52.3 | 51.1 | 54.1 | 55 |
| Water for energy (billion m ³ /year) | 1815.6 | 1986.4 | 2087.8 | 2020.1 |

* Fuente: WEC (World Energy Council). 2010

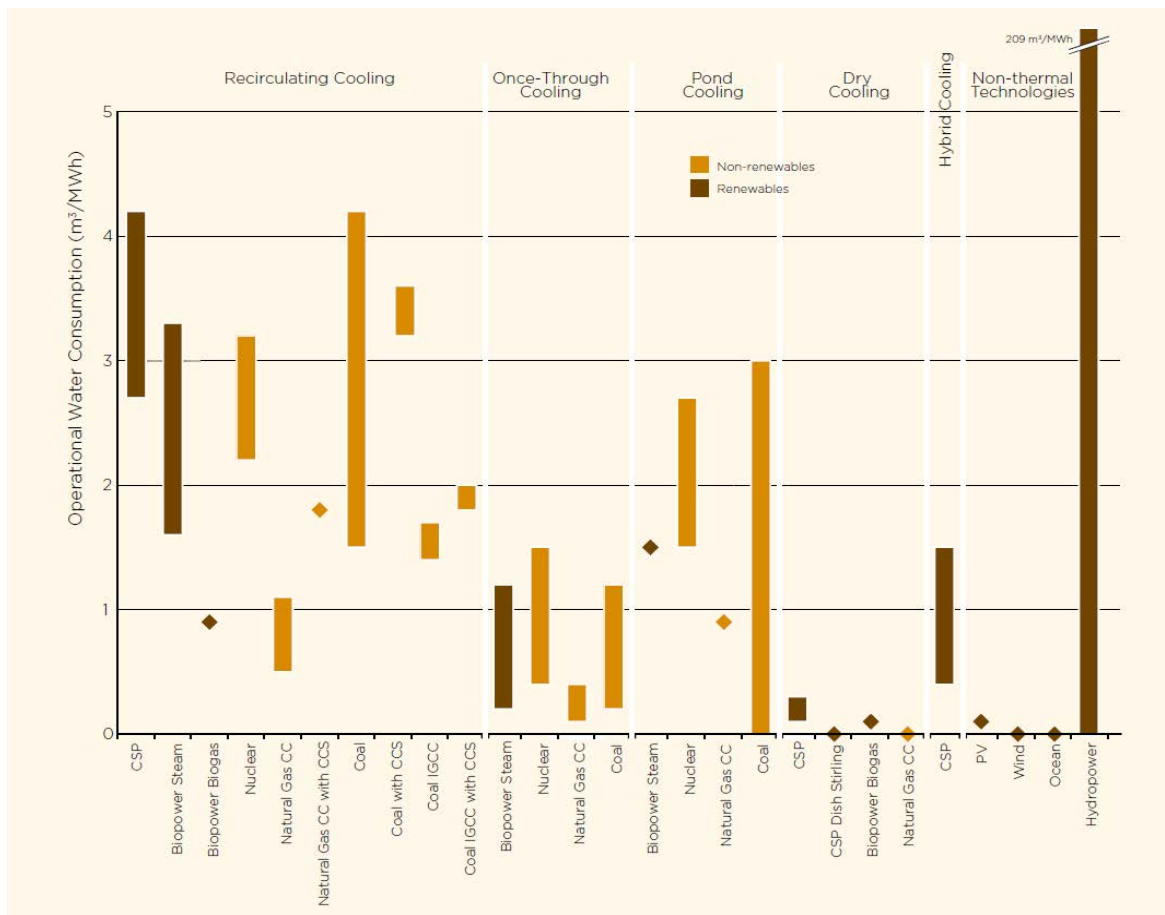


Fig.5.32. Tendencias en la demanda de agua para la producción de energía. Fuente: IPCC (2011,

Es interesante considerar la producción de electricidad en USA, donde el consumo de agua se utiliza mayoritariamente en los sistemas de refrigeración de las centrales térmicas. Según el informe del USGS (Kennny et al. U.S. Geological Survey 2005) el uso en el sector termoeléctrico llegó al 49 % del total del agua utilizada para todos los fines (Fig. 5.33), un 3% superior al año 2000.

El consumo es mayoritario en este sector desde el año 1965, se incrementó hasta el año 1980 y en el período 1985-205 prácticamente se mantuvo constante, sufriendo un descenso posterior en el 2010. La energía termoeléctrica y el riego continuaron siendo los dos usos más grandes del agua en 2010, y los consumos totales para ambos fueron notablemente menores que en 2005 (Fig.5.34).

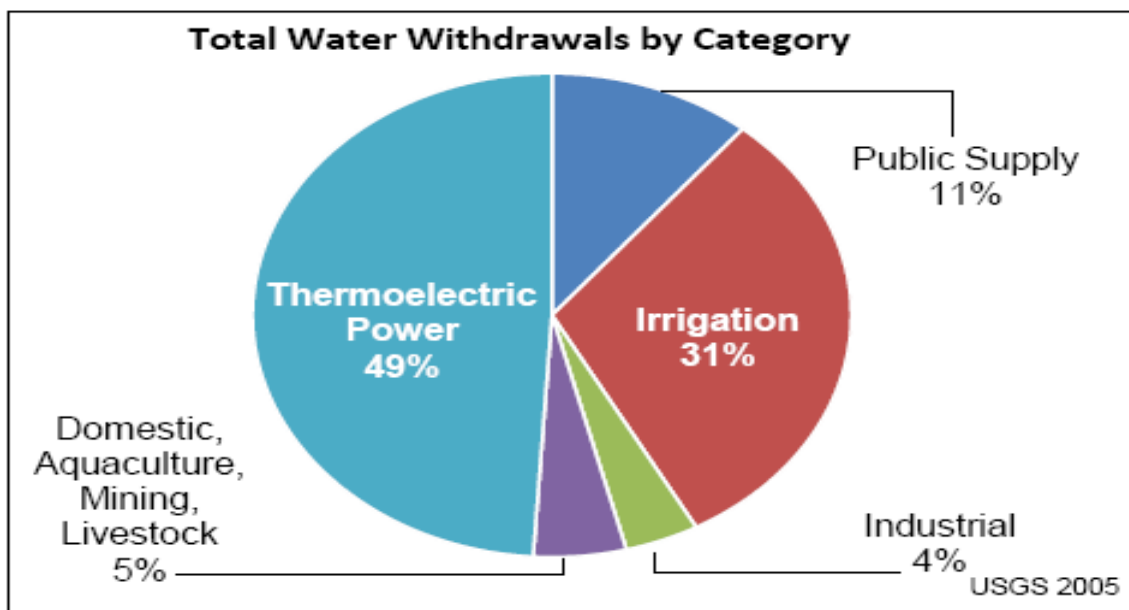


Fig.5.33. Distribución de los usos del agua en diferentes sectores en USA. Fuente Kenny et al. USGS (2005).

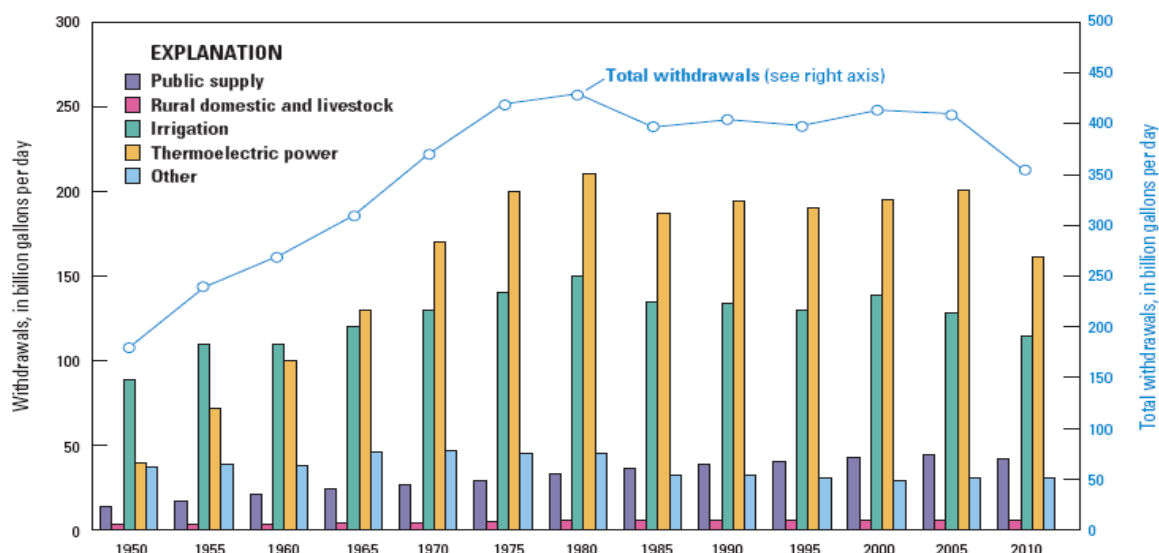


Fig.5.34. Tendencias de los destinos del uso total del agua por sectores en USA, en el intervalo 1950-2010. Fuente: Maupin et al. USGS (2010).

El total de los usos del agua en el sector de energía termoeléctrica en los EE.UU en el 2010 fue de 161.000 Mg / d, de los cuales 99 por ciento se corresponden con fuentes de agua superficial, predominantemente de agua dulce. Los gastos de agua en 2010 para energía termoeléctrica fueron un 20 % menores y los correspondientes al riego, fueron un 9 % más bajos que en 2005, según se muestra en la Figura 5.35. En promedio, se utilizaron 19 galones para producir 1 kWh (kilovatio-hora) de electricidad en 2010, en comparación con casi 23 gal / kWh (Galones por kilovatio-hora) en 2005. Esto pone de manifiesto la mejora en la eficiencia de los usos del agua (Maupin, et al. 2014).

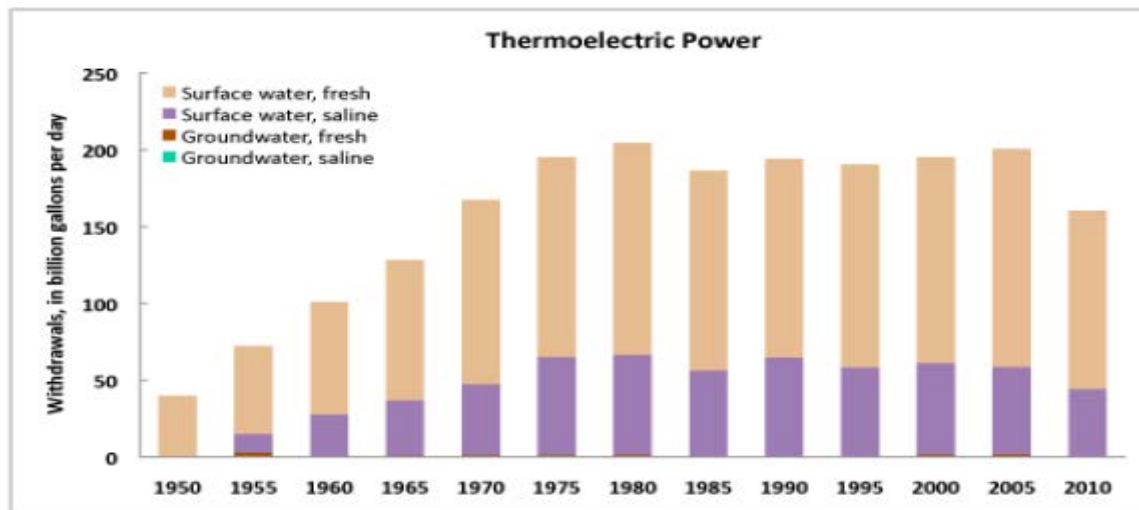


Fig.5.35. Distribución de los distintos tipos de agua utilizados en la generación termoeléctrica en USA. Fuente: Maupin et al. USGS (2010).

La distribución del consumo de agua en la generación de de electricidad de origen termoeléctrico en los EE.UU., puede verse en la Figura 5.36..

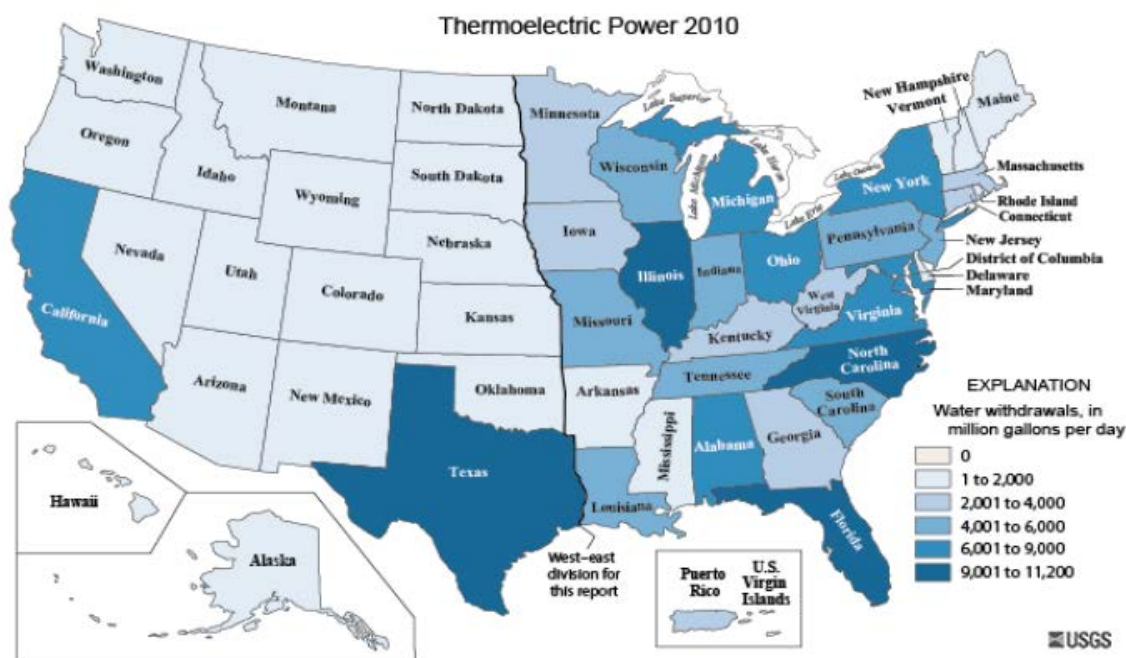


Fig. 2.94. Distribución de los consumos de agua en el sector termoeléctrico en los diferentes estados, en el 2010. Fuente: Maupin et al.USGS (2010).

Los estados del este, representaron el 86 por ciento de los consumos totales de la energía termoeléctrica en los Estados Unidos y tienen el 75 por ciento de la generación de energía neta. La energía hidroeléctrica satisface la demanda de una cantidad

significativa de las necesidades energéticas totales de los Estados Unidos, predominantemente en los Estados occidentales.

Si bien la energía hidroeléctrica no consume agua, requiere un gran almacenamiento que está sujeto a la evaporación y al mismo tiempo inmoviliza recursos hídricos que pueden ser necesarios para otros fines.

La producción global de energía estará dominada por la producción de electricidad a partir del carbón, el gas natural y la energía nuclear, siendo de momento el carbón la fuente más importante. Como la producción de energía eléctrica de origen térmico, genera un consumo intensivo de agua y de acuerdo con las estimaciones se espera un incremento de la demanda de un 70% y esto va a tener como consecuencia que las necesidades de agua dulce (agua azul) sufrirán un incremento del orden del 20% en el año 2035 (WWAP, 2015). Al relacionar la producción de energía con los suministros de agua, se está planteando un problema aparentemente de difícil solución, ya que el incremento de la demanda de un sector implica necesariamente la del otro. La solución a este problema debe encaminarse hacia la búsqueda de todas aquellas *sinergias* que hagan el binomio energía / agua mas sostenible. Entre ellas se incluyen las centrales combinadas de calor y electricidad, plantas combinadas de energía y desalinización, el uso de fuentes de agua alternativas para el enfriamiento de las centrales térmicas y la recuperación de energía de las aguas residuales (WWAP, 2014). Todo lo anterior exige cooperación entre los diferentes actores implicados en el problema, como los productores de energía y los responsables de gestión de las cuencas, ya que la producción de energía es un factor crítico para el desarrollo de la humanidad. Por el momento no existen alternativas a las formas convencionales de producción energética, ya que aunque las energías renovables basadas en el viento y la energía solar se duplicasen, seguiríamos siendo dependientes de aquellas fuentes de energía que son intensivas en consumo de agua.

Como resumen final de este Capítulo, vemos que la posible escasez de agua se plantea como uno de los grandes problemas del siglo XXI, lo cual exige tomar medidas en relación con los procesos, implementándolos con la incorporación de nuevas tecnologías, mejorar la gestión de los suministros de agua en cantidad y calidad, así como poner un gran énfasis en el tratamiento de las aguas residuales, su reciclado y reutilización, permitiendo de esta manera, que el ciclo del agua sea sostenible. Finalmente, debemos tener en cuenta que la contaminación de las aguas, puede dar al traste con todos estos esfuerzos, si no se toman las precauciones adecuadas.

Precisamente al tema de la contaminación, se dedica esta Tesis Doctoral.

CAPITULO VI

LA CONTAMINACION, EL CAMBIO CLIMATICO Y OTROS PROBLEMAS QUE AFECTAN AL CICLO DEL AGUA

6.1. CONTAMINACION DE LAS AGUAS POR LOS METALES PESADOS

La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de formas de vida. Además, los metales originados en las fuentes de emisión generadas por el hombre (antropogénicas), incluyendo la combustión de gasolinas con plomo, se encuentran en la atmósfera como material suspendido que respiramos. Por otro lado, las aguas residuales no tratadas, provenientes de minas y fábricas, llegan a los ríos, mientras los desechos contaminan las aguas subterráneas.

El término "metal pesado" no está bien definido. Se puede usar como criterio la densidad, el número atómico o su peso atómico. En el caso que nos ocupa se va a utilizar el criterio de "toxicidad". Los metales pesados "tóxicos" más conocidos en orden creciente de su número atómico (NA) y su peso atómico (PA), son: el cromo (Cr) (NA 24 y PA 51,996), el [cadmio](#) (Cd) (48 y 112,40), el [mercurio](#) (Hg) (80 y 200,59) y el [plomo](#) (Pb) (82 y 207,2). También se suele incluir un semimetal como es el [arsénico](#) (As) (33 y 74,92) y, en raras ocasiones, algún no metal como el [selenio](#) (Se) (34 y 78, 96). Su posición en la tabla periódica, comienza a partir del primer período largo, donde están situados los metales denominados de "transición" como el Cr, perteneciente al Grupo VI.

El mecanismo de su toxicidad es muy diverso, En unos casos se enlazan a proteínas a través de restos de aminoácidos azufrados, como la cisteína, como ocurre en el caso del plomo, el mercurio y el cadmio, que actúan como ácidos de Lewis débiles. Otras veces pueden sustituir a otros cationes metálicos como el calcio Ca (+2) y el Zn (+2) interfiriendo en los procesos óseos y el funcionamiento de los sistemas proteicos y enzimáticos. Hoy día se conoce mucho más sobre los efectos de estos elementos, cuya exposición está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, e, incluso, con casos de muerte. A pesar de las abundantes pruebas de estos

efectos nocivos para la salud, la exposición a los metales pesados continúa y puede incrementarse por la falta de una política consensuada y concreta. El mercurio todavía se utiliza profusamente en las minas de oro de América Latina. El arsénico, junto con los compuestos de cobre y cromo, es un ingrediente muy común en los conservantes de la madera.

Existe desde hace tiempo unas evidencias ampliamente documentadas sobre la contaminación del medio ambiente por metales pesados. En 1953, unas familias de pescadores que vivían a orillas de la bahía de Minamata, Japón, sufrieron el azote de una misteriosa enfermedad neurológica. Posteriormente se descubrió que la causa de la enfermedad era el metilmercurio vertido en la bahía por una fábrica de plásticos, una sustancia que se concentró en peces y mariscos para acabar siendo ingerida por las víctimas. En marzo de 1970, un científico noruego descubrió que el nivel de mercurio en los peces de los Grandes Lagos superaba en un 20% al permitido. Se prohibió su venta hasta que los niveles se redujeran. El contenido de plomo en las capas de hielo depositadas anualmente en Groenlandia, evidencia un aumento continuado que corre parejo con el renacer de la minería en Europa. En Bolivia los residuos tóxicos de una mina de zinc en los Andes acabaron con la vida acuática a lo largo de más de 300 kilómetros de vías fluviales en 1996, y pusieron en peligro la vida de 50.000 agricultores. Las emisiones tóxicas de las fundiciones de níquel en Sudbury, Ontario (Canadá), devastaron 10.400 hectáreas de bosques situados en la zona de influencia de los vientos procedentes de la fundición.

En España, fue dramático el caso del desastre ecológico provocado por el vertido de lodo pirítico procedente de la mina de Aznalcóllar en 1998. Afectó a 4286 Ha de suelo de los que el 59,7 % eran suelos agrícolas. Los principales elementos responsables de la contaminación fueron As, Cd, Cu, Pb, y Zn, junto con la acidificación de los suelos causada por la oxidación de los sulfuros metálicos (Bernal et al., 2007).

La contaminación de las fuentes de agua por metales pesados, proviene fundamentalmente de los procesos industriales tales como producción de acetato de celulosa, procesos electrolíticos, desarrollos fotográficos, fabricación de baterías y circuitos impresos, entre otros (Grimm, et al.,1998).

6.2. LA CONTAMINACION DERIVADA DEL CROMO

En la naturaleza, aparecen mayoritariamente compuestos de cromo trivalente (Cr-III) y de cromo hexavalente (Cr-VI), siendo los primeros los más abundantes. Debido a la variación de la solubilidad de las formas (III) y (VI) con el pH, el Cr (III) no migra de manera significativa en el rango de pH cubierto por las aguas naturales, sino que precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Los compuestos de Cr (VI), sin embargo, son solubles en un rango mayor de condiciones ambientales.

Sobre la situación medioambiental debido a la contaminación por cromo, se han realizado en nuestro país aportaciones importantes. Entre otras destacamos el detallado estudio de la contaminación del río Jarama por este metal (Arauzo et al.,2003)

Las corrientes de aguas residuales industriales que contienen metales pesados se originan a partir de diferentes industrias. Otra fuente importante de metales pesados son los residuos resultantes de la fabricación de las placas de circuitos impresos (PCB- printed circuit board). Las placas de soldadura de plomo, estaño y níquel son las más resistentes y ampliamente utilizadas. Otras fuentes de los desechos metálicos incluyen; la producción de películas fotográficas con altas concentraciones de plata y ferrocianuro; la fabricación de pigmentos inorgánicos que contienen compuestos de cromo y sulfuro de cadmio; la industria de tratamiento de la madera que produce contaminación de arsénico; el refinado de petróleo que genera residuos de níquel, vanadio y cromo, que son utilizados como catalizadores, la industria aeroespacial y las instalaciones de la energía atómica, etc . Todas estas industrias producen una gran cantidad de aguas residuales, residuos y lodos que pueden considerarse como desechos peligrosos que requieran un complejo tratamiento de residuos (Sorme and Lagerkvist, 2002).

Los metales y sus derivados son potenciales contaminantes que pueden ser particularmente problemáticos debido a su estabilidad y la movilidad. Entre ellos, el cromo se ha convertido en un problema de salud grave debido a su liberación al medio ambiente (Pellerin and Booker 2000), (Reddy et al. 1997). El cromo se utiliza comúnmente en aplicaciones industriales tales como procesos de curtido,

galvanoplastia, pinturas, catalizadores y como inhibidor de la corrosión (Romero-Gonzalez et al. 2005),(Kotas and Stasicka. 2000), (Jordao et al. 1997). Por lo tanto, Cr (VI) y Cr (III) están presentes en estas efluentes industriales.

La industria de galvanoplastia es una de los más peligrosas dentro el ambito de las industrias químico-intensivas, debido a la descarga de grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con metales, El efluente inorgánico de estas industrias contiene metales tóxicos tales como Cr, Cd, Cu, Ni ,Zn, As, Pb , que tienden a acumularse en la cadena alimentaria (Kurniawan, 2002).

6.2.1. EFECTOS TOXICOS DEL CROMO

En agua de bebida el nivel de Cromo es usualmente bajo como en el agua de pozo, pero puede estar contaminada y contener el peligroso Cromo hexavalente, [Cr (VI)]. Las actividades humanas que incrementan las concentraciones de Cromo (III) son la industria del acero, la industria de curtidos y la industrias textil, entre otras. La industria de galvanotecnia y otras aplicaciones industriales son las responsables fundamentalmente de la contaminación por cromo (VI). Estas aplicaciones incrementarán las concentraciones del cromo en agua. A través de la combustión del carbón el cromo también podrá ser emitido y contaminar las fuentes de agua y eventualmente puede disolverse.

El Cromo (VI) es mayoritariamente tóxico para el organismo, causando varios efectos sobre la salud. Sobre la piel, puede causar reacciones alérgicas como las erupciones cutáneas (Cuadra, 2009). Después de ser respirado el Cromo (VI) puede causar irritación y sangrado de la nariz. Otros problemas de salud son causados por el Cromo (VI) tales como: erupciones cutáneas, problemas respiratorios, malestar de estómago y úlceras, daño en los riñones e hígado, debilitamiento del sistema inmune, cáncer de pulmón, así como alteración del material genético, entre otras (Lauwerys,1994).

El cromo presente en el medio ambiente natural, así como en los sistemas de tratamiento y de distribución de agua, se encuentra normalmente en dos estados de oxidación: el cromo trivalente (cromo-3, Cr (III), Cr + 3), y el cromo hexavalente (cromo-6, Cr (VI), Cr + 6).

(Khezami and Capart.2005). Su inhalación está demostrado que es precursora de cáncer (Gibb et al., 2000). El consumo en aguas contaminadas puede afectar a las células y a la inmunidad humoral mediante el aumento del nivel de anticuerpos.

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (International Agency for Research on Cancer, IARC), ha clasificado el cromo (III) en el Grupo 3 (no clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos), mientras que el cromo (VI) se encuentra en el Grupo 1 (cancerígeno humano) . Los compuestos de Cromo (VI) son activos en una amplia gama pruebas de genotoxicidad “in vitro” e “in vivo”, mientras que los compuestos el cromo (III), no lo son. Se concluye pues, que el Cr(VI) es mucho más tóxico que el Cr(III) (IARC ,1990), (EPA, 1998), (McNeill et al. 2012), pudiendo alcanzar su toxicidad valores 1000 veces superiores a los del Cr(III) (Costa, 2003).

Los efectos de cromo (VI) en la salud a través de la ingestión por vía oral, la vía de exposición predominante para el agua potable y los alimentos, fue revisada a nivel federal por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) (USEPA, 2012b).

La presencia del cromo hexavalente en el agua potable salto a la opinión pública en 1993, cuando Erin Brockovich puso de manifiesto la contaminación del agua subterránea cerca de Hinkley,(California) CA., producida por los lixiviados de trazas de cromo procedentes de la empresa Pacific Gas & Electric (PG & E). (Eaton, 2001).

6.2.2. Normativa regulatoria

En los países más desarrollados y en vías de desarrollo, se están introduciendo regulaciones ambientales más estrictas, con respecto a la descarga de contaminantes procedentes de la actividad industrial. En los últimos años, se han establecido en muchos países, nuevas y / o regulaciones más estrictas y al mismo tiempo se lleva a cabo una mayor vigilancia sobre los vertidos de las aguas residuales. Este desafío ha provocado una intensa investigación en nuevas

tecnologías de tratamiento avanzado, algunas de las cuales están siendo actualmente implementadas a gran escala.

Entre los metales más tóxicos están el cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb) y el mercurio (Hg), algunos de los cuales están recogidos en el Anexo X de sustancias prioritarias peligrosas contaminantes contenida en la Directiva Marco del Agua (20)(Directiva 2000/60 / CE) (Otero et al. 2009).

Debido a su peligrosidad para la salud y el medio ambiente, se han establecido límites sobre los tipos y concentración de metales pesados que pueden estar presentes en las aguas residuales (USEPA, 1992),(Babel and Kurniawan, 2004.)

Para minimizar estos problemas potenciales para la salud, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha establecido los límites para los metales pesados en el agua potable (Maximum Contaminant Level (MCL): 1,3 mg / L para el cobre, 0,1 mg / L para el níquel (24) (USEPA 2006). y 0,1 mg / L (100ppb) para el cromo total (USEPA,2009). Por lo tanto, es un tema de suma importancia para dar un tratamiento adecuado a los residuos industriales con el objeto de evitar la contaminación se los sistemas acuosos (Kaur, et al. 2013) .

Así mismo, la WHO.(World Health Organization) estableció el valor guía provisional de cromo total en agua potable en 0,050 mg/L (50 ppb),(WHO, 2003), valor que sigue vigente (WHO, 2011), en espera de los datos y futuras revisiones adicionales.

El Real Decreto 995/2000 (BOE nº 147, de 20 de junio de 2000), por el que se fijan los objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes en las aguas superficiales continentales, incluye al cromo en la lista de sustancias preferentes y fija unas concentraciones límite de 50 µg/ L para el cromo total y de 5 µg/ L para el cromo hexavalente. La nueva Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE también impone fuertes restricciones a los límites máximos permitidos para este metal. También fuera del ámbito europeo, otras normativas restringen fuertemente los niveles permisibles de cromo total en aguas superficiales a 10 µg/L (EPA, 1993).

Debido a la gran movilidad y la elevada toxicidad del Cr VI, su presencia por encima de los niveles recomendados (Real Decreto 995/2000) puede generar un

grave riesgo para la salud pública. Existe una amplia bibliografía sobre los efectos toxicológicos del Cr (VI), en la que se resalta que el factor más determinante para que una fuente específica de cromo pueda resultar tóxica, es su biodisponibilidad. Se pueden citar entre otros el informe elaborado por la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU (USEPA, 1998).

6.2.3. Tecnologías aplicadas para la eliminación de Cr

Es bien sabido que la contaminación por metales pesados es uno de los problemas medioambientales de mayor trascendencia a nivel mundial, por sus efectos perniciosos sobre las aguas de los ríos y lagos. Al final del proceso los metales suelen almacenarse en los sedimentos, siendo estos la principal fuente de contaminación de las aguas. En este sentido la remediación de este tipo de sedimentos aportará soluciones a los problemas de contaminación (Pen et al., 2009).

Precipitación química

Se trata del proceso industrial más extendido dada la fácil implementación de la tecnología, que se basa en el cambio de materia disuelta en agua a partículas sólidas mediante la adición de reactivos que formen dichos precipitados con el metal pesado a eliminar, para su posterior retirada.

Este método no presenta una alta selectividad a la hora de elegir el metal que precipitar y en ocasiones la precipitación es complicada, necesitando una especial atención en su deposición y el coste añadido de la adición de reactivos para formar el precipitado. Por otra parte, la gran ventaja es la velocidad y coste de inversión. Del mismo modo, no está especialmente orientado para la recuperación de los metales pesados (Ghosh et al., 2012).

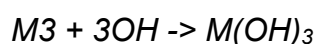
Otro inconveniente a tener en cuenta es el hecho de que los lodos generados necesitarán un posterior tratamiento ya que de lo contrario tendrían un impacto en el medio tras su deposición (Kurniawan, et al., 2006).

Un procedimiento muy utilizado para eliminar los metales pesados de los sedimentos es el la precipitación selectiva. Eligiendo conveniente el agente y el

pH del medio, es posible separar los diferentes tipos de metales en forma de precipitados. Esta técnica se ha utilizado con éxito para separar Al^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , en forma de fosfatos a pH 6.0. La precipitación en forma de Hidróxido pH 10.0 es útil para separar, Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} y Sn^{2+} , mientras que la precipitación en forma de carbonatos a pH 8.0 es particularmente interesante para eliminar el Mn^{2+} y Pb^{2+} (Djedidj, et al. 2009)

Precipitación básica

Se buscará también reducir de Cr(VI) a Cr(III), con sulfato ferroso, viéndose favorecida la transformación a pH 2.2 para que el Cr (III) esté presente en su forma libre. Una vez llevado a Cr (III), se procede a buscar la precipitación en forma de hidróxido, para lo que normalmente se plantean dos opciones, cal y sosa cáustica, quedando por tanto, la siguiente reacción



La eliminación del cromo quedaría maximizada produciéndose la precipitación a un pH controlado de 8.7. Para mejorar el proceso, se pueden añadir coagulantes como aluminio, hierro, sales o polímeros orgánicos, cuya misión principal será desestabilizar las partículas coloidales y favorecer la precipitación (Hosseini (2004).

Electrocoagulación y electroflotación

Mediante esta técnica se desestabiliza el cromo suspendido o disuelto introduciendo una corriente en el medio y generando la coagulación in situ mediante la oxidación electrolítica del ánodo correspondiente, por lo general aluminio o hierro (Shaima, et al., 2014). En este proceso, las especies iónicas cargadas son eliminadas de la disolución permitiéndolas reaccionar con (i) iones de carga opuesta o (ii) con floculantes de hidróxidos metálicos generados en el efluente (Mollah et al., 2001).

El rendimiento de esta técnica es dependiente de la dosis del electrolito y el potencial de resistencia de la disolución. Para delimitar el IR-drop (Akbal, et al., 2001) y (Arroyo et al., 2009) añaden cloruros o sulfatos para aumentarla,

evitando así la pasivación del ánodo, que tendría como consecuencia la menor reducción de Cr(VI) a Cr(III).

La reducción electroquímica convencional, también es una técnica ampliamente utilizada en la eliminación de Cr (VI) de vertidos industriales produciéndose diferentes especies durante el proceso, siendo la más abundante el Cr (III), menos tóxica (Lakshmipathiraj et al., 2008).

Los métodos clásicos de óxido-reducción vía electroquímica, se han utilizado con mucha frecuencia para la eliminación de la especie más tóxica como el Cr (VI). También se ha usado el proceso de óxido-reducción fotoelectrocatalítico para transformar el Cr (VI) muy tóxico en Cr (III) menos peligroso, reduciendo entre el 98 y el 100% del cromo presente en los efluentes de la industria de curtidos (Monteiro et al., 2009)

Recientemente se están utilizando las técnicas de fotoelectroquímica para la producción enzimática de hidrógeno y al mismo tiempo la reducción de cromo (VI), que como se sabe es la forma más tóxica de este metal. Se emplean como electrodos nanotubos de TiO_2/Ti , que actúan como fotoánodos de alta actividad de reducción fotocatalítica, La reducción del cromo hexavalente es más favorable en condiciones ácidas, logrando reducir aproximadamente el 98 % del Cr (VI) a pH entre 2 y 3 (Shim, et al., 2008).

Adsorción

El empleo de los procesos de adsorción clásicos se han utilizado tradicionalmente en la fijación de metales pesados. Con mucha frecuencia se ha usado el carbón activo para fijar el cromo hexavalente (Cr (VI)). Este proceso es muy claramente pH dependiente obteniéndose los mejores resultados a pH 2.0 (Wu et al., 2008).

El proceso de adsorción se ha utilizado con frecuencia para eliminar contaminantes de las aguas. El empleo de carbón activado en polvo (PCA, powdered activated carbon), cuya superficie ha sido modificada para aumentar la fijación de contaminantes, es uno de los procedimientos más habituales, para

eliminar aniones tales como arsenatos, cromatos y ferricianuros. Así, con una concentración 2 g/L de PAC es posible eliminar completamente una concentración 0.001 mM de arsenato, 0.5 mM de cromato y 0.2mM de ferricianuro (Hong et al., 2008).

El carbón activado se ha utilizado como un adsorbente para varios contaminantes debido a su gran versatilidad y su bajo coste. Numerosas investigaciones se han centrado en la modificación de carbón activado para mejorar las propiedades físicas / químicas mediante la aplicación de diversos materiales como agentes tensioactivos, óxidos metálicos, y quitosano (Cho et al.,2011). Utilizan un polímero que contienen amonio cuaternario ([3-(methacryloylamino) propyl]-trimethylammonium chloride) para modificar la superficie de granular activated carbon para mejorar sus rendimientos tanto en la eliminación de cromo como de amonio. Los resultados generales indican que polímeros catiónicos podría favorecer los rendimientos de los basados en aniones en el (AGC) carbón activado granular, dado que en su estudio consiguen un 93% de aumento en la adsorción entre utilizar el carbono sin modificar y el modificado.

Bioadsorción

Deng and Ting (.2005) utilizan una masa modificada de *Penicillium chrysogenum* como bioadsorbente. Usando la isoterma de Lamuir obtuvieron una máxima de adsorción para el Cr (VI) de 5.37 mmol / g , de biomasa seca en un rango de pH de 4.3 a 5.5.

La utilización de bioadsorbentes de metales pesados, constituye una alternativa potencial a los métodos ya existentes para la recuperación de metales valiosos y destoxificación de metales tóxicos provenientes de aguas residuales. Entre ellos, el cromo es uno de los más importantes, presentándose en la naturaleza en formas como Cr (III) y Cr (VI), de los cuales, este último es altamente tóxico para muchos organismos a concentraciones altas. El Cr (VI), se encuentra en solución como CrO_4^{2-} , puede removérsele por reducción, precipitación química, por adsorción e intercambio iónico.

También se ha utilizado biomasa celular de la levadura capsulada *Cryptococcus neoformans* y del hongo micelial *Helminthosporium sp.* La biomasa de C.

neoformans se ha demostrado más eficiente en la eliminación de Cromo (VI) en disolución, alcanzándose valores del (98%), frente al *Helminthosporium sp*, que sólo consigue eliminar el (65%). El pH es un parámetro crítico para el proceso de adsorción. La mayor bioadsorción para *C. neoformans* fue a pH=2.0, mientras que para el *Helminthosporium sp* fue a pH=4.0 ambas a 28 °C durante 24 horas con 0.2 mg/L de biomasa celular. La conclusión general de estos estudios, es que las biombras fúngicas remueven eficientemente Cromo (VI) en disolución y pueden utilizarse para descontaminar nichos acuáticos contaminados con este metal (Acosta et al., 2005).

Recientemente se han utilizado técnicas de bioadsorción para la eliminación de metales pesados. El buen ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir ha permitido poder predecir el comportamiento de la biomasa en unas condiciones determinadas de trabajo. El supuesto de cálculo más complicado es el que, conociendo la concentración metálica inicial (C_0) se deseen calcular las condiciones que se alcanzarían en el equilibrio (C_e). Este sería un supuesto de máximo interés de cara a la aplicabilidad real del proceso; no obstante, en este caso, es necesario resolver ecuaciones matemáticas muy complejas, sobre todo, en el caso de sistemas multimetálicos donde se llega a ecuaciones de grado $n+1$, siendo n el número de iones presentes en disolución. La excelente correlación entre los datos experimentales y los calculados ha puesto de manifiesto que el proceso de bioadsorción se puede modelar (Tomera et al., 2007).

Otro ejemplo lo tenemos en la utilización de un desecho celulósico a base de cáscara de naranja, para estudiar su capacidad de remoción del Cr (VI) en disolución acuosa y determinar algunas de las condiciones óptimas para su uso con este propósito. La biomasa analizada remueve eficientemente el Cr (VI) en solución, y puede utilizarse para eliminarlo de aguas residuales industriales, por lo que su aplicación presenta un gran potencial para la purificación de éstas, puesto que la biomasa es natural, fácil de obtener en grandes cantidades, su manejo es sencillo, es económica y se aprovecha material que se considera de desecho (González et al., 2016).

Kong et al. (2014) observó que las fibras de amonio cuaternario tienen potencial de aplicación para la eliminación de Cr (VI) a partir de aguas residuales. El

aumento de la temperatura disminulle la adsorción del cromo hexavalente obteniendo valores 105,8 mg / g a 25° C. La velocidad de eliminación podría alcanzar el 97% en un plazo de 4 minutos a un pH entre dos y seis con 0,3 g de 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto polypropylene (PP) fibers

Intercambio iónico

El intercambio iónico es una de las técnicas más extendidas para la eliminación y recuperación de metales pesados (Fenglian, et al., 2011). Este tipo de tecnología presenta las ventajas de tener un alto potencial en la recuperación del cromo, una alta selectividad y un bajo volumen de lodos producidos comparando con otras tecnologías (Rengaraj et al., 2001).

En el tratamiento del cromo, las resinas de intercambio iónico las principales variables de operación son el pH, temperatura, concentración inicial del contaminante y el tiempo de contacto (Gode and Pehlivan, 2006).

La mayoría de autores aún enfocan su investigación en el estudio de resinas sintéticas (Alvarado et al., 2013), (Cavaco et al., 2007), (Galan et al., 2005) y la combinación con otras tecnologías para mejorar el rendimiento del proceso. Tenorio y Espinosa (2001) acoplan un sistema con resinas catiónicas y aniónicas, presentando los mejores resultados la combinación de 'catiónica fuerte' - 'aniónica débil'. Alvarado et. al (2013) además del estudio de la combinación de resinas catiónicas y aniónicas integra un proceso de electrodionización (CEDI) con una corriente aplicada de 6.6 mA que eleva la eliminación de Cr hasta valores del 98.5%.

Sin embargo, otra línea de investigación abierta es el uso de zeolitas dado que presentan un coste mucho menor y en algunos casos una mejor selectividad iónica. Esa línea de trabajo fue utiizada por, Álvarez Ayuso et. al (2003). Dada la multitud de zeolitas disponibles, Wang y Peng (2010) realizan un exhaustivo repaso a las diferentes posibilidades abiertas, mientras que Ghiaci et al.,(2004) realizan un estudio específico para la eliminación del cromato.

6.3. LA CONTAMINACION DERIVADA DEL PLOMO

Los metales pesados son un recurso que empieza a escasear por su gran utilización a nivel industrial y al mismo tiempo se están convirtiendo en un gran problema medioambiental que amenaza la salud humana y los ecosistemas (Wang and Chen, 2009). La contaminación por metales pesados de los ecosistemas que integran el agua superficial es un problema a nivel mundial. La alta concentración de metales pesados en el medio ambiente puede ser perjudicial para una variedad de organismos vivos. El consumo excesivo de estos metales por los humanos puede causar una intoxicación acumulativa, cáncer, daños al sistema nervioso y finalmente la muerte (Lesmana, et al., 2009).

Los metales pesados son de gran preocupación, sobre todo debido a su conocida toxicidad para la vida acuática y la salud humana a nivel de trazas. Cuando se acumulan en el medio ambiente, existe el peligro de la bioacumulación en la cadena alimentaria y pueden alterar profundamente los procesos biológicos (El-Nady and Atta, 1996).

Los metales pesados como el plomo (Pb), arsénico (As), cobre (Cu), cadmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni), zinc (Zn), mercurio (Hg) y manganeso (Mn) son los principales contaminantes de las reservas de agua dulce debido a su naturaleza tóxica, no biodegradable y persistente (Babarinde et al., 2006).

El aumento del crecimiento industrial es la principal fuente de introducción de los metales pesados en medio ambiente incluyendo aire , el agua, el suelo y la biosfera. El patrón actual de la actividad industrial altera el flujo natural de los materiales e introduce nuevos productos químicos en el medio ambiente.. Al mismo tiempo el aumento creciente de las urbanizaciones a nivel mundial, también está generando problemas serios de contaminación tanto orgánica como inorgánica en las fuentes de abastecimiento de agua potable (Lee et al., 2012). Por los motivos expuestos, es muy importante tratar las aguas residuales contaminadas con metales pesados antes de su descarga al medio ambiente (Kurniawan et al., 2006) (Barakat, 2011). El plomo se utiliza principalmente en la fabricación y reciclaje de baterías de plomo, reparación de automóviles, pigmentos industriales, industria cerámica, pinturas y barnices, fabricación de

municiones, así como en la soldadura y aleaciones (NAS/NRC, 1993). El principal uso del plomo en los últimos años está dedicado a la fabricación de baterías, que representa el 75 por ciento del consumo mundial (UNEP, 2010).

Los compuestos orgánicos de plomo como él (tetraethyl and tetramethyl lead) se han utilizado ampliamente como antidetonantes en la gasolina y agentes lubricantes, aunque actualmente su uso en muchos países se está eliminando. Por esta razón, las concentraciones de plomo en el aire y los alimentos están disminuyendo. Sin embargo el agua de consumo constituye mayor aporte a la ingesta de este metal pesado. Al ser un elemento no biodegradable, genera una contaminación ambiental persistente afectando a la población en general (Patrick, 2006), (Spivey, 2007). Las concentraciones de plomo en el agua de consumo, son generalmente inferiores a 5 µg / litro, aunque concentraciones mucho más altas (por encima de 100 µg / litro) han sido medidas cuando se usan tuberías de plomo. La cantidad de plomo disuelto en las aguas de tuberías depende de varios factores, incluyendo el pH, la temperatura, la dureza del agua (WHO 2004).

Las concentraciones de plomo en las aguas residuales es muy variable y algunos autores las sitúan en el intervalo de 0,5 a 25 mg / L (Patterson, 1985). **6.3.1.**

6.3.1. Efectos tóxicos del plomo

Bajo ciertas condiciones ambientales, los metales pueden acumularse hasta niveles tóxicos y causar daños ecológicos (Jefferies and Firestone, 1984) El plomo, el cadmio y el zinc y el son potencialmente peligrosos si se vierten al medio ambiente debido a la alta toxicidad, por lo que estos metales pesados deben tenerse en especial consideración (Fan, et al., 2008), (Brown and Absanullah, 1971), (Moore, 1990).

Dichos contaminantes son especialmente dañinos sobre todo cuando alcanzan las masas de agua, que posteriormente serán utilizadas para la obtención de agua potable (Moore and Ramamoorthy, 1985).

Las exposiciones ocupacionales y ambientales a los metales pesados están estrechamente asociados con un mayor riesgo de varios tipos de cáncer. Aunque la carcinogénesis causada por metales pesados ha sido investigada

intensivamente, los mecanismos exactos de acción aún no están claros (Lee, et al., 2012).

Debido a sus múltiples aplicaciones industriales y a su alta persistencia en el medio ambiente, el plomo es un contaminante ambiental ampliamente distribuido en todo el mundo. Los efectos tóxicos de plomo y sus compuestos han sido investigados desde hace tiempo, si bien muchos resultados de estas investigaciones no son del todo concluyentes. La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer ha clasificado al plomo como posible carcinógeno humano (grupo 2B) y sus compuestos inorgánicos como probables carcinógenos humanos (grupo 2A) (García-Lestón et al., 2010), (IARC,1987, 2006). El plomo puede causar efectos adversos sobre el sistema hematológico y cardiovascular así nefrotoxicidad y neurotoxicidad (ATSDR, 2007).

6.3.2. Normativa regulatoria

En los últimos años, se han establecido en muchos países, nuevos y / o regulaciones más estrictas, junto con una mayor aplicación relativas a los vertidos de las aguas residuales. Este desafío ha provocado una intensa investigación en nuevas tecnologías de tratamiento avanzado, algunos de los cuales están actualmente abriéndose camino hacia instalaciones a gran escala. Por este motivo, en diferentes legislaciones se incluyen límites sobre los tipos y concentración de metales pesados que pueden estar presentes en el agua residual descargada.

Entre los metales más tóxicos están el plomo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu) y el mercurio (Hg), algunos de los cuales están recogidos en el Anexo X de sustancias prioritarias peligrosas contaminantes contenida en la Directiva Marco del Agua ([Directive 2000/60 / CE](#)). En el apartado 1.2.6 del anexo V de la Directiva 2000/60/CE queda definido el procedimiento para el establecimiento de NCA (Normas de Calidad Ambiental) [Environmental Quality Standards-(EQS)] de contaminantes en aguas, sedimento o biota.

Asimismo, la Directiva [2008/105/CE](#) estableció las NCA en el ámbito de política de aguas en la UE.La Norma de Calidad Ambiental (NCA) se considera como la

concentración de un determinado contaminante o grupo de contaminantes en el agua, los sedimentos o la biota, que no debe superarse en aras de la protección de la salud humana y el medio ambiente. Este umbral puede expresarse como Concentración Máxima Admisible (NCA-CMA) [Maximum Allowable Concentration.EQS-MAC], o como Media Anual (NCA-MA) [Annual Average (EQS- AA)].

Dichas Directivas fueron recientemente modificadas por la [Directive 2013/39/EU](#). Los datos para el Plomo contenidos en dicha normativa, establecen un valor del MAC-EQS de 14 µg/l (14ppb) para las aguas superficiales y continentales [MAC-EQS Inland surface Waters].

Para minimizar estos problemas potenciales para la salud, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha establecido los límites para los metales pesados en el agua potable (Maximum Contaminant Level (MCL) asignándole al plomo una concentración de 0,015 mg/L (15 µg/L) ([US-EPA 2006](#)) ([US-EPA, 2009](#)). Los ensayos de ecotoxicidad para el plomo utilizando "*P. subcapitata*", establecen un límite de EC₅₀ para el plomo de 1900-4600 µg/l (1,9-4,6 ppm) (US-EPA, 2001).

Así mismo, la WHO.(World Health Organization) ha establecido los valores de referencia de sustancias químicas cuya presencia en el agua de bebida es significativa para la salud, asignándole al Plomo un valor provisional (Provisional guideline value) en agua potable de 0,01 mg/L (10 µg/l) (WHO, 2004; 2011(a) y 2001(b). Este valor sigue vigente.

Con el objeto de proteger la salud pública y la seguridad, los diferentes Estados han desarrollado programas de control de las fuentes contaminantes de origen industrial. De esta forma se regulan y se controlan las descargas de aguas residuales a las estaciones de tratamiento, utilizando en la mayor parte de los casos como criterio de partida, las recomendaciones de la US.EPA. De esta forma los gobiernos municipales encargados de la gestión de estos efluentes, disponen de una herramienta muy eficaz para su control y seguimiento. Con este fin, se establecen unos límites de vertido para las diferentes especies contaminantes.

En el caso del plomo, su valor se ha fijado en 5 mg/L (5ppm) (City of Los Angeles, 1997).

De acuerdo con la información precedente, la presencia de los metales pesados presentes en las aguas residuales cobra cada día mayor importancia, por lo que es preciso dar un tratamiento adecuado a estos residuos industriales, con el objeto de evitar la contaminación de los sistemas acuáticos (Kaur, et al., 2013).

También las aguas residuales de origen urbano constituyen una fuente preocupante de aporte de metales pesados (Sorme and Lagerkvist 2002)

6.3.3. Tecnologías aplicadas para la eliminación de Plomo

Intercambio iónico

Algunos artículos utilizan intercambio iónico para la eliminación de plomo (II). En concreto en el artículo de Cigdem et al. (2000) utilizan intercambio catiónico para la eliminación de Hg, Cd y Pb de las aguas, durante la extracción de carbón de baja calidad procedente de Turquía. En él consiguen reducciones del 75% en la concentración del plomo, siendo la concentración inicial del ión de 15 ppm.

Pehlivan y Altum (2007), eliminan trazas de metales pesados, entre ellos plomo, con intercambio iónico utilizando unas nuevas resinas Lewatit CNP 80. En dicho artículo ensaya la resina de intercambio catiónico con concentraciones 10^{-3} M de los metales pesados, consiguiendo eliminaciones del 95-99 % en contactores tipo batch en 100-120 minutos.

Adsorción

La adsorción es una de las técnicas prometedoras para la eliminación de iones de metales pesados debido a su alta eficiencia, bajo coste y operación sencilla. Muchos adsorbentes tales como óxidos de hierro, carbones activados, caolinita y zeolita han sido estudiados para la eliminación de metales pesados. Sin embargo, hubo algunos problemas, tales como la baja capacidad de adsorción, agregación y su pobre resistencia mecánica, lo que ha limitado a la aplicación de estos materiales (Yanga et al., 2016).

El estudio de nuevos materiales más baratos que puedan utilizarse para la recuperación y eliminación de metales pesados es un aspecto muy importante en la industria. Existen una gran variedad de materiales susceptibles de utilizarse para eliminar metales pesados y en concreto el plomo. Bailey et al. (1999), hace una gran revisión de todos estos materiales que pueden ser de gran interés en un futuro. En las tablas siguientes se pueden observar los diferentes rendimientos obtenidos en función de los tipos de materiales utilizados.

Adsorbentes de materiales biodegradables

Además de los tratamientos clásicos en aguas residuales, la absorción de metales pesados es una técnica alternativa, principalmente porque utiliza materiales biológicos inactivos o muertos como adsorbentes que están generalmente disponibles a bajo coste y abundan en la naturaleza. En los últimos años, ciertos productos de desecho en la industria agrícola han sido utilizados con este fin.

La adsorción de plomo se encuentra de manera frecuente en los artículos de la bibliografía, cambiando entre ellos en la mayoría de casos el agente adsorbente, existiendo multitud de ensayos. Por citar dos ejemplos en los que se expone la versatilidad de productos, tenemos el artículo de Nuria Fiol que utiliza huesos de aceituna para la adsorción de plomo. El estudio utiliza concentraciones de 2.3×10^{-4} mol L⁻¹ de plomo (II) y consigue reducir tales concentraciones en un 80% a pH de 4.5-5 (Fiol et al., 2006).

Adesola et al. (2006) obtienen adsorciones superiores al 90 % utilizando como adsorbente hojas de maíz, para la eliminación de concentraciones de 100 ppm de la sal de plomo.

Adsorbentes minerales

Dentro de la bibliografía, el adsorbente mayoritario para el plomo es el carbón activo, con sus diferentes variaciones, aunque existen otras alternativas.

El carbono mesoporoso se considera una alternativa bastante atractiva en el campo de la adsorción debido a sus buenas propiedades, con estructuras ordenadas de poros, con un gran tamaño de poro, sus elevadas superficies y con

una alta estabilidad térmica y mecánica. Sin embargo, la superficie hidrófoba de carbono mesoporoso prístina no es adecuada para la absorción de metales pesados en disolución acuosa. Por lo tanto, este material debe ser modificado o funcionalizado para obtener buenos resultados, por ello Weichum Yanga et al (2016), realiza un estudio de un nuevo adsorbente de carbono mesoporoso estabilizado con alúmina (MC / Al₂O₃) que ha sintetizado. El potencial de adsorción de MC / Al₂O₃ para Cd (II) y Pb (II) en disolución acuosa se comparó con el carbono mesoporoso. Los resultados indicaron la MC / Al₂O₃ mostró un rendimiento excelente para la eliminación Cd (II) y Pb (II), la capacidad de adsorción alcanza 49,98 mg g⁻¹ para Cd (II) con una concentración inicial de 50 L⁻¹ mg y llegó a 235,57 mg g⁻¹ para Pb (II) con la concentración inicial de 250 mg L⁻¹, respectivamente.

En el caso de Susumita et al. (2008), realizan un estudio de adsorción con una disolución de 1000 ppm de Pb(II) con Kaolinite y Montmorillonite, calcinada a 500 ° C durante 10 horas obteniendo resultados muy viables. Gómez-Serrano et al. (1998) utilizan carbón activo suministrado por Merck para la adsorción de metales pesados, haciendo un análisis en concreto de la absorción para el cadmio, el mercurio y el plomo. Después de su estudio extrae procedimientos que mejoran la adsorción del cromo en disolución acusa. Sin embargo se encuentra que para el cadmio y el plomo obtiene unos rendimientos mucho menores y las condiciones obtenidas no son las esperadas para estos dos iones. Sreejalekshmi et al. (2009), estudian la eliminación del plomo, en conjunto con el complejo que forma este con el ácido cítrico, teniendo un sistema de Pb (II) y Pb (II) ácido - cítrico (Pb (II) -CA). Se realiza un estudio para aguas tanto de origen residual y no residual, utilizando como material carbón activo obtenido a partir de serrín. Después del estudio cinético y ver la influencia del pH, concluyen que el material puede utilizarse como un adsorbente rentable y que el pH presenta una influencia que se puede explicar por la especiación del Pb II y Pb-citric obteniendo los mejores resultados a un pH de 5. En cuanto al estudio cinético, obtienen un tiempo de contacto necesario de 4 horas para alcanzar el equilibrio, siendo una cinética de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. El proceso de proceso de absorción es controlado por la difusión en el poro, ajustándose a la isoterma de Lagmuir.

6.4. EL ESTRÉS HÍDRICO

El aumento de la población señalado anteriormente, se va a localizar _fundamentalmente en los países en desarrollo que ya sufren tradicionalmente estrés hídrico (UN 2005). Según el Consejo Mundial de Empresas para el Desarrollo Sostenible, (WBCSD, *World Business Council for Sustainable Development*) “el estrés hídrico se aplica a situaciones en las que no hay agua suficiente para todos los usos, ya sean industriales, agrícolas o domésticos”. La definición del umbral para el “estrés” en términos de agua disponible per capita es más compleja. Sin embargo, se ha propuesto que cuando la disponibilidad anual de agua dulce renovable per cápita sea inferior a 1.700 metros cúbicos, los países comienzan a experimentar un estrés hídrico periódico o regular. Por debajo de 1.000 metros cúbicos, la escasez de agua comienza a obstaculizar el desarrollo económico y la salud y el bienestar humanos, (WBCSD, 2006).

La escasez de agua dulce se describe comúnmente como una función de los recursos hídricos disponibles en relación con la población humana. (Rijsberman, 2006).

El indicador de *Falkenmark* es quizás la medida más utilizada del estrés hídrico y se define “como la fracción de la escorrentía anual total disponible para uso humano “. (*Falkenmark 1989*). Con base en el uso per cápita, las condiciones del agua en un área pueden clasificarse como: sin estrés, estrés, escasez y escasez absoluta (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Escala para medir el estrés hídrico. Adaptada de Falkenmark (1989)

| Indice(m ³ / persona) | Categoría |
|-----------------------------------|------------------|
| > 1700 | Sin estrés |
| 1.000-1.700 | Estrés |
| 500-1.000 | Escasez |
| < 500 | Escasez absoluta |

Fuente: Brown and Matlock (2011)

Este índice se utiliza típicamente para hacer evaluaciones en una escala a nivel de países, donde los datos están fácilmente disponibles y proporciona resultados que son intuitivos y fáciles de entender. Sin embargo, el uso de promedios anuales nacionales tiende a oscurecer la información de escasez importante a escalas más pequeñas. Un detallado estudio de los índices mas utilizados para medir el estrés pueden verse en el trabajo de Brown and Matlock (2011).

La distribución y el estado de los recursos hídricos y su disponibilidad, están sometidos a variaciones considerables entre los climas áridos y húmedos y así como durante las

estaciones húmedas y secas. Sin embargo, los promedios anuales muestran variaciones significativas en la disponibilidad de agua per cápita entre países como se aprecia en la Figura 6.1 (WWAP, 2015). La evolución del estrés del agua dulce en el intervalo de 1995 a 2025 puede verse en la Figura 6.2, (Hetzer K., 2007).

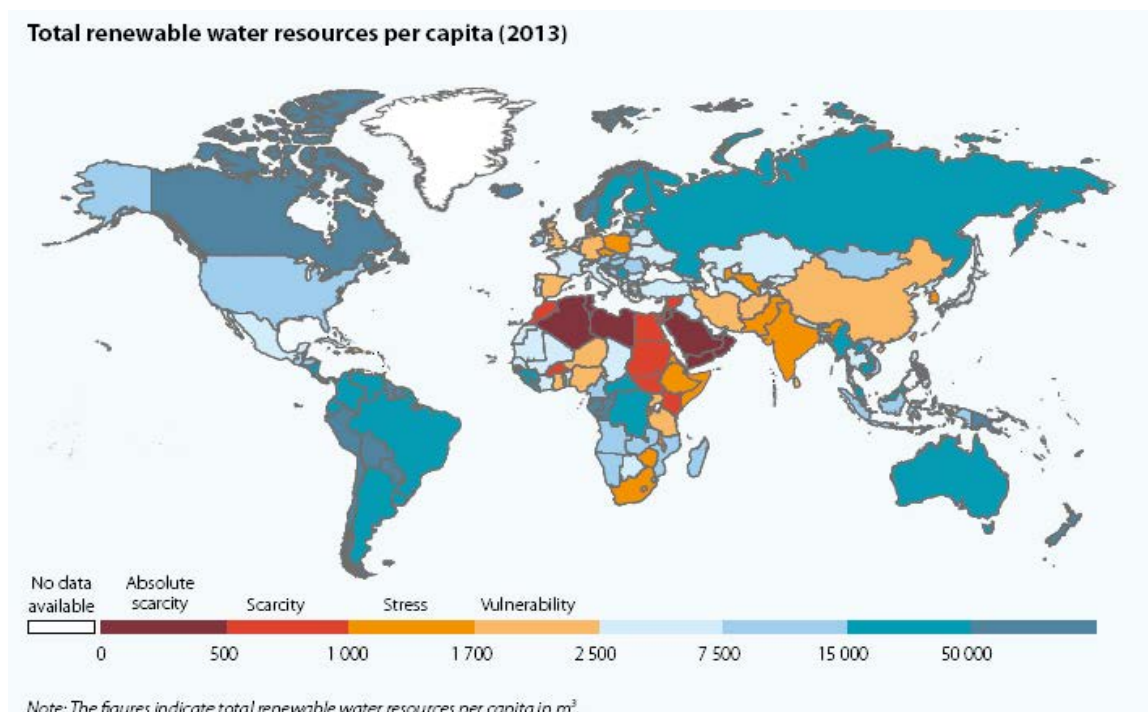


Fig.6.1. La distribución y el estado de los recursos hídricos y su disponibilidad per capita 2013.

Fuente: WWAP, with data from the FAO AQUASTAT database. Citado en: (WWAP, 2015). (<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>) (aggregate data for all countries except Andorra and Serbia, external data), and using UN-Water category threshold),

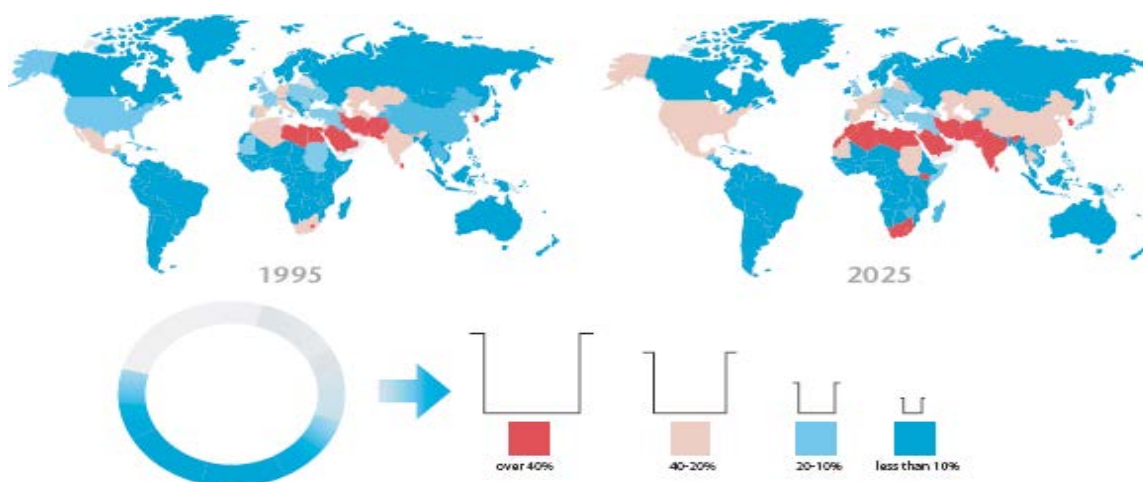


Fig 6.2. Evolución de la cantidad de agua que se retirará con respecto a la cantidad que está disponible. Fuente: World Business Council for Sustainable Development: Water Facts and Trends, citado en: (Hetzer Kajetan, 2007).

Como vemos en los últimos treinta años, el problema se agravó en amplias zonas del planeta, como los EEUU de América, Norte de Africa, la India y China fundamentalmente

El agua es un factor clave para la economía, la sociedad y el medio ambiente, y por lo tanto, un motor fundamental para el desarrollo sostenible y el nivel de vida. El agua se está convirtiendo en un recurso más importante que el petróleo, como consecuencia del aumento del estrés hídrico mundial, mientras que el volumen disponible de agua dulce en la tierra escasea. Por este motivo, además de implementar tecnologías innovadoras para el suministro eficiente y eficaz de agua y saneamiento, es preciso resolver el problema de la financiación de los proyectos relacionados con el tema del agua. Por este motivo, existe una necesidad urgente de crear estructuras financieras más adecuadas, especialmente para que los emprendedores puedan asumir el desarrollo de proyectos de tamaño mediano/pequeño. La relación entre la población y los recursos de agua disponibles puede verse en la Figura 6.3

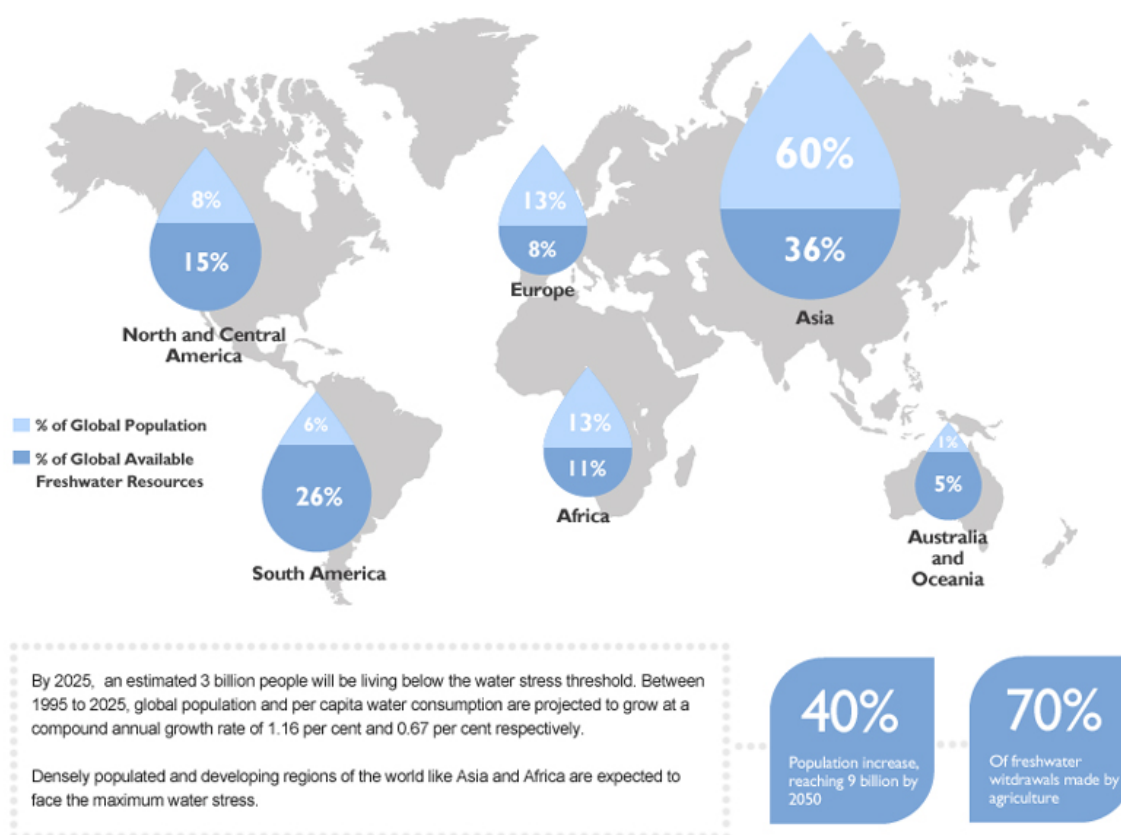


Fig.6.3. Distribución global de la población en relación con los recursos de agua disponibles.

La escasez de agua es uno de los temas centrales del siglo XXI. En su informe *Global Risks 2013*, el Foro Económico Mundial (WEF, World Economic Forum's), identificó las

“Crisis del suministro de agua” como uno de los impactos más altos y los riesgos más probables a que se enfrenta nuestro planeta. (WEF, 2013).

El informe Global Risks 2013 del Foro Económico Mundial, se desarrolló a partir de una encuesta anual a más de 1.000 expertos de la industria, el gobierno, la academia y la sociedad civil, que revisaron los efectos de 50 riesgos globales. Las área encuestadas abarcaron cinco categorías: *“Económica, Medioambiental, Geopolítica, Social y Tecnológica”*. Para cada riesgo global, se preguntó a los encuestados: "En una escala del **1 al 5**, ¿Cuál es la **probabilidad** de que este riesgo ocurra durante los próximos 10 años?", y "Si ocurriera, ¿cuál sería el tamaño del **impacto** de Este riesgo? " Las respuestas agregadas a estas dos preguntas, se representan en un diagrama (X ; Y) de dispersión del Panorama Global de Riesgos.

En la Figura 6.4 se muestran los *“riesgos medioambientales”* posibles en un sistema coordinado (X,Y), donde en el Eje (X), se representa la Probabilidad de que el riesgo se presente en los próximos diez años, en el Eje (Y), se indica el valor del impacto si el riesgo se produjera en una escala de 1-5. De acuerdo con el análisis realizado por el WEF, en 2013, se presentan unos riesgos importantes para: *Persistencia del clima extremo, la contaminación irremediable, el uso indebido de la tierra y los cauces fluviales, la urbanización mal gestionada así como la sobreexplotación de especies.*

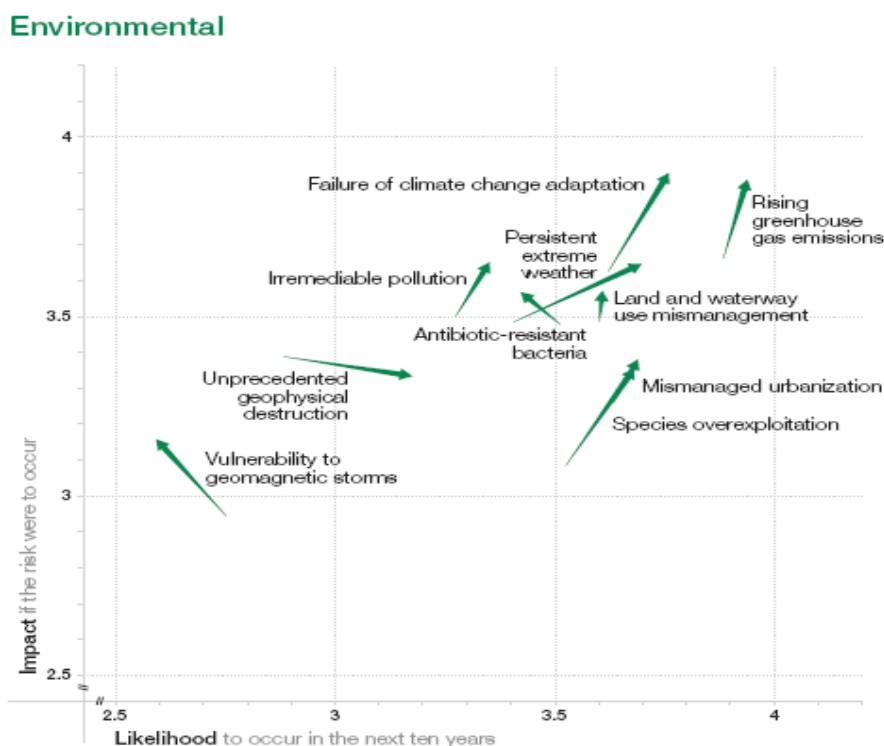


Fig.6.4. Panorama Global de Riesgos medioambientales 2013. Fuente: (WEF, 2013).

En la Fig.6.5. se observa como la “*crisis de abastecimiento de agua*”, presenta un riesgo máximo (3,9 ; 4) en una escala de valor 5.

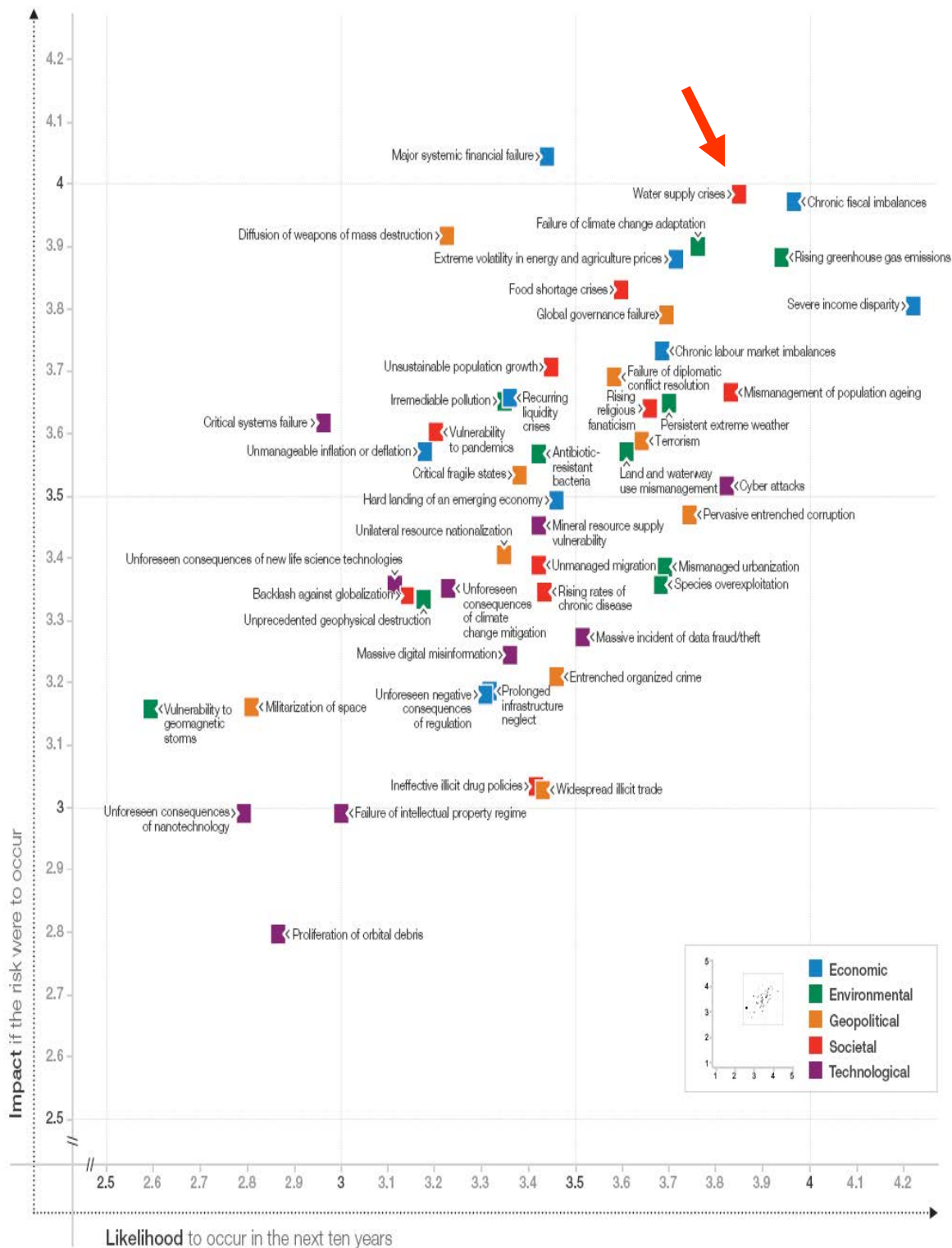


Fig.6.5. Panorama Global de Riesgos 2013. Fuente: (WEF, 2013).

Los 5 riesgos máximos por *probabilidad e impacto*, se pueden observar en la Figura 6.6 (a) y (b). La crisis en el “*abastecimiento de agua*”, tiene unos valores muy elevados para ambos parámetros.

Likelihood

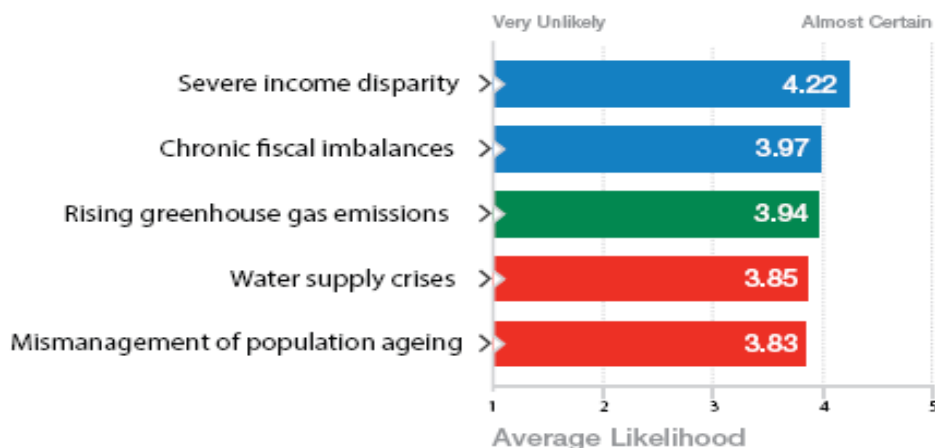


Fig.6.6 (a). Los cinco riesgos principales en términos de Probabilidad. Fuente: (WEF, 2013).

Impact

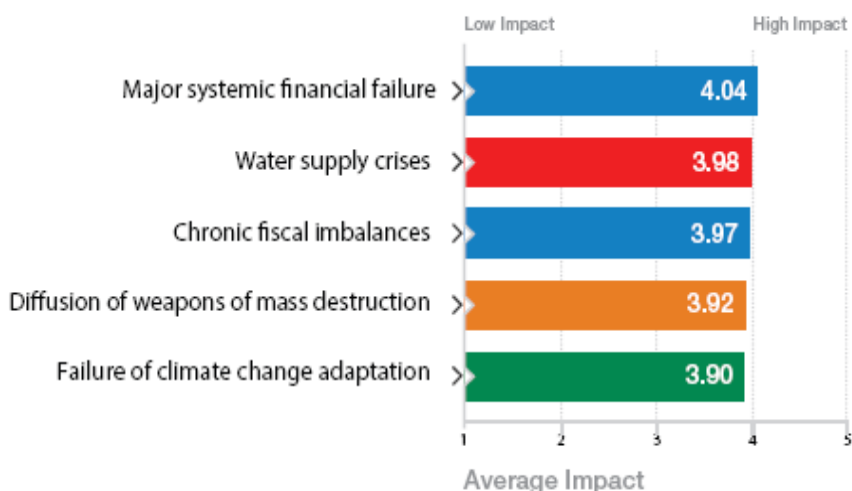


Fig.6.7. (b). Los cinco principales riesgos en términos de Impacto. Fuente: (WEF, 2013).(Fig4)

En el 2016, el Foro Económico Mundial (*WEF-World Economic Forum*), (WEF, 2016), publicó un nuevo informe de Riesgos, situando al “*cambio climático y la crisis del agua*” en primer y tercer lugar dentro de los 5 riesgos mas importante que corre el planeta. Ambos riesgos están correlacionados y a su vez tienen efectos desastrosos en otras áreas tales como la seguridad alimentaria, generando importantísimas crisis sociales, así

como aumentando las migraciones. En la Figura 2.49 podemos ver el Panorama Mundial de los Riesgos 2016, en términos de impacto vs. probabilidad, en una escala de 1 a 7. El 1 representa un riesgo que no es probable que ocurra o tenga impacto, y 7 un riesgo que es muy probable que ocurra y tenga Impactos masivos y devastadores. En dicho gráfico vemos como la *crisis del agua* tiene unas coordenadas de (5,2; 5,2) (Fig. 6.7). En la Figura 6.8, se representa la interdependencia entre los diferentes riesgos.

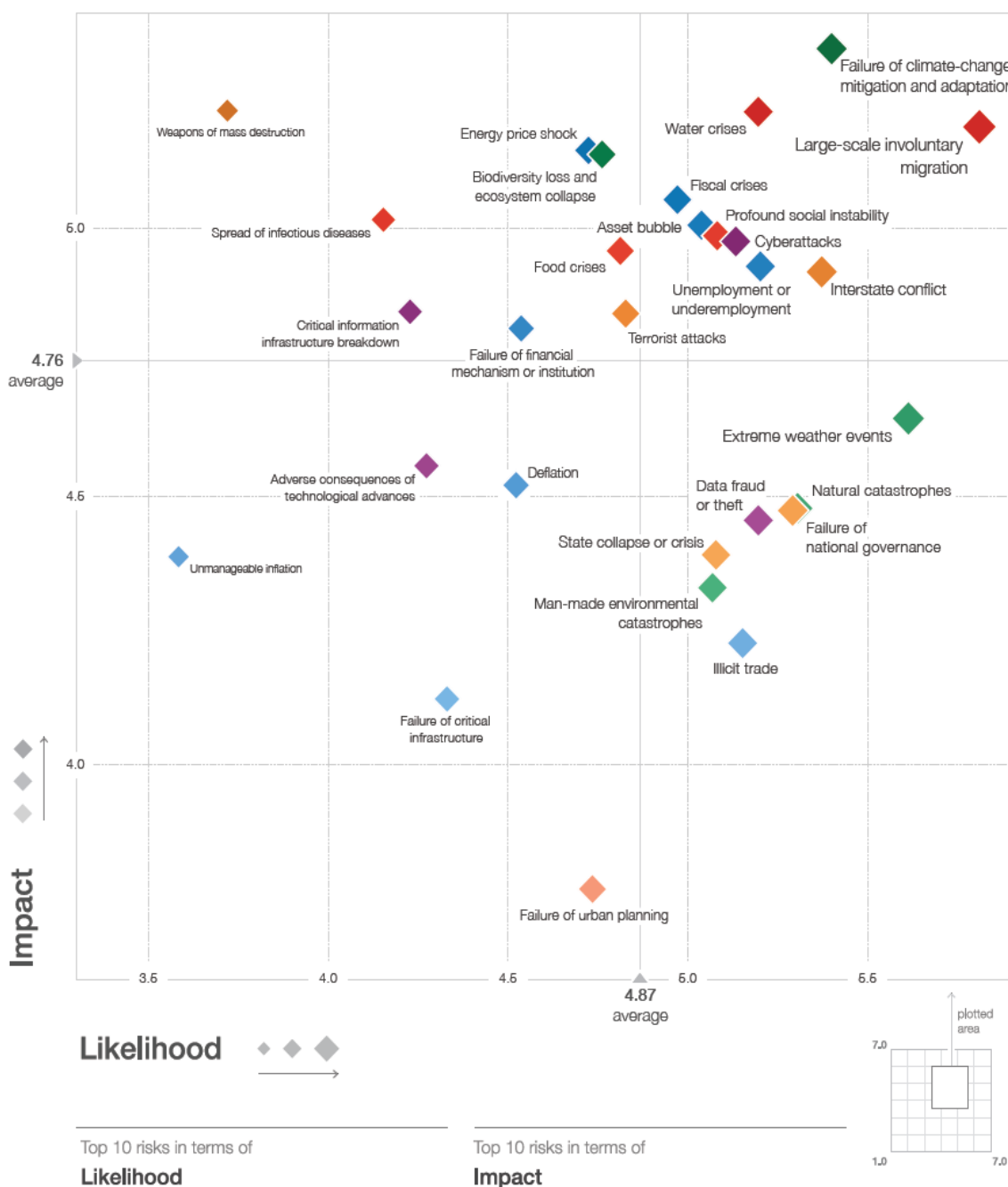


Fig.6.7. Situación de los diferentes riesgos a nivel mundial. Fuente: Global Risks Perception Survey 2015, citado en: WEF, 2016.

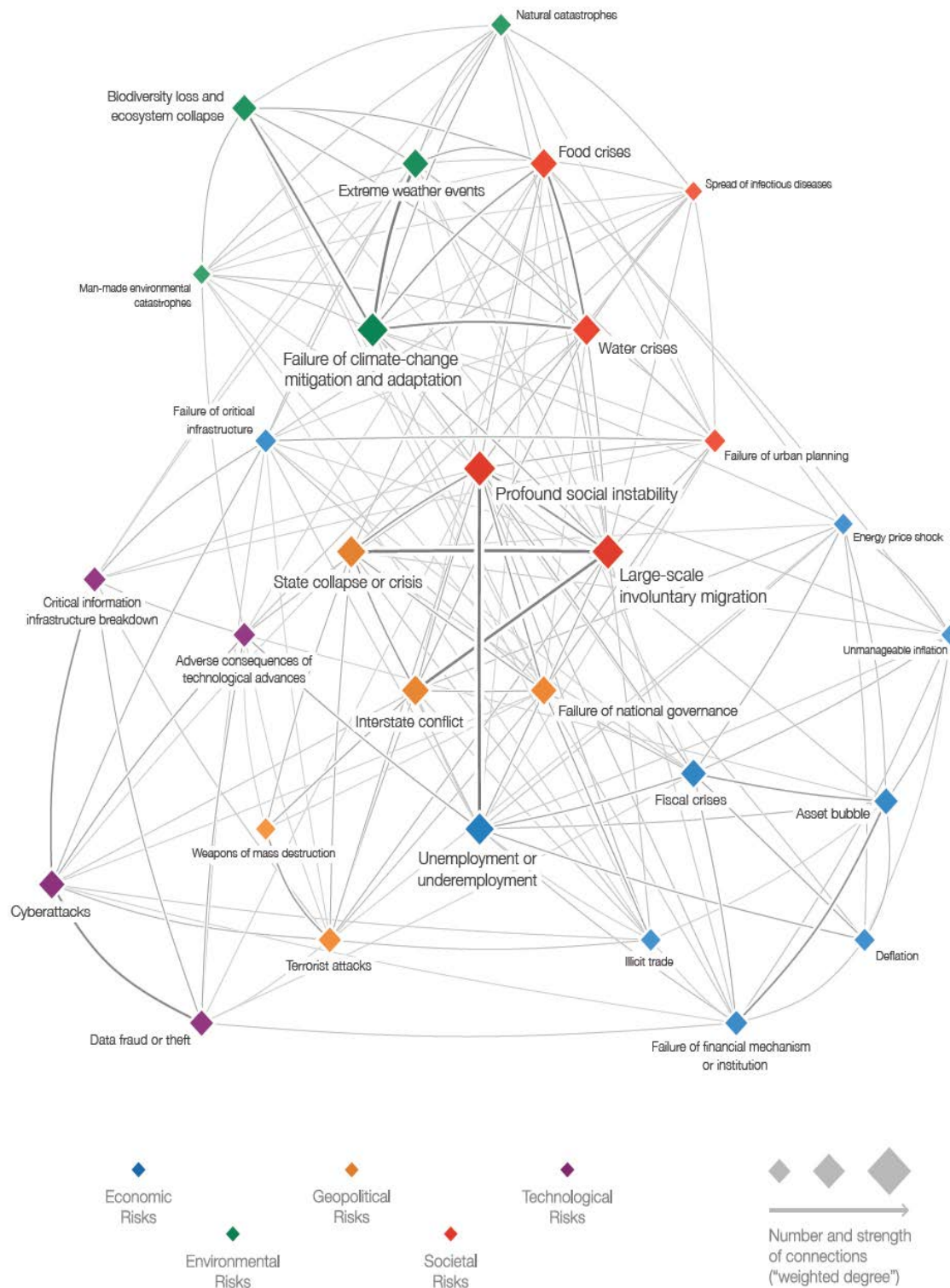


Fig.6.8. Mapa Global de Interconexiones de Riesgos 2016. Fuente: Global Risks Perception Survey 2015, citado en: WEF 2016.

La organización **WORLD RESOURCES INSTITUTE (WRI)** (<http://www.wri.org/>) a través de **AQUEDUCT**, publican información actualizada mediante mapas interactivos para ver la

situación del agua a nivel mundial. El “*riesgo general de agua*”, identifica las áreas con mayor exposición a los riesgos relacionados con el agua y representa un sumatorio de todos los indicadores seleccionados en relación con las categorías de cantidad, calidad y riesgo regulatorio.

La herramienta de cartografía de riesgo global del agua de “**Aqueduct**”, ayuda a empresas, inversionistas, gobiernos y otros usuarios a entender dónde y cómo emergen los riesgos y oportunidades del agua en todo el mundo. El Atlas utiliza una metodología sólida, revisada por pares y con los mejores datos disponibles, para crear mapas globales de riesgo de agua en alta resolución y con posibilidad de ser personalizables (Gassert et al. WRI (2015). <http://www.wri.org/resources/maps/aqueduct-water-risk-atlas>



Las Figuras 6.9, 6.10 y 6.11, muestran la situación global del agua en 2015, una ampliación de la zona correspondiente a Europa y el Norte de Africa, así como una proyección para el año 2040 respectivamente. En el 2015, vemos como Europa, básicamente tiene un riesgo medio-alto, entre el 20-40%. En el avance para 2040, vemos el gran aumento de la crisis en amplias zonas del planeta, donde los EE.UU, la zona del sur de Africa, la India, China, Indonesia y Australia, presentaran riesgos elevados entre el 40-80%. Por el contrario **España**, los países del norte de Africa, Turquía, Golfo Pérsico, Afganistán, Pakistán y las parte de las antiguas repúblicas de la URSS, presentan un riesgo extremadamente alto, mayor del 80%.

Water Stress by Country : 2015

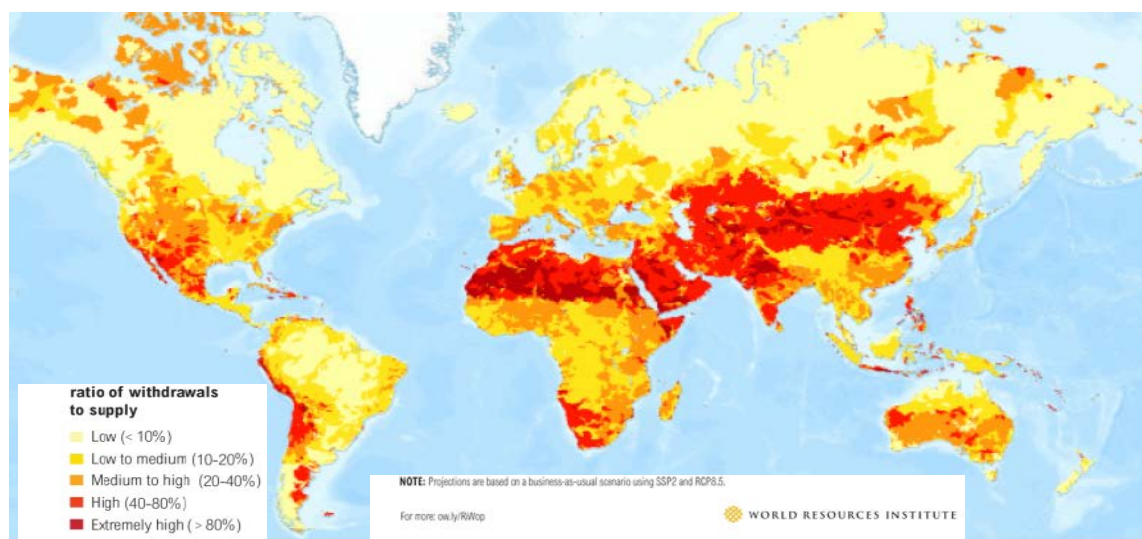


Fig.6.9. Mapa global del estrés hídrico en el 2015. Fuente: WRI, 2015.

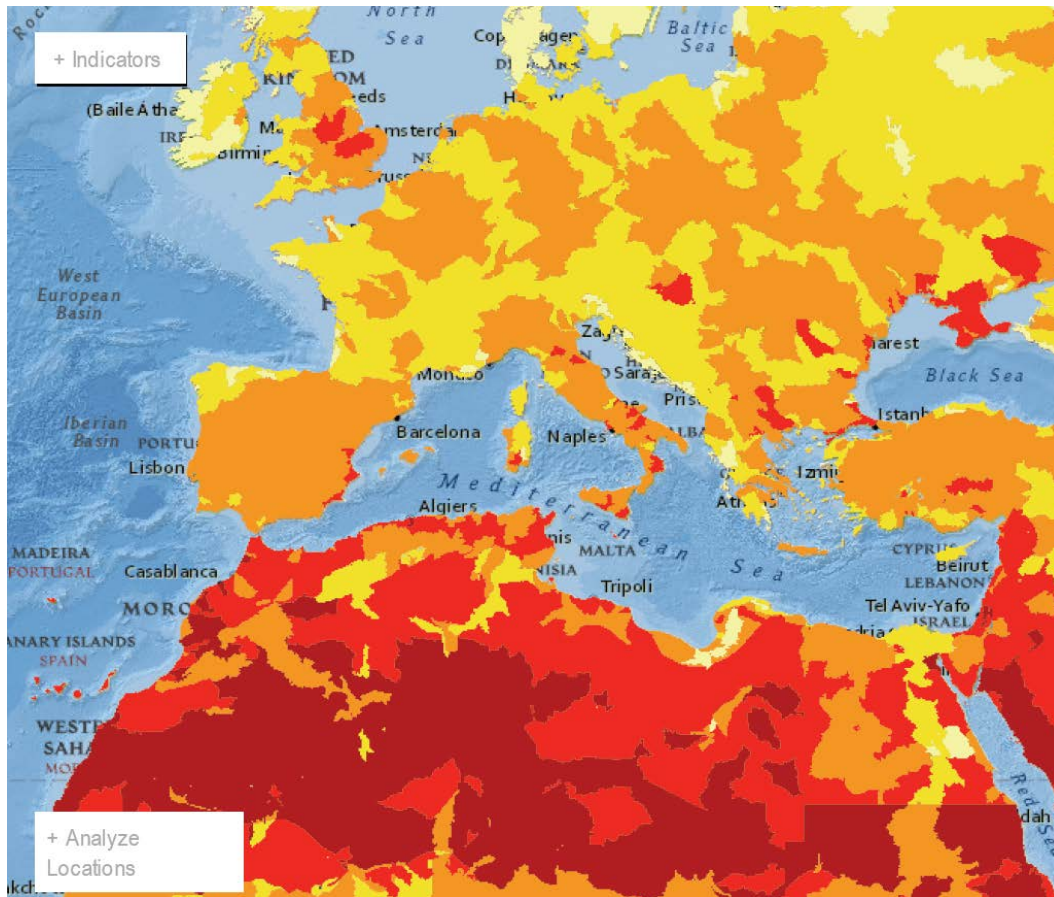


Fig.6.10. Ampliación del Mapa global del estrés hídrico en el 2015. Fuente: WRI, 2015.

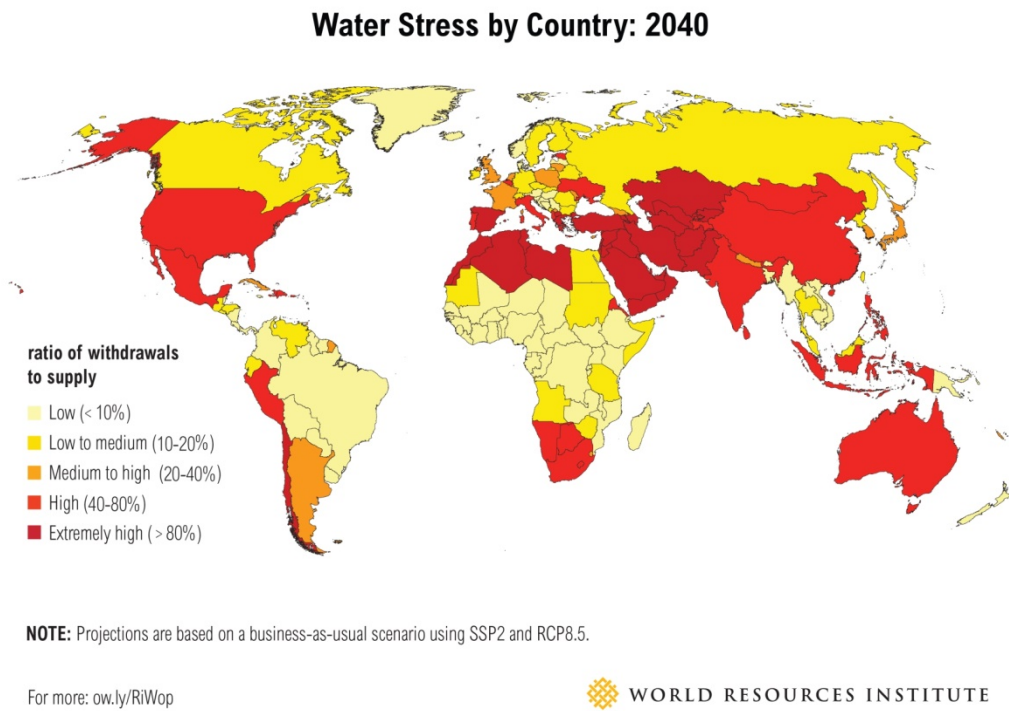


Fig. 6.11. Proyección del Mapa global del estrés hídrico en el 2040. Fuente: WRI, 2015.

6.5. LOS EFECTOS DEL CAMBIO CLIMÁTICO

El cambio climático podría tener impactos significativos en los recursos hídricos de todo el mundo debido a las estrechas conexiones entre el clima y el ciclo hidrológico. El aumento de las temperaturas aumentará la evaporación y conducirá a aumentos en la precipitación (aunque no necesariamente de donde proviene el agua evaporada). En general, el suministro mundial de agua dulce aumentará. Pero tanto las sequías como las inundaciones pueden llegar a ser más frecuentes en diferentes regiones en distintos momentos, y se esperan cambios dramáticos en las nevadas y la deshielo en las zonas montañosas. El cambio climático también podría significar un aumento en la demanda de riego agrícola, aspersores de jardín, e incluso piscinas.

Las negociaciones previas sobre el cambio climático de Copenhague de 2009, que pretendían limitar el calentamiento global a 2 grados Celsius, ahora parecen insuficientes para cumplir este objetivo. Datos más objetivos predicen como muy probable un aumento a largo plazo de más de 3.5 grados Celsius. El escenario más pesimista, suponiendo que no haya cambios en las políticas y medidas gubernamentales ya adoptados o promulgados a mediados de 2011, habla de un aumento posible de 6 grados Celsius o más. Si los compromisos actuales de control de emisiones siguen sin cumplirse, es posible predecir un aumento de la temperatura media mundial de 4 grados Celsius para la década de 2060. Esto probablemente conduciría a impactos negativos, tales como el *aumento de la intensidad de la sequía* en varias regiones del planeta, un aumento de la frecuencia de los ciclones tropicales de alta intensidad, la inundación de las ciudades costeras a medida que el nivel del mar aumenta, etc. (WEF, 2013).

Todas estas previsiones tendrían efectos catastróficos sobre, *la escasez de agua*, el aumento de la inseguridad alimentaria, el desplazamiento masivo de poblaciones, así como cuantiosas pérdidas económicas. En este sentido cabe recordar los efectos del *huracán Katrina*, que tuvo lugar entre el 23 y el 30 de agosto de 2005. Se trata del huracán que ha provocado más daños económicos, así como uno de los cinco huracanes más mortíferos, de la [historia de Estados Unidos](#) y el sexto más intenso de todos los huracanes registrados en el Atlántico. (https://es.wikipedia.org/wiki/Hurac%C3%A1n_Katrina)

Al menos 1833 personas fallecieron debido al propio huracán o las consiguientes inundaciones, convirtiéndose en el huracán más mortífero en la historia de los EE.UU. El mayor número de muertes se registró en Nueva Orleans quedando inundada como consecuencia del fallo de

su sistema de diques. La suma de los daños materiales provocados por el huracán y de los problemas derivados de los mismos se llegaron a estimar en 150 000 millones de dólares (Burton, et al. 2005) y es considerado como el mas costoso de los registrados en América (NOAA, 2011). Las consecuencias medioambientales del huracán fueron enormes, tales como, erosión en las playas, destrucción de ciertas áreas costeras e inundación de tierras interiores, así como vertidos de petróleo. Las aguas que inundaron Nueva Orleans, fueron bombeadas hacia el lago Pontchartrain, causando grandes daños ecológicos, como consecuencia de su contenido contaminante formado por una mezcla de aguas residuales, bacterias, metales pesados, pesticidas, sustancias tóxicas y crudo (Sheikh,, 2005).

En la Figura 6.12 vemos los efectos de las pérdidas económicas relacionadas con catástrofes naturales seleccionadas.

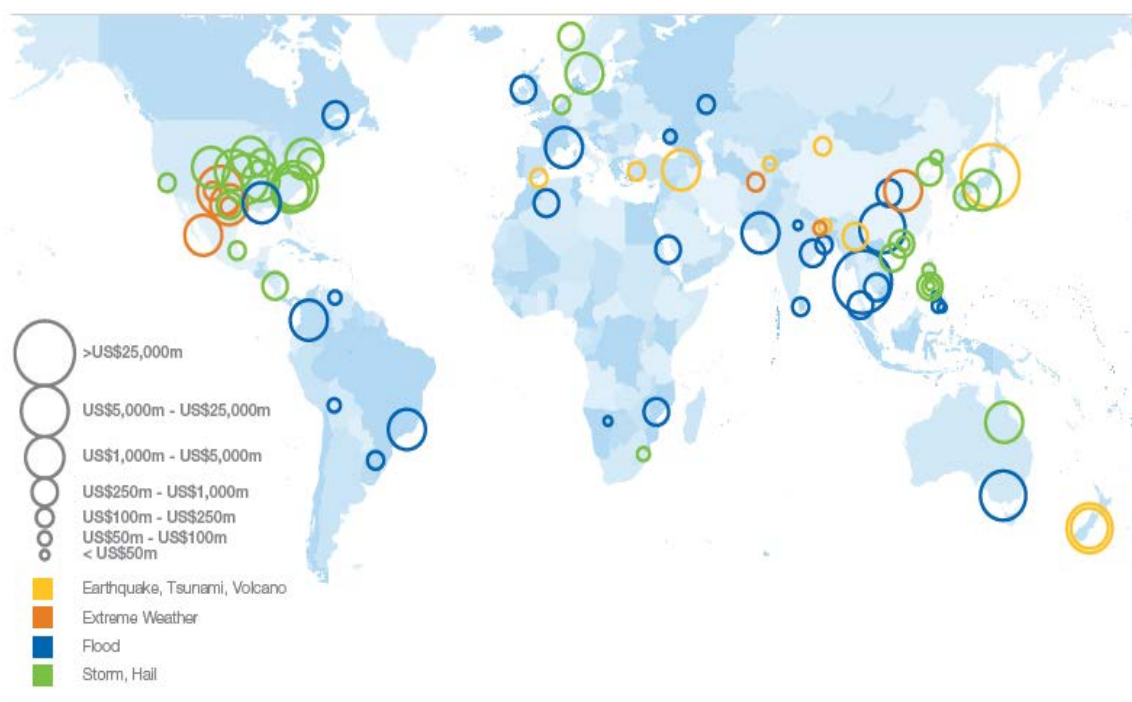


Fig.6.12. Mapa global de las pérdidas económicas debidas a desastre naturales. Fuente : WEF, 2013 (Adapted from sigma natural catastrophe data base of Swiss Reinsurance Company).

Este tipo de desastres naturales sabemos que serán más frecuentes y graves a medida que el clima continúe cambiando. En la Figura 6.13, vemos las previsiones entre el 2030 2050 y el 2080, para los efectos del cambio climático, en diferentes sectores. (WEF, 2013).

En lo referente a los “*efectos sobre el agua*”, vemos como un aumento entre 1-2°C supondría una amenaza al abastecimiento local de agua a medida que los glaciares se van derritiendo. Un cambio en el intervalo 2-4° C se producirían cambios en la disponibilidad de agua, que amenazan a mil millones de personas. Si por el contrario, el cambio se produce entre 4-5° C se producirían amenazas en las principales ciudades de todo el mundo como consecuencia del aumento del nivel del mar (WEF, 2013).

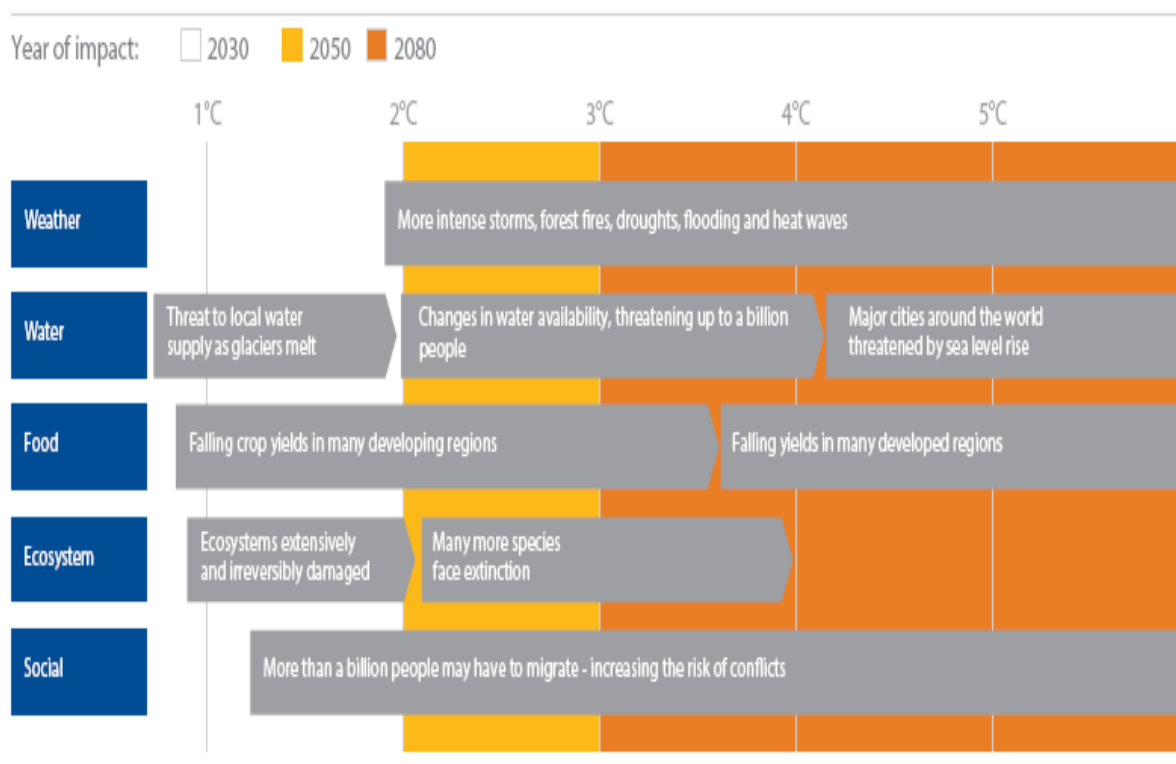


Fig. 6.13. Posible impacto del calentamiento global en diferentes sectores. Escenario A1B del IPCC. Fuente: WEF, 2013 (Adapted from *Shaping Climate-Resilient Development: A Framework for Decision-Making*. 2009. Economics of Climate Adaptation Working Group).

El Grupo de expertos sobre el cambio climático de la UE, sugiere que los costos de los impactos del cambio climático aumentarán en magnitud a largo plazo, a medida que la temperatura global se incremente, pudiendo alcanzar entre el 5% y el 20% del PIB (o más) EU-CCEG (2008).

En el Panorama de Riesgos Mundiales 2016, los riesgos ambientales tales como el fracaso en la *mitigación y adaptación al cambio climático*, es considerado el riesgo potencialmente más impactante y el tercero más probable, junto con *crisis de agua*. El resultado de estos riesgos han pasado de ser supuestamente hipotéticos, a ser hoy una realidad, como consecuencia de que no se han adoptado *medidas suficientes* para abordarlos.

En la Figura6.14 puede verse como este riesgo tiene unas elevadas coordenadas de (Impacto, Probabilidad) de (5,4; 5,4), en una escala máxima de 7 unidades (WEF, 2016).

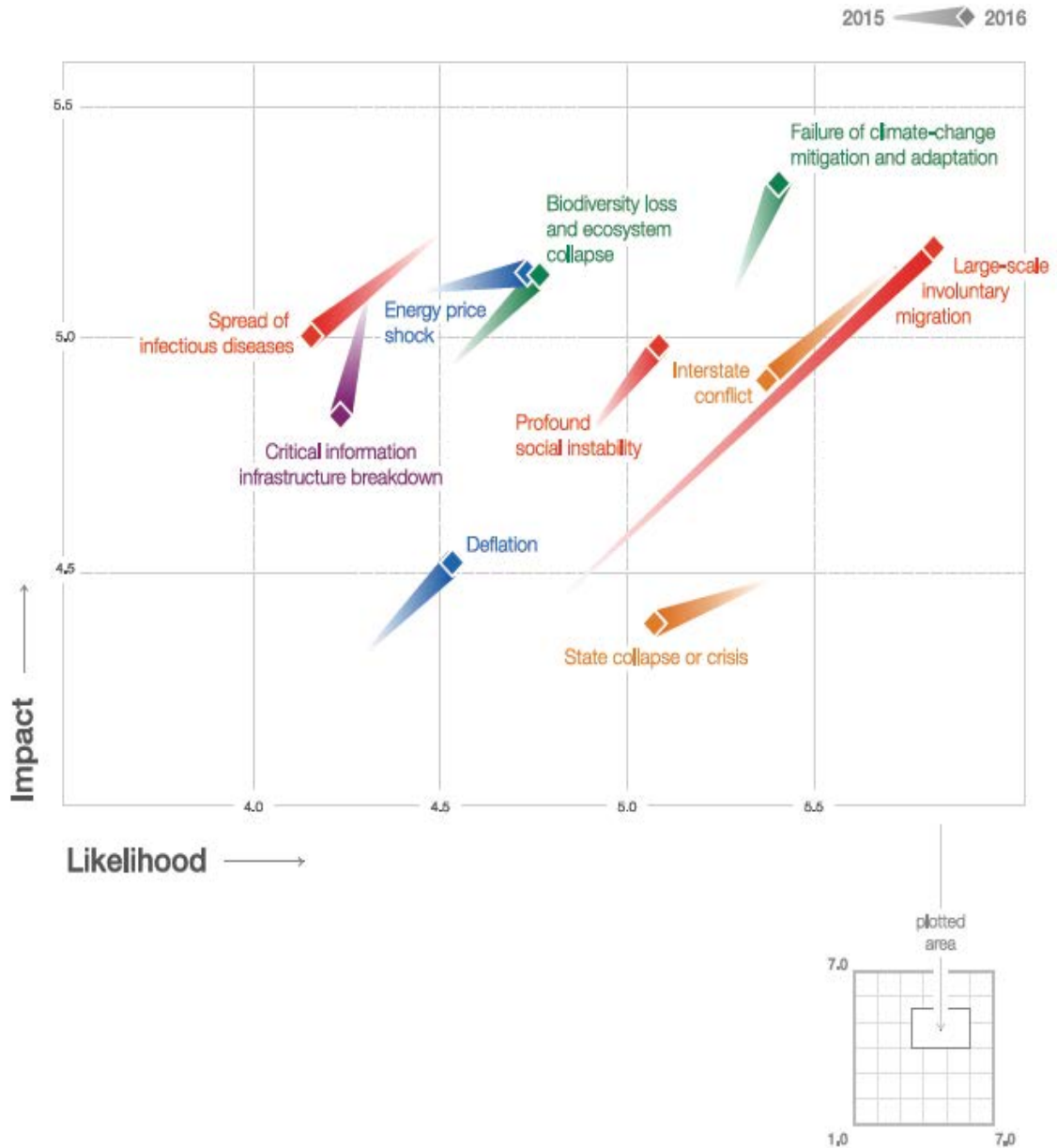


Fig.6.14. Valores del Impacto vs. Probabilidad para los 10 riesgos mundiales más cambiantes, dentro del panorama mundial de riesgos 2015-2016. Fuente: Risks Perception Survey 2015, en (WEF, 2016).

A continuación nos referiremos a dos efectos significativos del cambio climático, como son los peligros de inundaciones costeras y la acidificación del agua marina.

6.5.1. Efectos sobre la elevación del nivel del mar

Los estudios realizados sobre la elevación del nivel del mar, muestran que ha aumentado a lo largo del siglo XX, con una tasa media muy probable entre 1900 y 2010 de 1,7 [1,5 a 1,9] mm año⁻¹ y 3,2 [2,8 y 3,6] mm año⁻¹ entre 1993 y 2010. El mapa de elevación media del nivel del mar puede verse en la Figura 6.15 (Menéndez and Woodworth, 2010). Un análisis detallado de los efectos del cambio climático sobre el sistema costero puede encontrarse entre otros, en la obra de Wong and Losada (IPCC 2014).

Si bien los impactos potenciales a nivel mundial de los daños causados por las inundaciones costeras y la pérdida de tierras en los asentamientos humanos en el siglo XXI son importantes, estos daños podrían reducirse considerablemente implementando medidas de protección. Se estima que para el 2100, entre 72 y 187 millones de personas podrían ser desplazadas asumiendo una elevación del nivel del mar entre 0,5 a 2,0 m en 2100, en el supuesto de que no se desarrollen medidas de protección contera. En la Figura 6.16 se muestra una proyección del desplazamiento por regiones de la población a lo largo del siglo XXI y en la Figura 6.17 se recogen los costos anuales de protección costera por regiones en 2100, Nicholls et al. (2011).

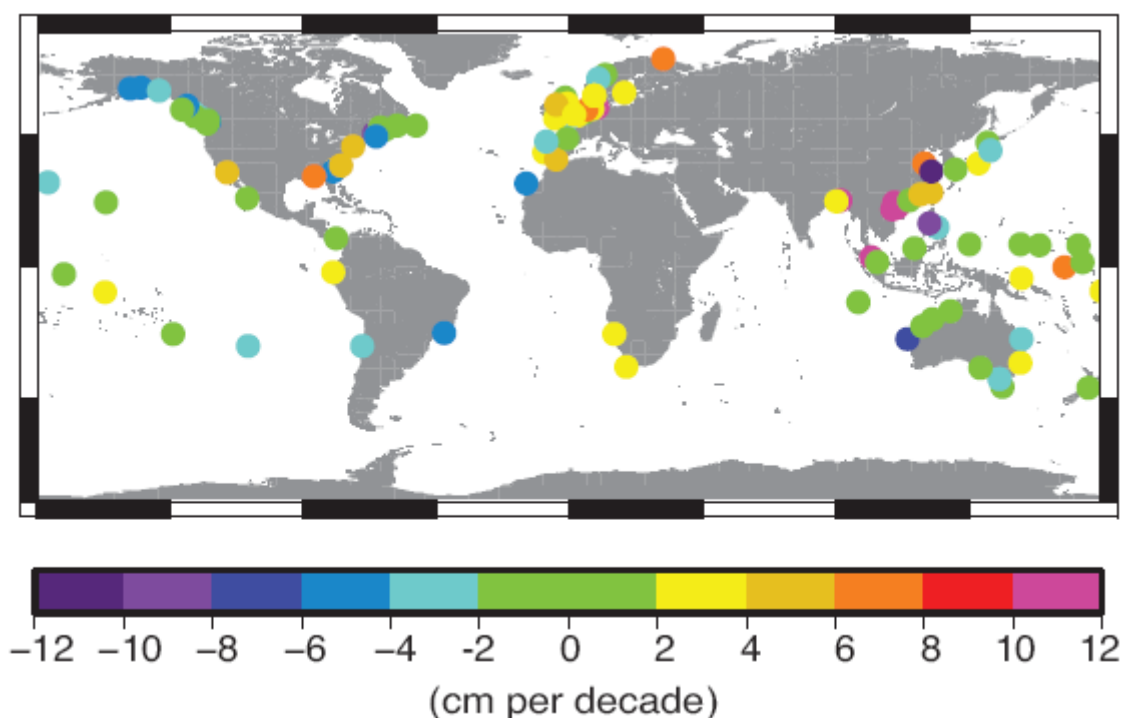


Fig. 6.15. Tendencias estimadas en la variación del nivel del mar en los últimos 50 años (cm por década). Fuente: Menéndez and Woodworth, 2010, en IPCC (2013).

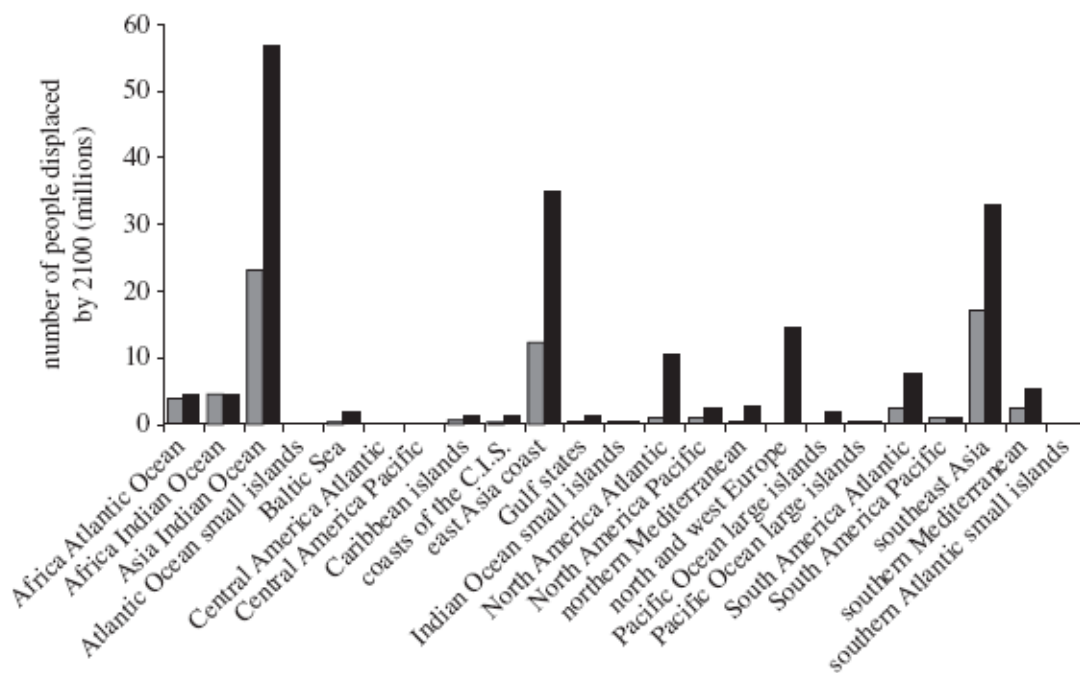


Figura 6.16. Distribución del desplazamiento neto de la población a lo largo del siglo XXI por regiones, no asumiendo protección alguna contra el aumento del nivel del mar de 0,5 m (barras grises) y 2,0 m (barras negras). C.I.S., Comunidad de Estados Independientes (Commonwealth) Fuente: Nicholls, et al.(2011).

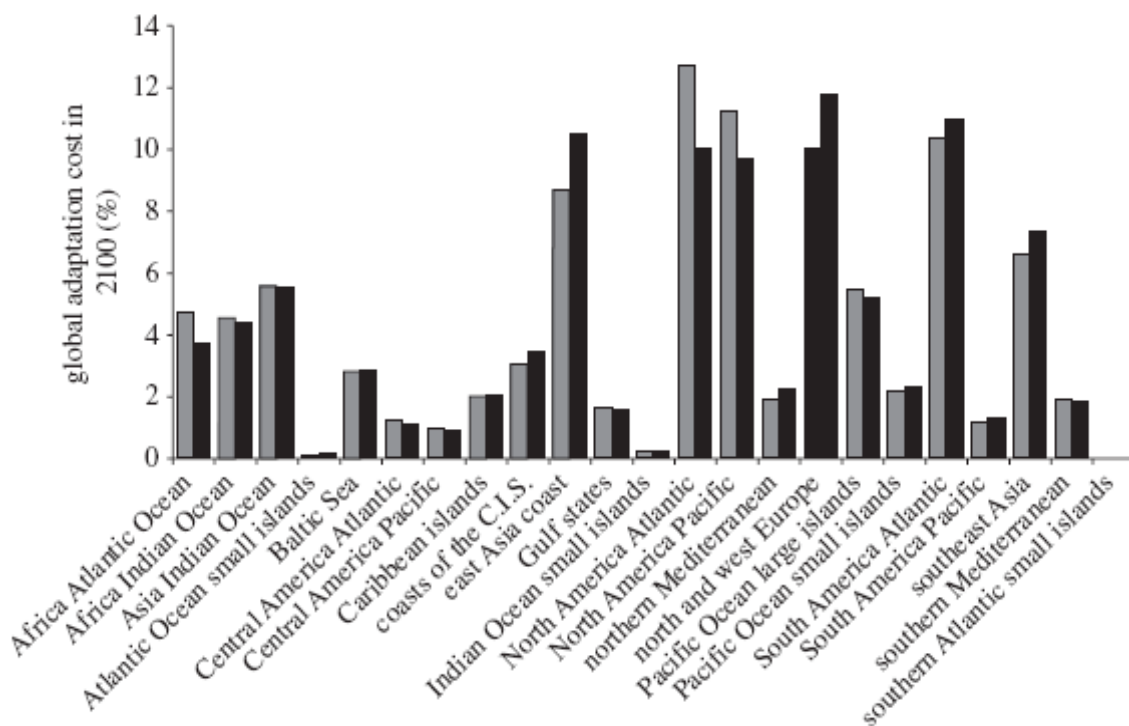


Fig.6.17 El costo anual de protección por región costera en 2100, como porcentaje de la inversión de protección global para una proyección de aumento del nivel del mar de 0.5 m (barras grises) y 2.0 m (barras negras) para 2100. C.I.S., Comunidad de Estados Independientes (Commonwealth) Fuente: Nicholls, et al.(2011).

Hunter (2012), ha desarrollado una técnica para estimar el nivel del mar, y a partir de esta información, se podría hacer una proyección sobre la altura mínima de elevación de las estructuras protectoras para un período futuro con el objeto de evitar los efectos del cambio climático.

En la Figura 6.18 puede verse una estimación del aumento de la altura (m) de las estructuras contra inundaciones para el período 2081-2100, para mantener el mismo nivel de protección tomando como referencia las variaciones del nivel del mar experimentadas en el período 1986-2005 (Wong and Losada, et al. (IPCC 2014).

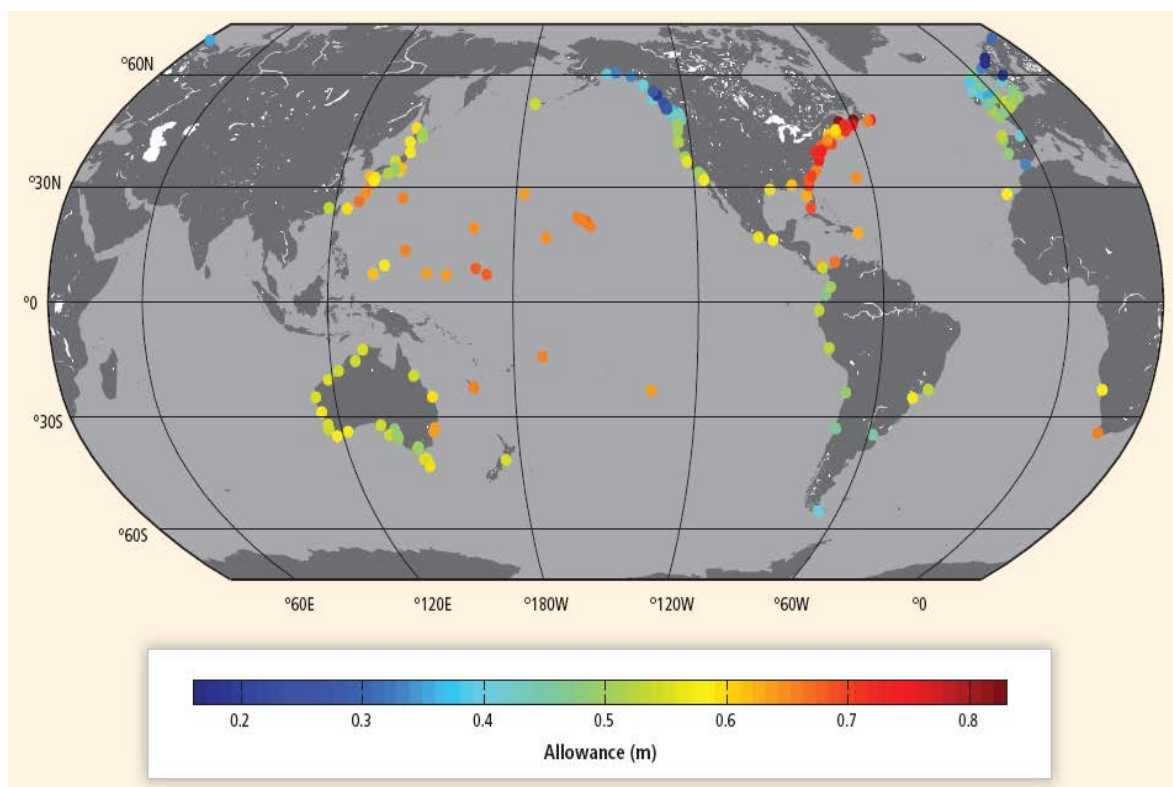


Fig. 6.18. Estimación del aumento de la altura (m) las estructuras de protección contra inundaciones para el período 2081-2100. Fuente: Wong, P.P., I.J. Losada, et al. (IPCC 2014).

Un mapa de la situación de las 20 ciudades costeras más vulnerables a los efectos de la elevación del nivel del mar, suponiendo un aumento estimado entre 0,2 y 0,4 m puede verse en la Figura 2.61, (Hallegate et al. 2013).

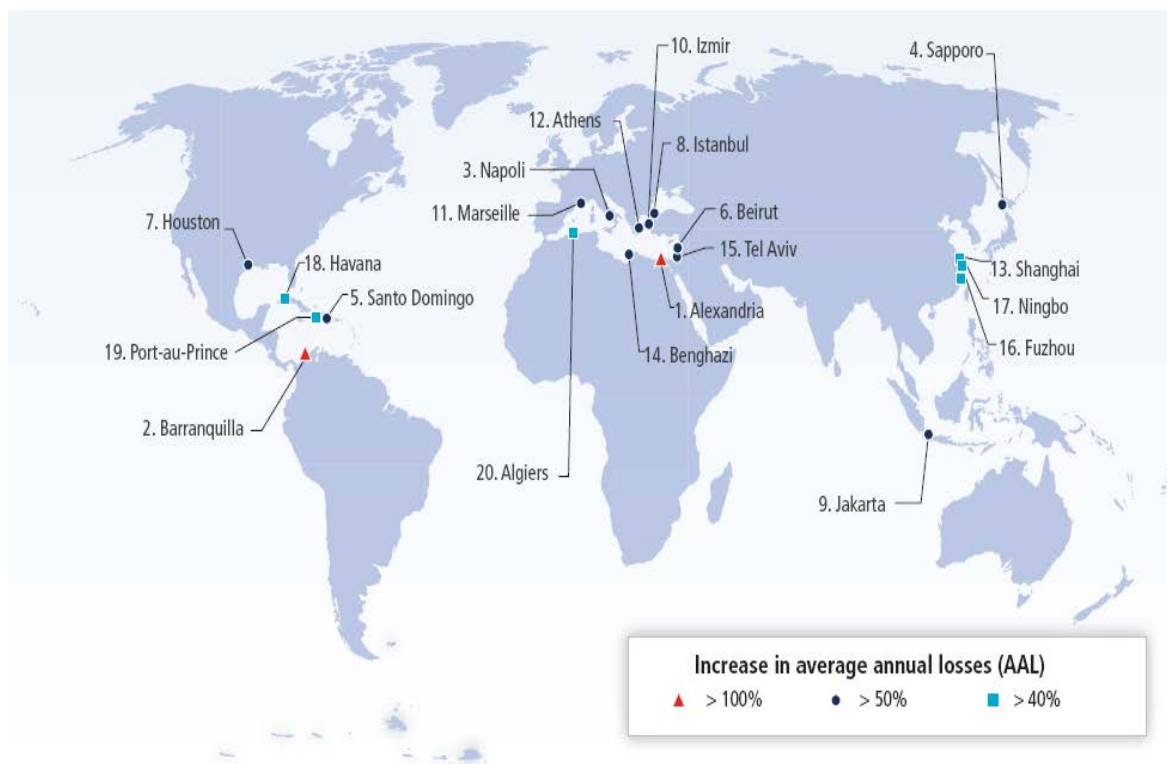


Fig. 6.19. Las 20 ciudades donde las pérdidas medias anuales (AAL) aumentan más en términos relativos en 2050 en comparación con 2005. Fuente: Hallegatte et al., 2013, citado en Wong and Losada (IPCC 2014).

6.5.2. Efectos sobre la acidificación del agua de mar

Son numerosas las contribuciones realizadas por varios autores a este problema medioambiental, pudiendo citar las recopilaciones encontradas en UNEP (2010); Rhein, M. et al (2013), Pörtner, H.O et al (2014), entre otras.

Una de las consecuencias más significativas del cambio climático, son los resultados de las emisiones de gases de efecto invernadero sobre todo el dióxido de carbono, en la acidificación que experimentan fundamentalmente las aguas superficiales de los océanos. Las emisiones de CO₂ han aumentado en los últimos 200 años, debido principalmente a la industrialización y la agricultura, lo que implica un mayor uso de los combustibles fósiles, así como cambios del uso de la tierra (Sabine et al. 2004)

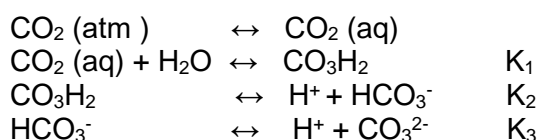
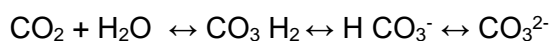
Otras actividades humanas continúan afectando nuestra atmósfera, lo que provoca el calentamiento global y el cambio climático¹. Este exceso de dióxido de carbono está

alterando la química de la superficie de los océanos haciendo que estos se vuelvan más ácidos (Caldeira K and Wickett ME, 2003).

La química básica del agua de mar está siendo alterada en la actualidad a gran escala, según muestra el análisis de los registros fósiles durante al menos veinte millones de años, y está variando a una tasa sin precedentes que no se ha experimentado en los últimos 65 millones de años (Turley et al. 2006 ; Ridgwell and Schmidt 2010). La acidificación antropogénica del océano es una consecuencia directa de las crecientes concentraciones de CO₂, ya que el agua del mar absorbe actualmente alrededor del 30% del CO₂ de la atmósfera, provocando una disminución del pH del agua de mar durante un período prolongado, típicamente décadas o más.

El mecanismo del cambio es el siguiente: cuando el CO₂ se disuelve en el agua de mar produce un ácido débil denominado ácido carbónico, que es inestable y conduce a un aumento de iones de hidrógeno. Estos iones aumentan la acidez del océano, lo que provoca un descenso del pH del agua de mar, reduciéndose al mismo tiempo la saturación de iones carbonato con una disminución de su concentración en un 16% (Royal Society 2005).

En los procesos de interacción aire agua, los diferentes compuestos que forman la mezcla de aire se disuelven en agua, de acuerdo con la ley de Henry, en función de la temperatura, su presión parcial y las características del sistema acuoso correspondiente. El CO₂ disuelto en el agua se transforma en ácido carbónico CO₃H₂, el cual a su vez posteriormente sufre una serie de reacciones y puede convertirse cediendo un protón a ión bicarbonato HCO₃⁻ y cediendo otro protón a ión carbonato CO₃²⁻. Los diferentes equilibrios están controlados por las constantes correspondientes de acuerdo con las siguientes reacciones:



Los valores de K₁, K₂ y K₃, dependen de las condiciones experimentales, tales como la T^a y la fuerza iónica del sistema acuoso. Así por ejemplo para el agua destilada a 25°, encontramos los valores de K₂ = 4,47*10⁻⁷ (pK₁= 6,35) y K₃ = 4,69*10⁻¹¹ (pK₂= 10,33). La fracción molar de los tres componentes en función del pH puede verse en la Figura 6.20 (Muñoz et al. 2016).

En dicha obra también puede verse un avance sobre el medio marino, así como los equilibrios:

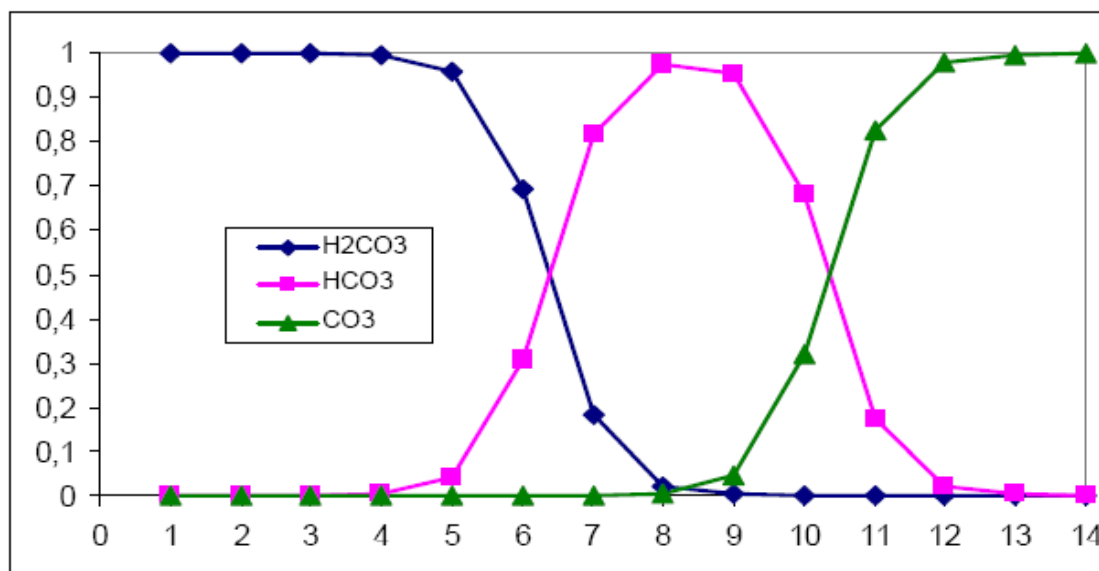


Fig.6.20. Fracción molar de las especies ácido carbónico, bicarbonato y carbonato en función del pH. Fuente (Muñoz et al. 2016)

El flujo aire-mar de CO₂ se calcula a partir de la diferencia observada en la presión parcial de CO₂ (pCO₂) a través de la interfase aire-agua $\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2,\text{sw}} - p\text{CO}_{2,\text{aire}}$, la solubilidad del CO₂ en el agua de mar y velocidad de transferencia el gas. Sin embargo las incertidumbres en los flujos calculados a partir de $\Delta p\text{CO}_2$, para detectar las tendencias en la absorción mundial de carbono oceánico, son demasiado grandes, pudiendo llegar incluso al 50%, debido a los efectos de la fuerza del viento y sus efectos sobre la velocidad de transferencia, (Wanninkhof et al., 2009, 2013).

El CO₂ disuelto forma un ácido débil (H₂CO₃) y, a medida que el CO₂ aumenta en el agua del mar, el pH, el ión carbonato (CO₃²⁻) y el carbonato de calcio (Ca CO₃) disminuyen, mientras que el ión bicarbonato (HCO₃⁻) aumenta. Las variaciones del carbono inorgánico total disuelto oceánico (CT = CO₂ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻) y pCO₂ reflejan cambios tanto en el ciclo natural del carbono como en la absorción de CO₂ antropogénico de la atmósfera. Las consecuencias de los cambios en el pH, CO₃²⁻ y el estado de saturación de los minerales de Ca CO₃ son muy importantes para los organismos y ecosistemas marinos.

De acuerdo con el conjunto de reacciones anteriores, se producen iones hidrógeno (H⁺). Este aumento de la concentración de iones de hidrógeno en el océano corresponde a una disminución del pH o un aumento de la acidez. Bajo condiciones normales de agua de

mar, más del 99,99% de los iones de hidrógeno que se producen se combinarán con ión carbonato (CO_3^{2-}) para producir bicarbonato HCO_3^- adicional, que es la especie más abundante en las condiciones de pH del agua de mar, de acuerdo con la gráfica anterior de la especiación de las especies iónicas. Por lo tanto, la adición de CO_2 antropogénico en los océanos reduce el pH y consume ión carbonato. Estas reacciones son totalmente reversibles y la termodinámica básica de estas reacciones en el agua de mar es bien conocida, de modo que a un pH cercano a 8,1 aproximadamente 90% el carbono está en forma de ión bicarbonato, 9% en forma de ión carbonato y tan solo el 1% del carbono está en forma de CO_2 disuelto.

Los océanos son ligeramente alcalinos, con un pH medio del agua superficial de aproximadamente 8.2 a los inicios de la Revolución Industrial (1750). Hoy en día la acidez del océano ha aumentado en un 30%, expresada en $[\text{H}^+]$ (resultando en una caída en el pH medio de 0,1 hasta aproximadamente 8,1 en la escala de pH logarítmica) (Feely et al., 2009 ; Orr et al., 2005b). Durante este período de tiempo, la liberación de CO_2 de las actividades industriales y agrícolas, ha dado lugar a concentraciones atmosféricas promedio globales de CO_2 que han aumentado de 278 a 390,5 ppm en 2011. Como consecuencia de ello, se está modificando el ciclo del calcio en el océano, lo que produce una alteración importante en la formación de los arrecifes y al mismo tiempo, dificulta a los pequeños mariscos la formación de sus caparazones a base de carbonato cálcico, alterando así su crecimiento. Esto a su vez afecta a la cadena alimentaria, amenazando también la disponibilidad de alimentos de los mares, UNEP (2010).

La situación presente y futura de los intercambios CO_2 / Agua de mar, se muestran en la Figura 6.21. El CO_2 antropogénico producirá una acidificación del agua de mar superficial, es decir, disminuirá el pH si bien los océanos se mantendrán alcalinos, pero en menor medida debido a la acidificación. El espesor de la capa mixta (línea horizontal sólida) será más superficial por lo que recibirá mayores niveles de luz. Al mismo tiempo, el espesor de las aguas acidificadas en el futuro se hará menos profunda (línea horizontal discontinua) en la que se disuelven las estructuras de calcáreas de los caparazones de CaCO_3 . Al mismo tiempo las aguas con bajo contenido de O_2 se harán progresivamente más superficiales (Reusch y Boyd, 2013).

Sin embargo no debemos olvidar que el efecto invernadero actúa en muchas direcciones, de tal forma, que el incremento del CO_2 atmosférico produce acidificación del agua de mar, pero al mismo tiempo se observa un incremento de la temperatura de los océanos, lo cual a su vez dificulta la disolución del CO_2 en el agua de mar.

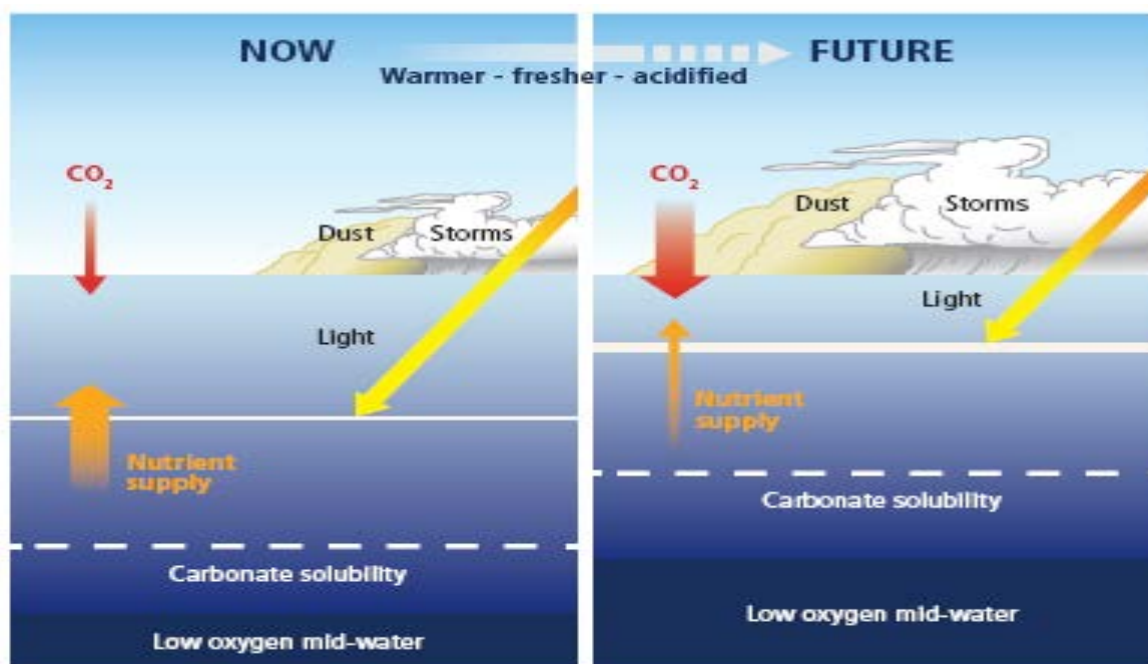


Fig.6.21. Representación de los flujos oceánicos y eventos atmosféricos debido al cambio climático en las próximas décadas. Fuente : Reusch y Boyd, 2013.

La Figura 6.22 (a), muestra la evolución del CO₂ atmosférico (ppm) y sus efectos sobre la presión parcial de dicho gas en el agua de mar (pCO₂; en μatm), así como la evolución del pH en el agua marina superficial en un intervalo de tiempo de 50 años (1960-2010) (Feely et al. 2009).

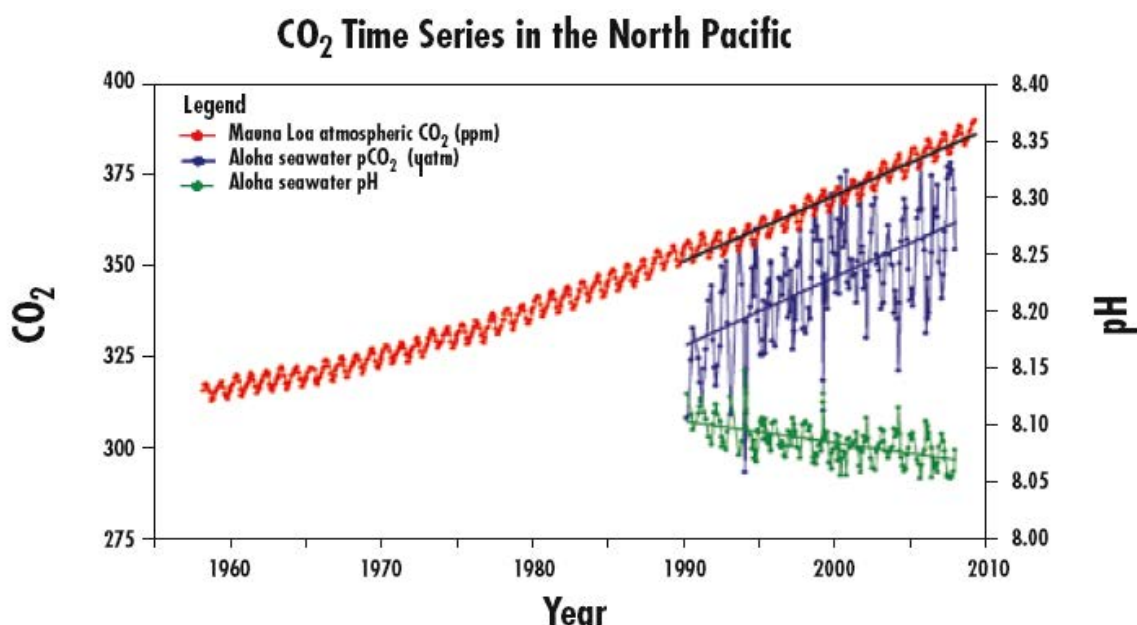


Fig.6.22(a). Evolución del CO₂ atmosférico y sus efectos sobre el pH de agua de mar superficial en la estación Aloha (Hawaii). Fuente: Feely et al. (2009)5, citado en UNEP (2010).

La Figura 6.22 (b), muestra la misma información para el período de 1995 a 2010 (Doney et al., 2009; Dore et al., 2009).

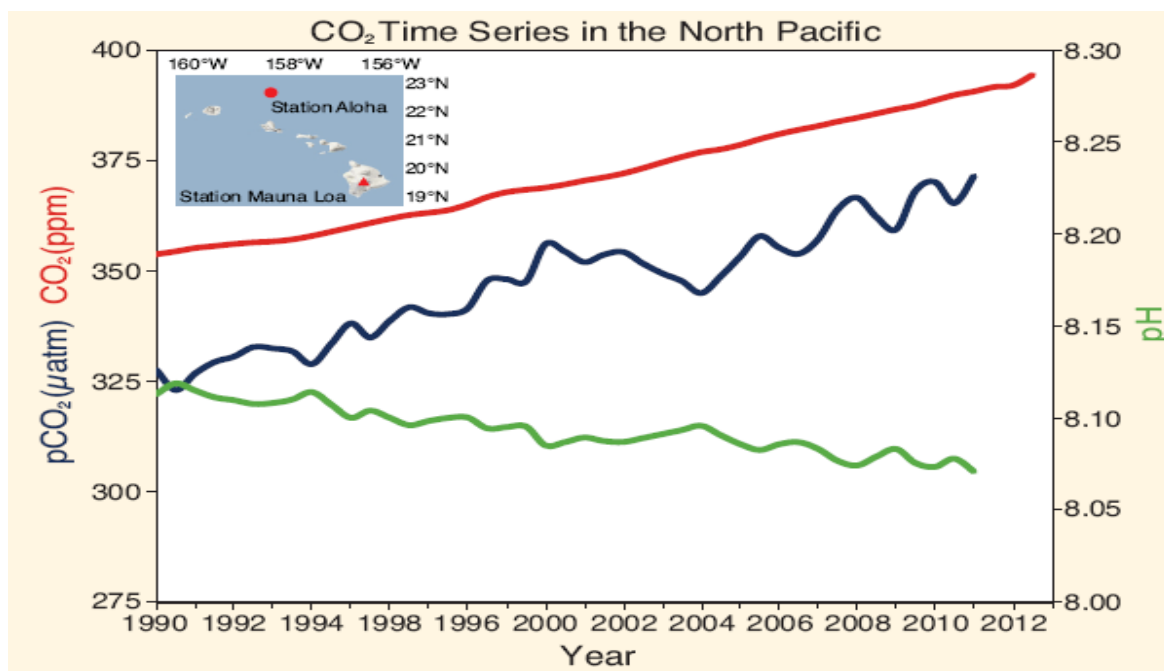


Fig.6.22 (b). Evolución del CO₂ atmosférico (línea roja), la presión parcial oceánica de CO₂ (pCO₂, línea azul) y el pH del océano en la superficie (línea verde inferior) en la estación ALOHA En el Pacífico Norte subtropical al norte de Hawai entre los años 1990-2011. Fuente: Doney et al., 2009, datos de Dore et al., 2009), citado en IPCC, 2013.

Las medidas fueron realizadas en la estación ALOHA (un círculo del océano 22 kilómetros- punto rojo) situado 100 kilómetros al norte de la isla hawaiana de Oahu. El lugar es importante para el estudio de la microbiología y ecología oceánica (Fig. 2.65).

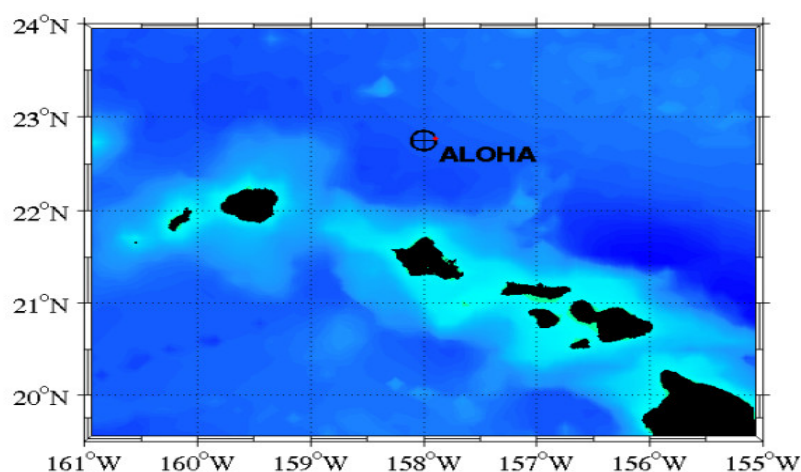


Fig. 6.23. Mapa con la ubicación de la Station ALOHA. [Ashley Yeager](#). Cortesía de U.H. Manoa May 18, 2016. <https://www.simonsfoundation.org/features/foundation-news/station-aloha-a-window-into-the-worlds-oceans/>

Después del análisis realizado sobre los intercambios CO_2 / Agua de mar, vemos que existe un gran correlación entre la presión parcial del CO_2 atmosférico ($p \text{CO}_2 \text{ atm}$); el CO_2 disuelto ($\text{CO}_2 \text{ Aqu}$); el pH, así como la concentración del ión carbonato (CO_3^{2-}) en el agua de mar. Estas relaciones pueden verse en las Figura 6.24.(a, b, c), que son el resultado de medidas experimentales directas de series temporales oceánicas en estaciones del Atlántico Norte y en el Pacífico Norte, que *registran una disminución del pH con tasas que oscilan entre $-0,0014$ y $-0,0024 \text{ año}^{-1}$* . (Rhein and Rintoul, 2013).

(a) Estudio de las series temporales de las Bermudas (BATS, $31^\circ 40'N$, $64^\circ 10'W$, verde) y Hydrostation S ($32^\circ 10'$, $64^\circ 30'W$) desde 1983 hasta la actualidad (actualizado desde Bates, 2007);(b) La serie temporal del océano de Hawai (HOT) en la estación ALOHA (Evaluación a largo plazo del hábitat oligotrófico, $22^\circ 45'N$, $158^\circ 00'W$; naranja) desde 1988 hasta la actualidad (actualizada de Dore et al., 2009) y (c) Estación Europea de series temporales en el Océano (ESTOC, $29^\circ 10'N$, $15^\circ 30'W$; azul) desde 1994 hasta la actualidad (actualizado por González-Dávila et al., 2010). La $p \text{CO}_2$ atmosférica (negra) del Observatorio Mauna Loa de Hawai se muestra en el panel superior. Las líneas muestran ajustes lineales a los datos. El Eje X representa años en todas las gráficas.

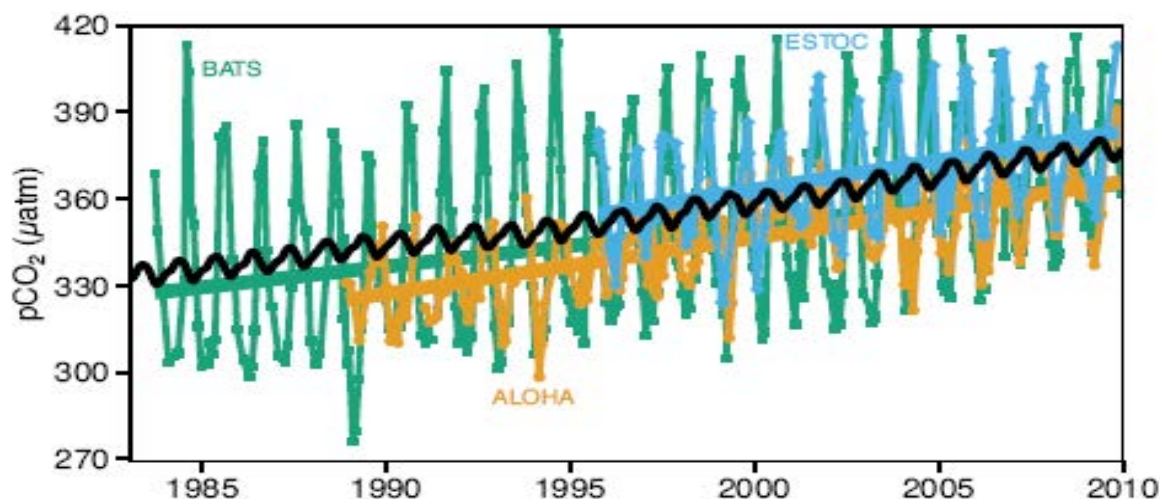


Fig. 6.24 (a). Evolución de la presión parcial del CO_2 ($p\text{CO}_2$) en el intervalo 1980-2010.

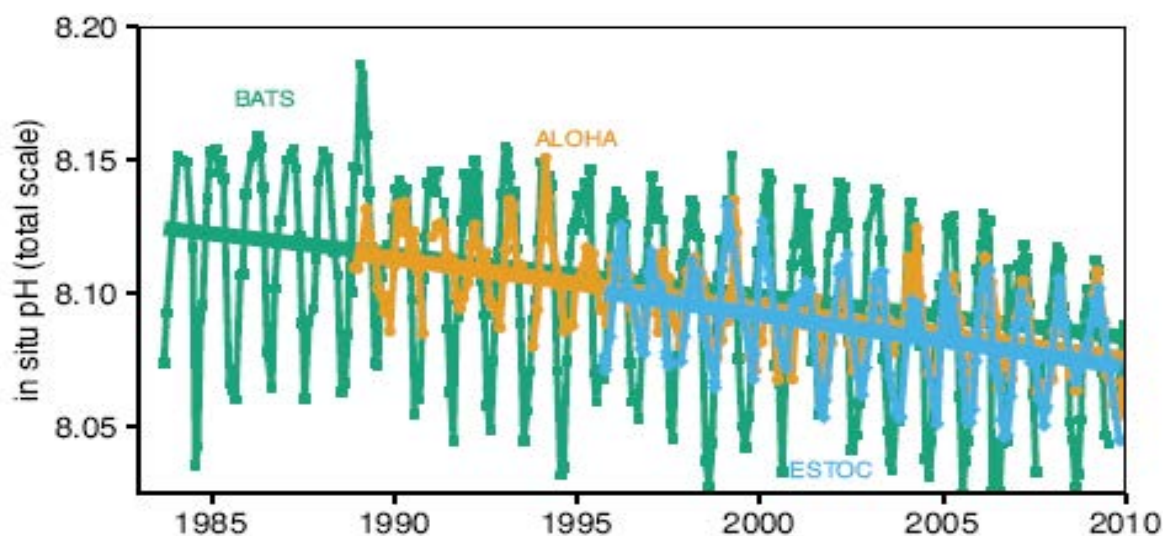


Fig 6.24 (b). Evolución del pH en el intervalo 1980-2010.

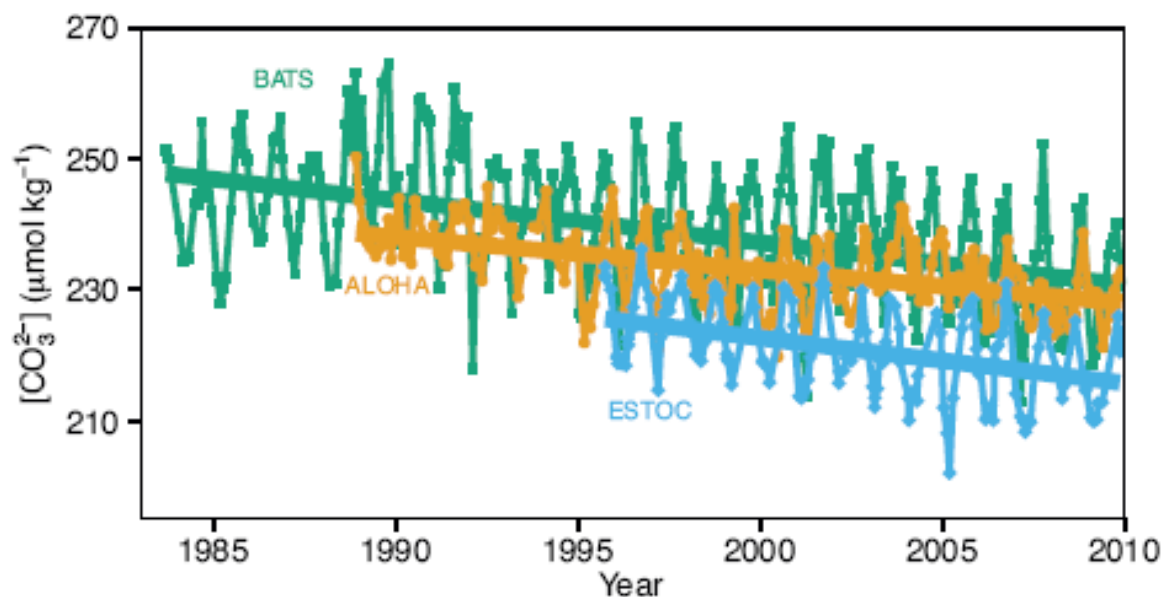


Fig.6.24 (c). Evolución del ión carbonato (CO_3^{2-}) en el intervalo 1980-2010.

Como resumen podemos decir que la consistencia de estas observaciones demuestra que el pH de las aguas superficiales ha disminuido como resultado de la captación de CO_2 antropogénico por parte del océano desde la atmósfera. Existe un consenso internacional en el sentido de confirmar en que el pH disminuyó 0,1 unidades desde la era preindustrial.

A continuación en la Figura 6.25 (a) se muestra la evolución del pH superficial en el intervalo de 1900 a 2100 y en (b) se representa una proyección de la evolución del pH en 2090 a partir de la información disponible en 1990, de acuerdo con los trabajos de (Feely et al., 2012; Gruber et al., 2012), recogidos en la obra de Hoegh-Guldberg, O., R. Cai-IPCC2014).

(a) Muestra las series temporales de los valores medios del pH superficial predichas por el modelo (línea continua), e intervalo (área sombreada), expresadas como medias ponderadas sobre el Océano Ártico (verde), los océanos tropicales (rojo) y el Océano Austral (azul).

Paralelamente a la disminución del pH, se produce como ya se ha comentado anteriormente, un descenso de la concentración de iones carbonato. La proyección de la evolución de esta especie iónica en el intervalo 1900-2100 puede verse en la Figura 6.26.

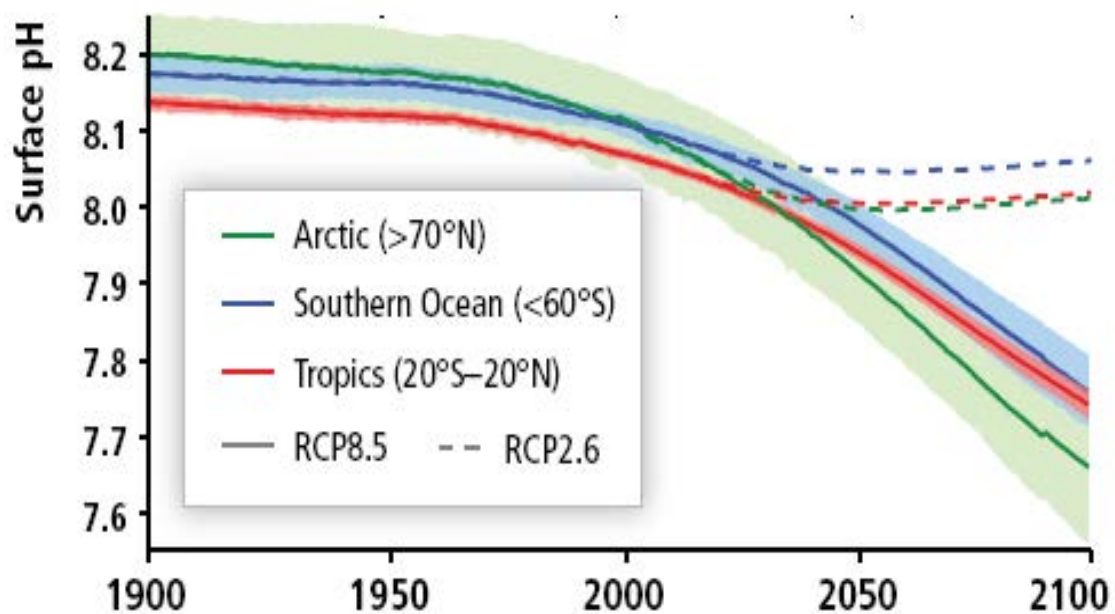


Fig. 6.25 (a). Evolución de los valores medios del pH superficial en el intervalo 1900-2100.

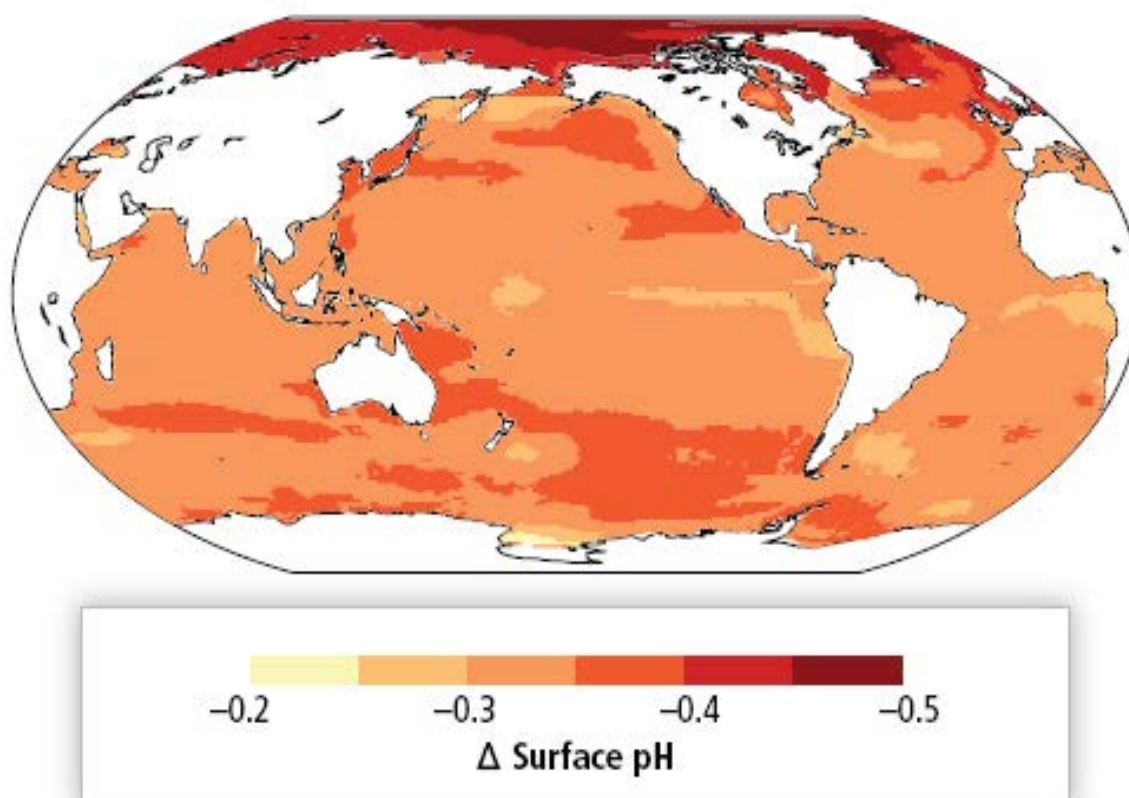


Fig. 6.25 (b). Mapas de la evolución del pH superficial predicho por el modelo a partir de 1990 hasta 2090.

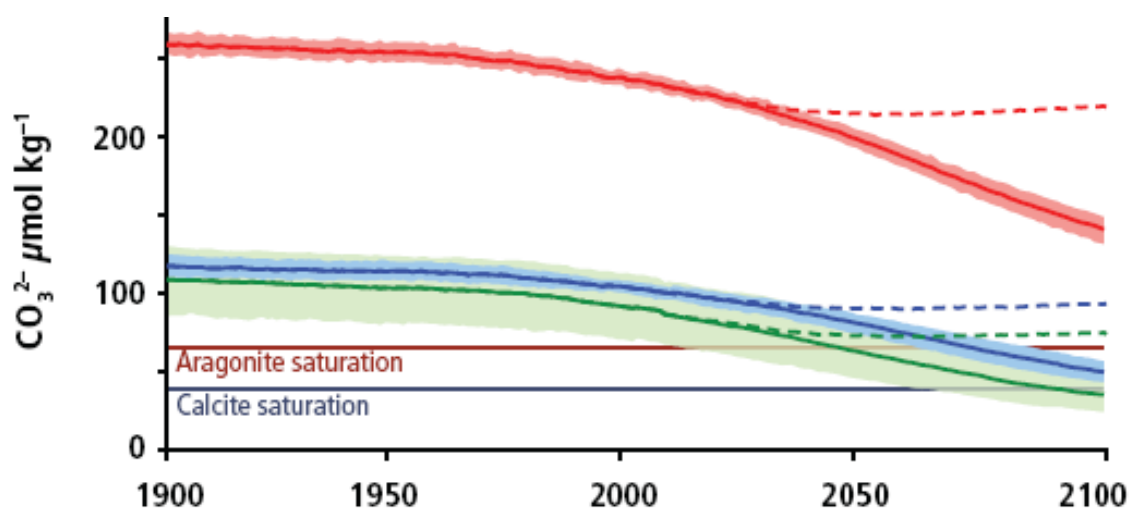


Fig.6.26. Evolución de la concentración de carbonato superficial en el intervalo 1900-2100. Océano Ártico (verde), los océanos tropicales (rojo) y el Océano Austral (azul).

Debido a todo lo expuesto, existe una preocupación creciente de que el proceso denominado *acidificación de océanos*, podría tener consecuencias significativas en organismos marinos que pueden alterar la composición de especies, interrumpir las redes alimentarias marinas y los ecosistemas y por ello potencialmente dañar la pesca.

La producción primaria constituye la base de la red alimentaria marina y es de gran importancia para el mantenimiento de las poblaciones de peces. La mayoría de los peces son carnívoros y dependen así del funcionamiento saludable de cadenas alimentarias marinas complejas. La producción primaria es más alta en áreas ricas en nutrientes, como zonas de afloramiento y áreas de plataforma continental. Los "*puntos calientes*" de la productividad, son aquellas regiones donde el agua fría es rica en nutrientes, tales como las zonas costeras, los frentes, los estuarios y las regiones subpolares, las cuales proporcionan la principal fuente de proteínas para las comunidades costeras. A nivel mundial, aproximadamente el 80% de las capturas proceden de esas zonas .

Las zonas de pesca más productivas se localizan en una superficie menor del 10% del total de los océanos de la Tierra. En la Figura 6.27 puede verse el mapa del promedio

anual de las capturas durante el período comprendido entre 2001 y 2006 (actualizado en agosto de 2010). Los datos de captura se expresan en (toneladas/km²). (UNEP, 2010)

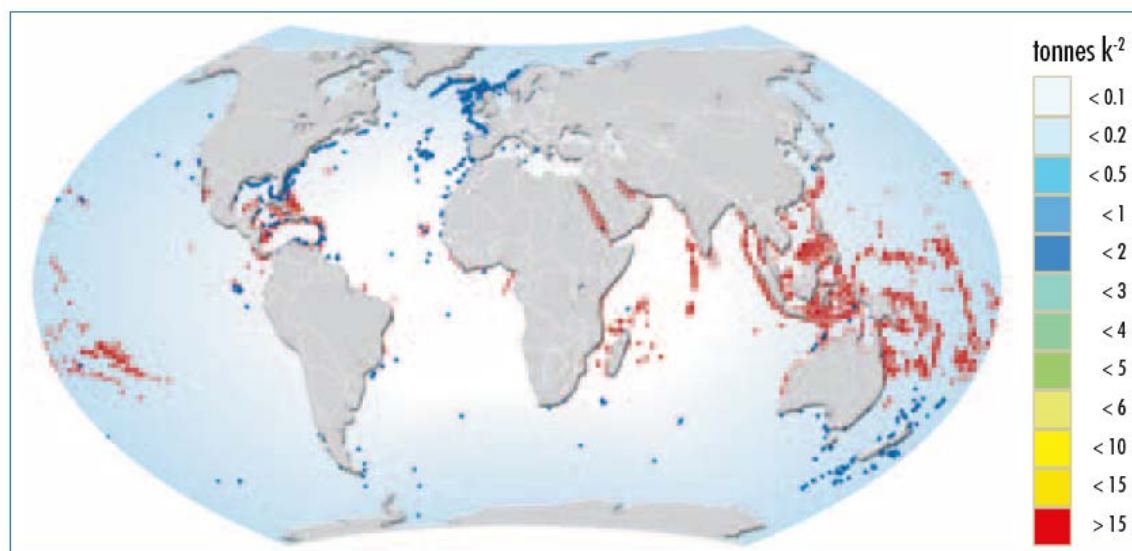


Fig. 6.27. Promedio anual de capturas, así como la localización de las zonas de pesca en los diferentes océanos. Fuente: Sea Around Us project, (University of British Columbia, <http://www.searoundus.org>). Map designed by Dr. Reg Watson (<http://ecomarres.com>), citado en : UNEP, 2010.

Se observa una relación directa entre la localización de los afloramientos, la productividad primaria y la cantidad de pescado capturado, coincidiendo con las plataformas continentales. Sin embargo, también se prevé que muchas de estas áreas serán muy vulnerables a la acidificación de los océanos a lo largo de este siglo.

La importancia de los hechos comentados anteriormente, radica en que la contribución de las proteínas marinas a la “seguridad alimentaria” mundial es fundamental. *“La seguridad alimentaria se cumple cuando todas las personas, en todo momento, tienen acceso físico y económico a alimentos suficientes, seguros y nutritivos para satisfacer sus necesidades dietéticas y preferencias alimentarias para una vida activa y saludable”* (FAO, 1999).

Los peces, incluidos los mariscos, aportan el 15% de las proteínas animales a tres mil millones de personas en todo el mundo (FAO, 2008). Otros mil millones de personas dependen de la pesca para su fuente primaria de proteínas. No debemos olvidar que la pesca es aún más importante en países donde otras fuentes de proteínas disminuyen estacionalmente (MEA- Millenium Ecosystem Assessment, 2003).

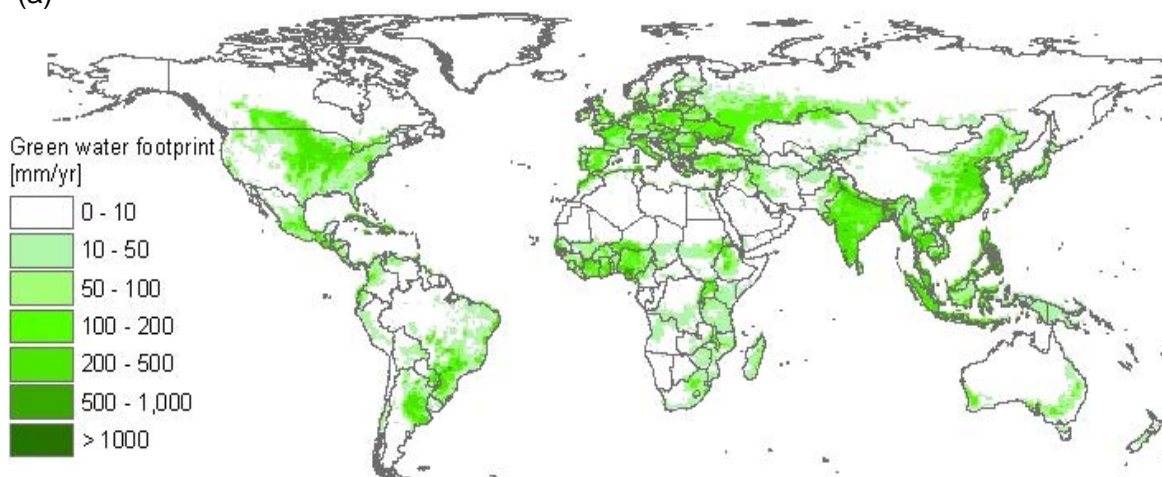
6.6. LA HUELLA HÍDRICA

Con objeto de hacer estudios comparativos se introdujo el concepto de "huella hídrica" (water footprints) (Hoekstra and Hung, 2002). *La huella del agua se define como el volumen total de agua dulce que se utiliza para producir los bienes y servicios consumidos.*

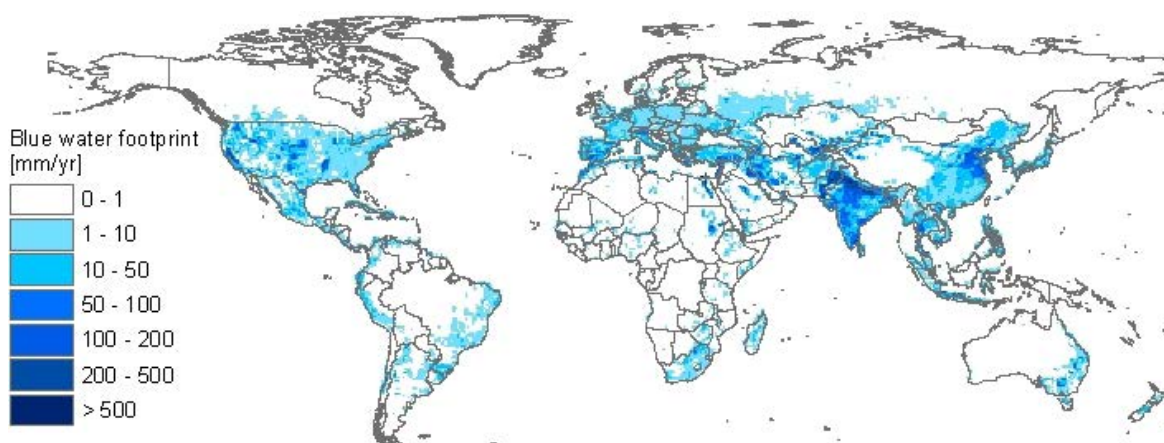
Se mide en términos de volúmenes de agua consumidos (evaporados o incorporados en un producto) o contaminados por unidad de tiempo. La huella hídrica es un indicador geográficamente explícito, que muestra no sólo los volúmenes de consumo de agua y la contaminación, sino también las ubicaciones. La terminología, metodología y su cálculo están contenidos en el *Water Footprint Assessment Manual*, que contiene el estándar mundial para la evaluación de la huella hídrica desarrollado por la Red de Huella de Agua (Hoekstra et al., 2011).

La huella de agua tiene tres componentes: verde, azul y gris. La huella de "agua verde", es el volumen de agua verde (agua de lluvia) consumida, lo cual es particularmente relevante en la producción de cultivos. La huella de "agua azul", se refiere al consumo de recursos de agua azul (aguas superficiales y subterráneas). La huella de "agua gris", es un indicador del grado de contaminación de agua dulce y se define como el volumen de agua dulce que se requiere para asimilar la carga de contaminantes sobre la base de los estándares existentes de la calidad del agua ambiental. En la Figura 6.29 (a, b, c) se muestran a nivel global las huellas de agua verde, azul y gris en la década 1996-2005. Los datos se muestran en mm / año en una cuadrícula de 5 por 5 minutos de arco. Los datos por cuadrícula representan la huella de agua dentro de una celda la (en m³ / año) dividida por el área de la celda (en 10³ m²). Para un análisis detallado de la "huella hídrica", puede consultarse la obra de Mekonnen y Hoekstra (2011)

(a)



(b)



(c)

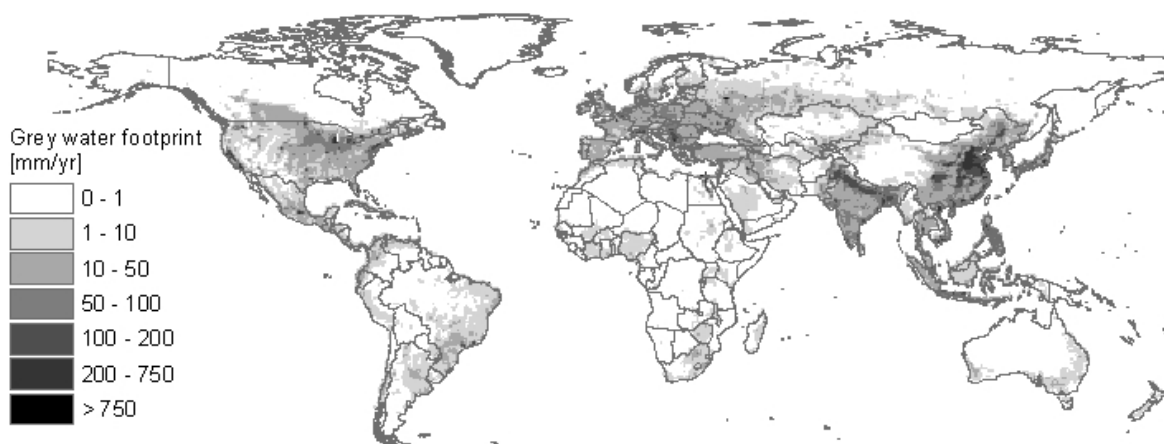
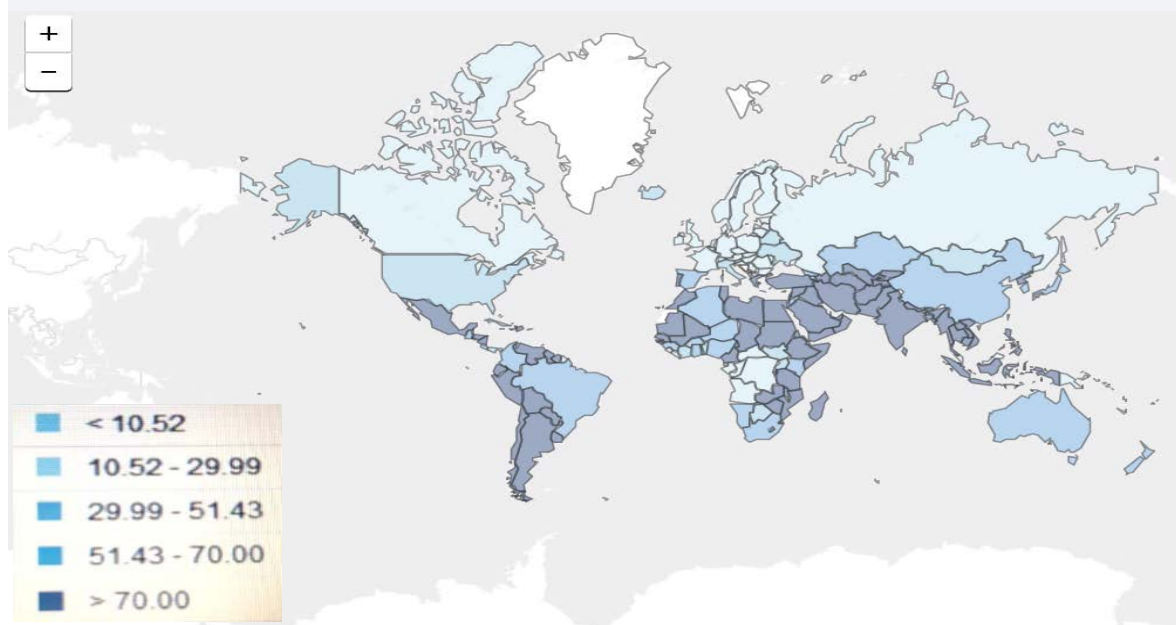


Fig.6.28. Huella de agua de diferentes tipologías en función de su origen: (a) Verde; (b) Azul y (c) Gris en el período 1996-2005. Fuente: Mekonnen y Hoekstra (2011).

Antes de conocer la "huella hídrica", es conveniente establecer la situación del agua disponible para las diferentes áreas de consumo. Con la gran base de datos de AQUASTAT dependiente de la FAO (<http://www.fao.org/nr/water/aquastat/>), el Banco Mundial (WB-World Bank), tiene información de gran importancia que puede consultarse de forma interactiva en relación con los usos y consumos de agua para los diferentes sectores (<http://data.worldbank.org/indicator>).

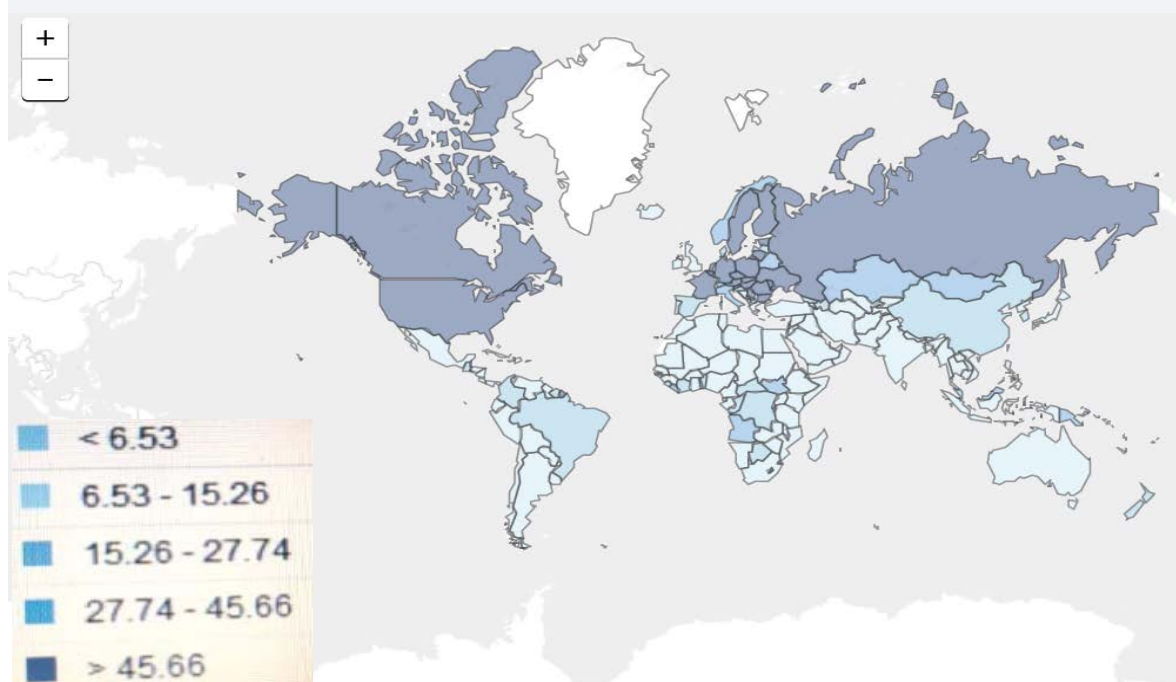
A continuación se muestra esta información relativa a las áreas Agrícola (a), Doméstica (b) e Industrial (c), con los datos estadísticas correspondientes al año 2014 (Fig. 2.81 (a),(b),(c)).

Annual freshwater withdrawals, agriculture (% of total freshwater withdrawal)2014
Food and Agriculture Organization, AQUASTAT data. <http://data.worldbank.org/indicator>



(a)

Annual freshwater withdrawals, industry (% of total freshwater withdrawal)2014
Food and Agriculture Organization, AQUASTAT data. <http://data.worldbank.org/indicator>



(b)

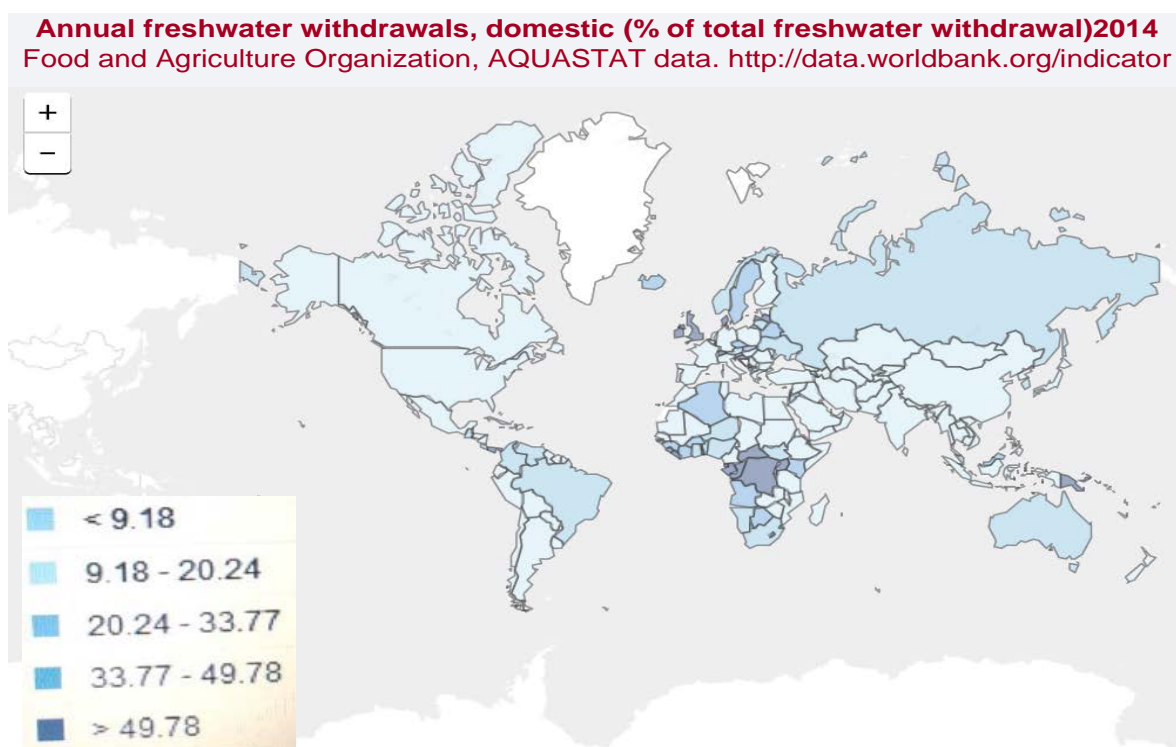


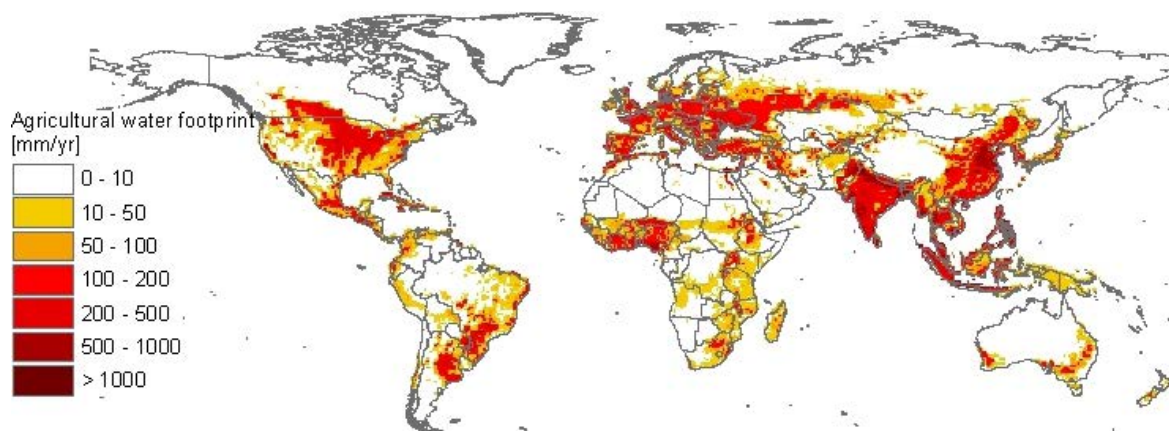
Fig.6.29. Situación global de la extracción anual de agua dulce para diferentes usos: (a) agrícolas; (b) industrial y (c) doméstico (municipal), como (%) del total de agua dulce disponible, en diferentes áreas geográficas. Fuente: The World Bank (2014) <http://data.worldbank.org/indicator>

Los porcentajes relativos a España en 2014, obtenidos de dicha base de datos para los diferentes sectores son: Agrícola (68,19%), Industrial (17,60) y Doméstico (14,21%).

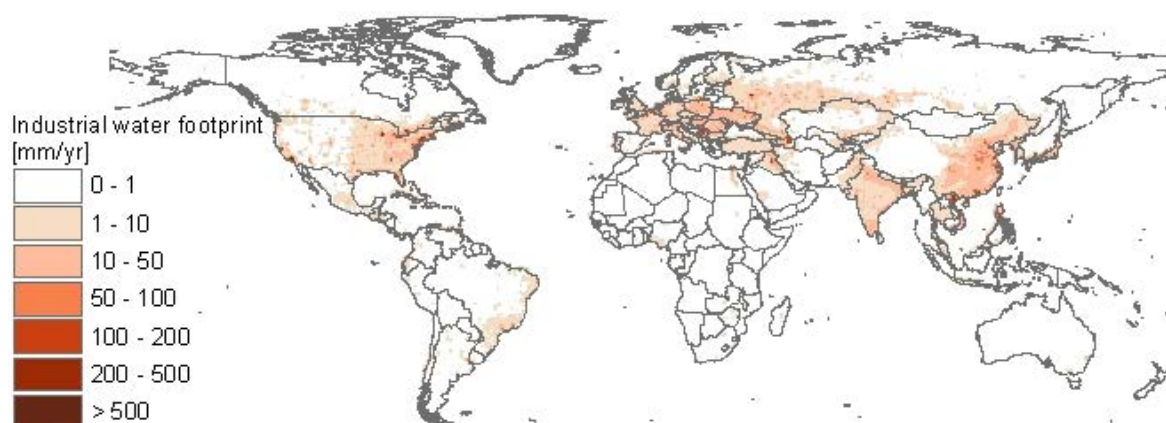
Mekonnen y Hoekstra (2011) cuantificaron los valores medios a nivel global de la “*huella hídrica*” en el período 1996-2005, situando aquella en 1385 (m³ /per cápita* año). Alrededor del 92% de la huella hídrica se relaciona con el consumo de productos agrícolas, el 5% con el consumo de bienes industriales y el 4% con el uso doméstico del agua. Según estimaciones, la contribución a la huella hídrica del consumidor medio, se debió a los productos derivados de los cereales (27%), seguidos por la carne (22%) y los productos lácteos (7%), observándose también grandes variaciones entre países. La República Democrática del Congo (552 m³ /per cápita*año), en tanto que Bolivia (3468), Níger (3519) y Mongolia (3775) fueron los países con los mayores valores de huella hídrica.

A continuación se muestran las *huellas hídricas* correspondientes a los distintos sectores comentados: producción agrícola (a), industrial (b) y la relacionada con el suministro del agua doméstica (municipal) (c) [Fig.6.30 (a),(b),(c)]. Los datos se muestran en mm / año

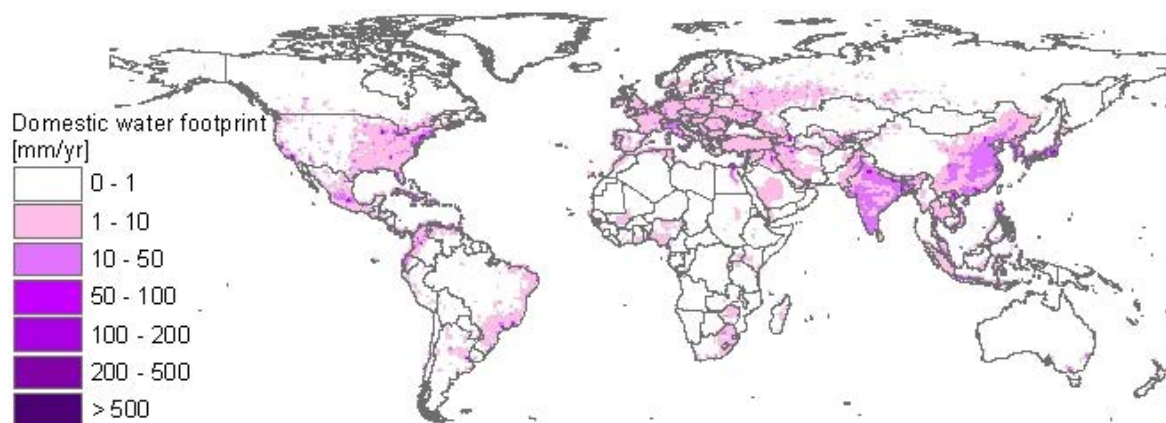
en una cuadrícula de 5 por 5 minutos de arco. Los datos de la celda representan la huella de agua dentro de una celda (en m³ / año) dividida por el área de la celda (en 10³ m²) (Mekonnen y Hoekstra , 2011).



(a)



(b)



(c)

Fig. 6.30. La huella hídrica global por sectores: (a) agrícola; (b) industrial y (c) la relacionada con el suministro de agua potable(municipal) en el período 1996-2005. Mekonnen y Hoekstra (2011)

6.7. RESILIENCIA AMBIENTAL: EL AGUA Y EL CAMBIO CLIMÁTICO/CLIMA INTELIGENTE

Ante el panorama expuesto con anterioridad sobre los problemas asociados al suministro del agua, que pronostican posibles y probables desastres ¿que medidas se pueden implementar?

Existe un consenso internacional en el sentido que sean cualesquiera las medidas a adoptar, no tendrán valor alguno si no se llega a una solución coordinada entre todos los países implicados. El problema no es fácil de resolver, si tenemos en cuenta los diferentes escenarios que tienen que enfrentar los países a nivel individual. Además, durante el tiempo de búsqueda de para encontrar posibles soluciones, pueden surgir problemas imprevistos que dificulten el alcance del necesario consenso. Por ejemplo, la crisis financiera de 2008, muestra cómo las dificultades macroeconómicas urgentes pueden desviar la atención de otros retos importantes del gobierno mundial, que van desde los Objetivos de Desarrollo del Milenio, hasta las negociaciones sobre el cambio climático. Sin embargo, las acciones adoptadas durante la crisis financiera por el grupo del G20, demuestran el potencial de una acción internacional audaz y coordinada.

Teniendo en cuenta la experiencia acumulada durante los últimos años, se observa una disminución de los presupuestos públicos destinados a mitigar el riesgo del cambio climático. Por lo tanto para conciliar el reto de construir **“resiliencia ambiental”** en medio del estrés económico, las políticas y estrategias actuales pueden y necesitan ser reevaluadas.

El término “resiliencia ” introducido por el ecologista canadiense C.S. Holling in 1973, se define como: *“La capacidad de un sistema, ya sea un individuo, un bosque, una ciudad o una economía, para hacer frente al cambio y continuar desarrollándose. Se trata de cómo los seres humanos y la naturaleza pueden utilizar choques y perturbaciones como una crisis financiera o el cambio climático, para estimular la renovación y el pensamiento innovador”*.Stockholm Environment Institute(SEI);<https://www.sei-international.org/about-sei>

(Este centro de investigación fundado en 1989 es referente mundial en temas relacionados con el medio ambiente). Este término se ha aplicado en muchos campos de la ciencia y dentro del contexto que nos ocupa se ha desarrollado ampliamente.

En términos generales la resiliencia de la Tierra como un solo ecosistema, está siendo puesta a prueba por el calentamiento global; aunque no sabemos cual es su umbral, por encima del cual el proceso de recuperación sería irreversible, (Schultz and Rockstrom, 2011)

En la actualidad, muchos ecosistemas están colapsando debido al impacto del cambio climático sobre su *resiliencia*, porque el umbral de resistencia ha sido sobrepasado y la reversibilidad del efecto ahora está en duda. Ejemplo claro de esto es la situación en el Ártico, donde el derretimiento de los casquetes polares debido a un aumento de la temperatura causa un desequilibrio de gran magnitud para el ecosistema, como es la pérdida de hábitat para los osos polares, lo que como consecuencia pone en peligro la sobrevivencia de su especie y los impactos ecológicos que esto puede significar (Hernández Blanco, 2009).

Otro ejemplo lo representa el aumento del nivel del mar, un hecho muy grave que afecta a otros ecosistemas adyacentes pudiendo iniciarse una reacción en cadena de impactos de magnitud aún desconocida. Sin resiliencia, los ecosistemas se vuelven vulnerables a los efectos de una perturbación que previamente podrían ser absorbidos (Swedish EA Council, 2009).

Un estudio de la OCDE de 2007 que analizó 136 ciudades portuarias de todo el mundo, concluyó que la población expuesta a las inundaciones costeras podría triplicarse en la década de 2070 debido a los efectos combinados del cambio climático y la urbanización, entre otros (Nicholls, et al. 2007).

Una buena administración del agua dulce, desde lo local hasta lo regional, es fundamental para el desarrollo humano y la prosperidad. En este sentido los problemas de la creciente huella de la humanidad en el planeta pueden afectar al ciclo del agua, amenazando la estabilidad de los flujos de este bien indispensable para la vida.

La población humana del planeta constituye ahora la mayor fuerza impulsora de los cambios en la biosfera. Los desafíos emergentes del agua requieren nuevas ideas para la gobernabilidad y la gestión de los recursos hídricos en el actual contexto donde se están produciendo cambios muy rápidos a nivel global. La sostenibilidad global a los cambios está centrada en la resiliencia socio-ecológica. Ya que existen riesgos asociados a varios factores tales como: los impactos humanos, la dependencia global del agua así como las perspectivas de alimentar a la población mundial para 2050 entre otros.

Un enfoque innovador y al mismo tiempo integrador, es vincular *el agua dulce verde y azul* con las funciones y uso del *ecosistema terrestre y acuático*. En este sentido también se pueden relacionar los cambios derivados de la alteración del uso de la tierra, con los impactos de esos cambios en los sistemas socio-ecológicos y en los servicios de los ecosistemas. Se debe tener en cuenta que cuando la presión sobre el ciclo del agua a nivel local, regional o mundial se vuelve demasiado grande, puede conducir a cambios impredecibles y potencialmente irreversibles que, en última instancia, afectan al desarrollo humano y al bienestar. Varios autores argumentan “*que mediante una gestión cuidadosa de los recursos hídricos y el conocimiento de la interacción entre los seres humanos y la naturaleza, podemos maximizar el uso sostenible de los limitados recursos disponibles*” (Rockström, et al, 2014). La obra citada es referente en el tema y sus autores pertenecen *al Stockholm Environmental Institute (SEI-<https://www.sei-international.org/about-sei>) y al Potsdam Institute for Climate Impact Research (PIK-<https://www.pik-potsdam.de/>)*.

El mensaje clave de este enfoque de la **Resiliencia al Agua**, radica en el hecho de que, al identificar y comprender los recursos hídricos disponibles para los seres humanos y la naturaleza, podemos encontrar soluciones que proporcionen mayor prosperidad para más personas y durante más tiempo.

Hay dos fuerzas principales que impactan el ciclo del agua y amenazan la estabilidad de los flujos de agua, y ambas son inducidas por el ser humano. El primero es el consumo humano de agua para el riego en la agricultura, para los hogares y las industrias. El segundo está relacionado con el cambio de uso de la tierra debido a la intensificación agrícola, la deforestación, la forestación o la urbanización. Esto a su vez altera la liberación de agua a la atmósfera por parte de la vegetación y afecta la humedad del suelo que es necesaria para el crecimiento de la vegetación. Esto afecta a los flujos de los ríos y los niveles de agua subterránea, con efectos perjudiciales para muchos ecosistemas y para las actividades humanas que dependen de ellos.

Como se ha comentado anteriormente, el nuevo enfoque temático se centra en la obtención de alimentos, debido a que va a ser preciso aumentar su producción en un 70% respecto a la actual, para alimentar a la futura población esperada para el 2050. En este sentido, no debemos olvidar que el agua es el recurso limitante para la producción de alimentos en muchos países de gran crecimiento.

Si tenemos en cuenta, que a la luz de los datos disponibles las temperaturas globales del planeta aumentarán, es preciso adoptar una mentalidad “*inteligente para el clima*” a

todos los niveles de toma de decisiones. **"Clima inteligente"** ("climate-smart") es un término que se originó en la agricultura (FAO, 2010).

De acuerdo con las definiciones de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) (<http://www.fao.org/climate-smart-agriculture/es/>), la agricultura climáticamente inteligente (CSA, Climate-Smart-Agriculture), constituye un enfoque que ayuda a orientar las acciones necesarias para transformar y reorientar los sistemas agrícolas, a fin de apoyar de forma eficaz el desarrollo y garantizar la seguridad alimentaria en el contexto de un clima cambiante. La agricultura climáticamente inteligente (CSA) persigue tres objetivos principales:

- ✓ El aumento sostenible de la productividad y los ingresos agrícolas,
- ✓ La adaptación y la creación de resiliencia ante el cambio climático
- ✓ La reducción y/o absorción de gases de efecto en la medida de lo posible.

La CSA constituye un enfoque para desarrollar estrategias agrícolas encaminadas a garantizar la seguridad alimentaria sostenible en el marco del cambio climático. La CSA se inscribe en el marco de los cinco objetivos estratégicos de la FAO. Está alineada con la visión de la organización de una alimentación y una agricultura sostenibles y ha sido desarrollada contribuyendo al objetivo estratégico nº2: *"hacer que la agricultura, la actividad forestal y la pesca sean más productivas y sostenibles"*

Esa mentalidad debe convertirse en parte integral de la gestión de los recursos hídricos y la seguridad alimentaria, la planificación urbana, así como la política de inversión y desarrollo de la política demográfica, entre otros. Con este enfoque en 2006, Finlandia introdujo con éxito innovaciones políticas, que implicaban la participación de varias carteras ministeriales, desde el transporte y la planificación urbana hasta las políticas agrícolas y de empleo, considerando los efectos de sus decisiones sobre la salud de la población (Puska, 2007).

Como consecuencia de la crisis económica de los últimos años, se incrementó la presión sobre las finanzas públicas en general y dada su escasez para abordar los desafíos relacionados con el *cambio climático*, es preciso encontrar nuevos modelos de financiación. La participación de los fondos privados va ser fundamental en este nuevo escenario, con el objeto de promover una colaboración innovadora público-privada que mitigue estas deficiencias. Con este criterio más de 50 empresas líderes de los sectores de finanzas, infraestructura, energía y agricultura se unieron a las instituciones públicas para formar la Alianza de Acción de Crecimiento Verde (Green Growth Action Alliance) (**G2A2**). El Foro Económico Mundial (WEF) está sirviendo de secretaría para el G2A2

CAPITULO VII

PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

CAPITULO VII

PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

7.1 Antecedentes

7.1.1. Diferentes procesos con membranas

Los estudios iniciales sobre membranas de una manera incipiente se remontan al s XVIII. El abad Jean-Antoine Nollet comenzó a enseñar física en el colegio de Navarra. En 1743 publica su obra *Lecciones de física experimental*. Descubrió la difusión de los líquidos y observó como el sonido puede propagarse en un medio líquido. Nollet en 1748, mientras estudiaba el comportamiento de los líquidos bajo presión reducida descubrió y acuñó el término de “osmosis” y junto con René Joachim Henri de Dutrochet (médico, biólogo y fisiólogo francés) describieron el paso del agua a través de un diafragma (Fig. 7.1).



Fig. 7.1. El abad Jean-Antoine Nollet (1700 ? París 1770) y René Joachim Henri de Dutrochet (Neón 1776 – París 1847).

Nollet llevó a cabo un experimento donde sumergió en agua una vejiga cerdo con alcohol. Al regresar horas más tarde, se dio cuenta de que la vejiga de cerdo estaba abultada, habiendo penetrado en ella agua.

Este sencillo descubrimiento tendría una mayor influencia en la actividad científica moderna que todos los descubrimientos astronómicos de Galileo del siglo anterior, como podemos ver en el mapa de la actividad científica moderna (Eigenfactor-Mapping Science, 2004) (Fig.7.2). El concepto y las aplicaciones de la osmosis son importantes para la ingeniería química, la biología celular, la

medicina, la ciencia agrícola, la botánica entre otras y está interconectada con multitud a de ramas científicas (Sant, 2017).

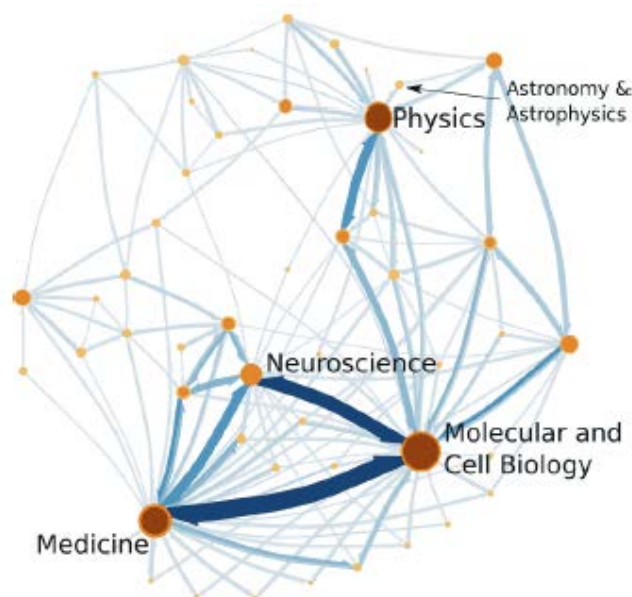


Fig. 7.2. El mapa de interconexión de la actividad científica (Eigenfactor-Mapping Science) 2004.
<http://www.eigenfactor.org/projects/mappingScience/>

A través de los siglos XIX y principios del XX, las membranas no tenían ninguna aplicación comercial o industrial. Sin embargo fueron utilizadas como herramientas para desarrollar teorías físicas / químicas. Por ejemplo, las medidas de presión osmótica en disolución realizadas con membranas por Traube y Pfeffer fueron utilizadas por el químico neerlandés Jacobus Henricus van't Hoff en 1887, para desarrollar su ley límite, lo que posteriormente le permitiría explicar el comportamiento de las disoluciones diluidas ideales. En 1901 fue galardonado con el [Premio Nobel de Química](#) por el descubrimiento de las leyes de la dinámica química y de la **presión osmótica en las disoluciones químicas**, convirtiéndose en el primer premiado en esta categoría de los [Premios Nobel](#) instaurados aquel año.

A partir de este momento se introduce el concepto de “*membrana semipermeable*”, perfectamente selectiva, que posteriormente fue utilizada por Maxwell y otros científicos en el desarrollo de la teoría cinética de los gases.

A lo largo de la primera mitad del s XX, se desarrollaron los conceptos anteriores y se fabricaron membranas de distinta naturaleza. En la década de 1960, se habían desarrollado los elementos de la moderna ciencia de las membranas,

utilizándose solamente en pruebas de laboratorio o en pequeñas aplicaciones industriales muy concretas.

Un punto de inflexión muy importante fue el desarrollo de un proceso llevado a cabo por ingeniero Loeb y el investigador Sourirajan para la fabricación de membranas de ósmosis inversa anisotrópicas y de alto flujo (10 veces mayor que el de cualquier otra membrana disponible) A partir de este momento la ósmosis inversa se convirtió en un método práctico de desalar el agua de mar. Posteriormente estos avances permitirían desarrollar la microfiltración (MF) y la ultrafiltración (UF).(Loeb an Sourirajan, 1963).

Paralelamente al desarrollo industrial, empiezan a tener relevancia los aspectos relacionados con la salud. En 1945 W.J. Kolf crea con éxito primer riñón artificial en los Países Bajos, durante la ocupación alemana de Holanda (Fig. 7.3) (Murphy et al., 1952).

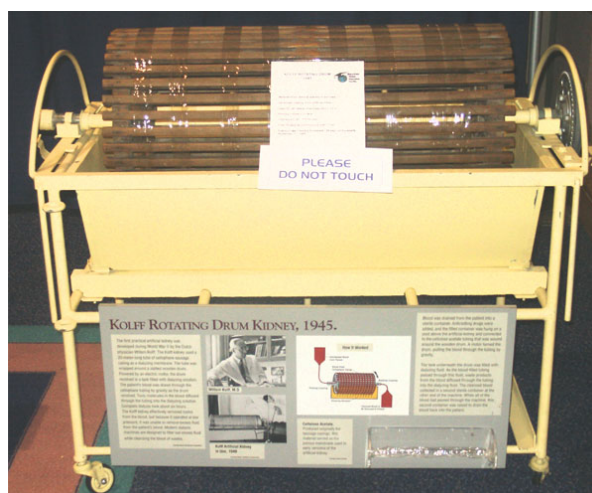


Fig. 7.3. Dialysis museum: *All photos by Jim Curtis; descriptions courtesy of Baxter.* First Dialysis Machine — 1943: Kolff Rotating Drum.

Los avances en este campo han sido extraordinarios y 50 años más tarde se desarrolla el primer riñón artificial portátil AWAK (por sus siglas en Inglés de "Riñón Artificial Portátil y Automatizado"), que no solo es más pequeño, sino que funciona mejor que otras máquinas de diálisis (Fig. 7.4. a) (Lee and Roberts, 2008).

Actualmente se han desarrollado equipos de osmosis inversa para el proceso de diálisis (Fig.7.4(b)) y sistemas muy sofisticados de hemodialisis (Fig.7.4.(c)).



Fig. 7.4. (a) Primer riñón artificial portátil AWAK (por sus siglas en Inglés de "Riñón Artificial Portátil y Automatizado").



(a)



(b)

Fig. 7.4. Sistema AmeriWater MROS Reverse Osmosis (b). Sala actual de hemodiálisis (c)

Otro campo de aplicación médica-farmacéutica muy importante es el desarrollo de membranas para sistemas controlados de suministro de fármacos. En esta área una figura clave fue Alejandro Zaffaroni, doctor en bioquímica y empresario uruguayo-estadounidense, que fundó en 1968 la empresa ALZA dedicada al desarrollo de tratamientos médicos a partir de la administración dirigida de fármacos (<http://www.alzapharma.com/>)

El intervalo de 1960 a 1980 se producen cambios muy significativos en el estado de arte en relación con la fabricación de membranas, que basándose en la técnica original de Loeb-Sourirajan, se desarrolla la polimerización interfacial, así como la formación de multicapas, consiguiendo membranas con espesores de la capa activa del orden de $0,1\mu\text{m}$. A partir de estos conceptos se desarrolla la nueva gama de membranas denominadas TFC (Thin Film Composite), de gran selectividad y al mismo tiempo elevados flujos.

En los años 1980, comienza la aplicación de los procesos con membranas destinados a la separación gaseosa. La empresa Monsanto utilizando la membrana Monsanto Prism®, logra la separación del hidrógeno. Posteriormente la empresa Dow produce sistemas para separar el nitrógeno del aire, y Cynara y Separex consiguen separar el dióxido de carbono a partir del gas natural.

Hacia finales de la década de los 80's y comienzo de los 90's se empiezan a desarrollar las membranas de la pervaporación aplicadas a la deshidratación de alcoholes. Un breve resumen de los hechos relatados puede verse en la Tabla 7.1. Para una visión en mayor profundidad en el desarrollo histórico de los procesos de separación con membranas, puede consultarse la obra de Baker (2004).

Tabla 7.1. Desarrollo histórico de los procesos con membranas

| |
|---|
| 1748 NOLLET: Ensayo con una vejiga llena de vino sumergida en agua |
| 1846 Primer polímero semisintético de Nitrato de celulosa (NC) |
| 1855 FICK: Estudios de difusión con membranas de (NC) |
| TRAUBE: Preparó membranas de ferrocianuro cúprico sobre porcelana |
| PFEFFER, Van't HOFF, y otros estudian los fenómenos osmóticos |
| 1907 BECHHOLD: ideó una técnica para preparar membranas de nitrocelulosa (NC) |
| 1911 DONAN: estableció su conocida ley de distribución |
| BACHMANN, ZSIGMONDY, Y ELFORD Utilizan Membranas de (NC) |
| 1959 REID Y BRETON: Utilizan Membranas de Acetato de celulosa (AC) |
| 1960-1962: LOEB Y SOURIRAJAN: Investigan Membranas asimétricas |
| RILEY Y CADOTTE: Fabricaron las primeras membranas compuestas |
| MICHAELS et al: Estudiaron las membranas asimétricas para MF y UF |

La incorporación de los diferentes procesos desde el desarrollo incipiente en el laboratorio, hasta posteriormente crear una planta piloto y finalmente instaurar un proceso industrial, es muy laboriosa y como ejemplo podemos verlo en la Fig. 7.5 (Strathmann, 2001).

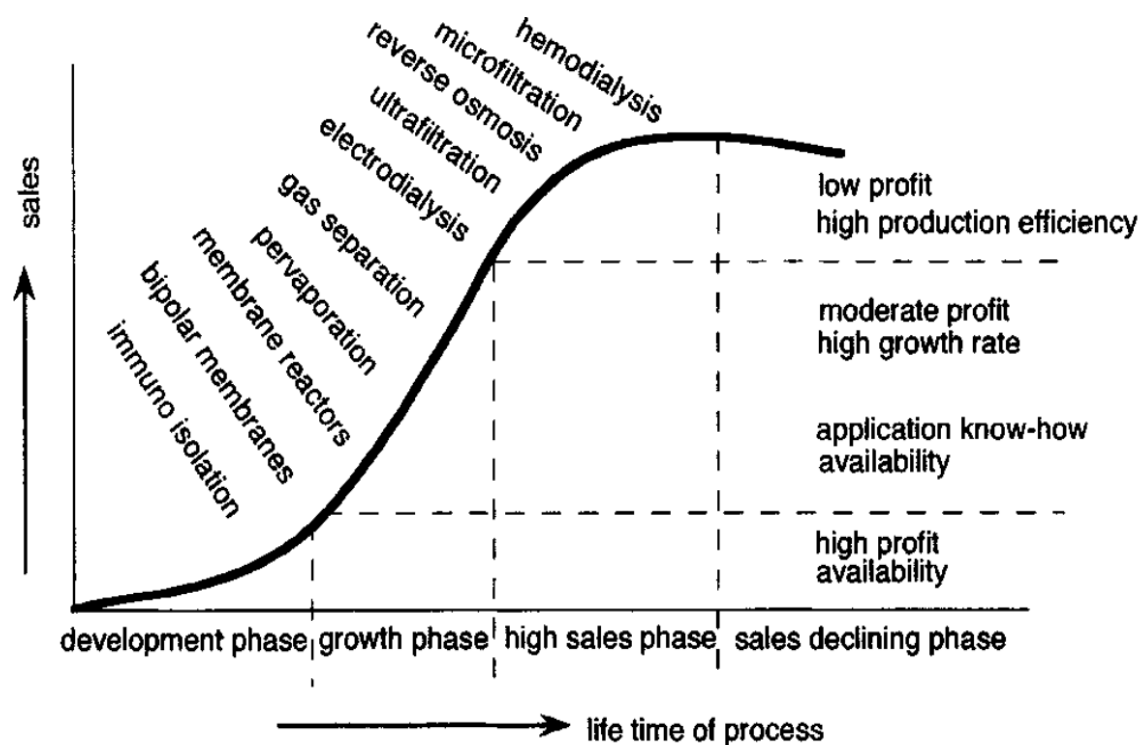


Fig. 7.5. Evolución de los procesos de separación mediante membranas.

La situación de los diferentes procesos podemos agruparlos en tres grandes epígrafes:

(a) Garantía del Proceso Industrial

- Diálisis (D)
- Microfiltración (MF)
- Ultrafiltración (UF)
- Nanofiltración
- Ósmosis inversa (OI)
- Electrodiálisis (ED)
- Separación de gases (SG)
- Sistemas de administración controlada (AC)
- Electrolisis de membrana (EM)

(b) Seguridad de Funcionamiento Planta Piloto

- Membranas líquidas (ML)
- Pervaporación (PV)
- Destilación con Membranas (DM)
- Electrodialisis con Membranas Bipolares (EMB)

(c) Disposición en Laboratorio

- Biorreactores de Membrana (BM)
- Membranas de Transporte Activo (MTA)
- Membranas como Sensores (MS)
- Membranas Acumuladoras de Energía (MAE)

La posición no es estática y los diferentes procesos escalan la curva sigmoidea de la figura anterior, hasta situarse en la meseta superior con el tiempo.

7.1.2. Fuerzas impulsoras a través de membranas

La separación de especies a través de una membrana es posible gracias a la presencia de un determinado gradiente entre ambos lados de la superficie de separación, que puede ser diferente dependiendo del proceso.

Hay dos grandes hitos en los Procesos de Separación:

- Desalación:
Obtención de agua potable a partir de agua de mar, mediante Ósmosis Inversa (procesos con membranas)
- Enriquecimiento de Uranio - Energía Nuclear:
Proyecto Manhattan de la II Guerra Mundial). Separación del U^{235} (combustible-fisionable) del U^{238} más abundante, mediante difusión gaseosa.

Un ejemplo de un proceso de separación puede verse en la Fig.6.6. Para llevar a cabo una separación, es preciso tener un agente y contar con un equipo donde poder realizarla.

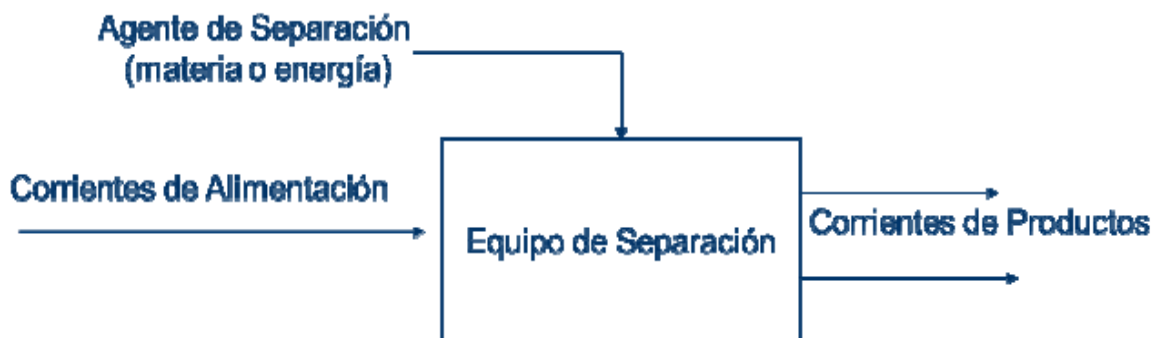


Fig. 7.6. Diagrama general de un proceso de separación

La separación se va a realizar a través de una membrana. El término “*membrana*” empleado en Biología, Biofísica y Química, representa “*un sistema sólido o líquido, cuya superficie activa es muy pequeño comparada con su superficie, y separa una corriente de alimentación en dos fases macroscópicas, ejerciendo un control selectivo de la transferencia*”.

El poder separador de una membrana puede verse en la Fig. 7.7.



Fig. 7.7. La superficie de una membrana tiene la capacidad de discriminar diferentes especies.

Una de las características más singulares de las membranas es su capacidad para controlar la velocidad de permeación de las diferentes especies a su través. Un ejemplo del mecanismo de paso de los solutos se muestra en la Fig. 7.8. (Baker, 2004).

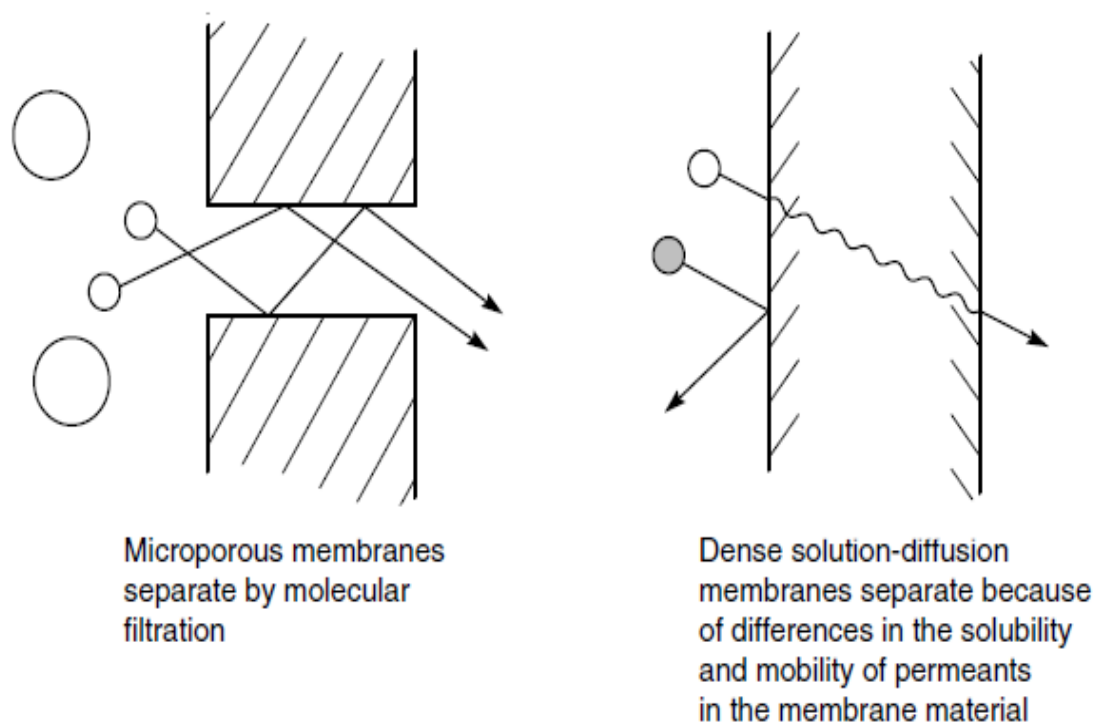


Fig. 7.8. Ilustración del mecanismo de transporte molecular a través de las membranas: flujo a través de poros permanentes o mediante el proceso de disolución-difusión. Fuente: Baker (2004)

El modelo de flujo a través de los de los poros, fue inicialmente el mecanismo mejor aceptado, en el cual las diferentes especies son transportadas por flujo convectivo impulsado por presión a través de poros de la membrana. La separación se produce por la diferente velocidad de paso de los distintos componentes, algunos de los cuales son rechazados y otros pasan a través de la membrana. Este mecanismo de exclusión de aquellas especies que no pasan se conoce habitualmente como mecanismo tamiz.

El segundo mecanismo de se denomina disolución-difusión, en el cual los solutos se disuelven en el material de la membrana y luego difunden a su través gracias a un gradiente de concentración. Los solutos se separan en función de las diferencias de solubilidades en la membrana y en las velocidades a las que los materiales difunden a través de la misma.

El mecanismo de paso va a depender por una parte, de las propiedades de la membrana y por otra, de la naturaleza de los componentes a separar.

El mecanismo de transporte a través de la membrana se puede resumir en dos grandes grupos:

- Flujo convectivo
 - Gradiente eléctrico (ΔE)
 - Gradiente de Temperatura (ΔT)
 - Gradiente de presión (ΔP)
- Flujo difusivo
 - Gradiente de concentración (Δc)

El predominio del flujo convectivo o difusivo es difícil de establecer a priori y va a depender de la proporción de poros en la superficie de la membrana y del tamaño de los solutos que se quieren separar. Como una regla empírica, la transición entre los dos mecanismos está aproximadamente en el rango 5-10 °A de diámetro .

En el caso de una membrana con poros relativamente grandes y fijos el modelo de flujo a través de los poros será el mecanismo predominante, como ocurre con las membranas de microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF), que incorporan además alguna forma de mecanismo de tamizado para producir la separación. Por el contrario las membranas de ósmosis inversa (OI/RO), pervaporación y separación de gases, tienen una capa polimérica densa sin poros visibles, en la que se produce la separación. Los espacios entre las cadenas de polímero en estas membranas son menores de 5 °A de diámetro, por lo que en estos casos el mecanismo de transporte será fundamentalmente por difusión molecular y se describe por el modelo de disolución-difusión.

Una situación intermedia entre las dos, sería el caso de las membranas de nanofiltración (NF) que contienen poros con diámetros comprendidos entre 5 °A y 10 °A, por lo que en este tipo de membranas intervendrían los dos mecanismos de transporte. En este caso además el mecanismo se complica, por la presencia de carga en la superficie de la membrana.

En la Fig. 7.9 se representan de forma esquemática los mecanismos de transporte en los diferentes tipos de membranas, de acuerdo con los criterios anteriormente expuestos.

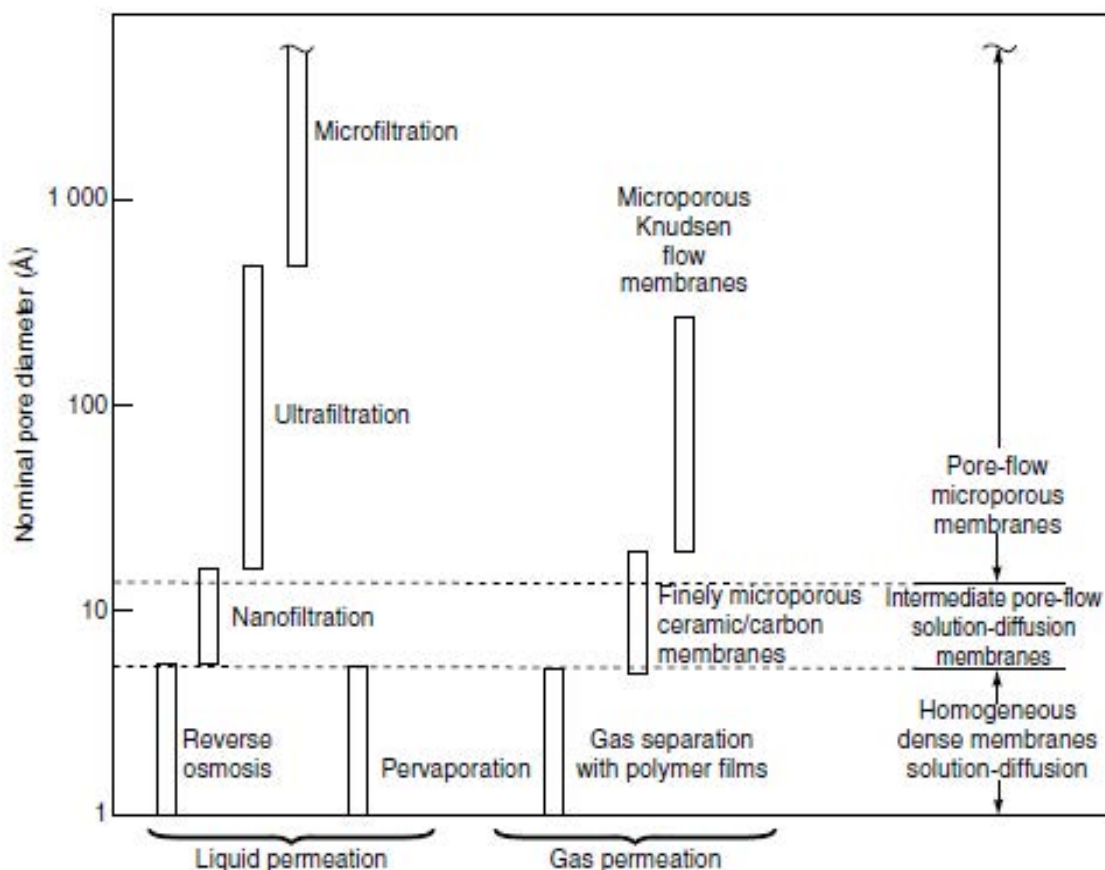


Fig. 7.9. Clasificación de los diferentes procesos de separación, en función de los mecanismos de transporte, teniendo en cuenta el diámetro nominal de los poros de las membranas. Fuente: Baker, 2004.

En la Tabla 7.2. se recogen los diferentes procesos de separación mediante membranas, así como los gradientes correspondientes a las respectivas fuerzas impulsoras implicadas en la separación de los componentes.

Tabla 7.2. Diferentes procesos de separación y sus fuerzas impulsoras*.

| PROCESO DE MEMBRANA | FASE 1 | FASE 2 | FUERZA APLICADA |
|--------------------------|--------|--------|-----------------|
| Microfiltración | L | L | ΔP |
| Ultrafiltración | L | L | ΔP |
| Nanofiltración | L | L | ΔP |
| Ósmosis inversa | L | L | ΔP |
| Piezo diálisis | L | L | ΔP |
| Separación gaseosa | G | G | ΔP |
| Permeación gaseosa | G | G | ΔP |
| Pervaporación | L | G | ΔP |
| Electrodialisis | L | L | ΔE |
| Membranas electrolíticas | L | L | ΔE |
| Diálisis | L | L | ΔC |

* Adaptado a partir de: Mulder, 1997.

7.2. Procesos de separación mediante gradiente de presión

7.2.1. Introducción: Aspectos generales

Dentro de los numerosos procesos de membrana que actualmente están disponibles para ser aplicados a nivel industrial, los procesos de separación mediante gradiente de presión (Pressure-driven Membrane Processes, PDMP) son sin lugar a duda los que han adquirido un mayor desarrollo. Este modo de separación se ha dividido tradicionalmente en tres rangos: microfiltración (MF); ultrafiltración (UF) y ósmosis inversa (OI). Recientemente se ha incorporado a los anteriores, un nuevo proceso, la nanofiltración (NF), con una capacidad de separación intermedia entre la ultrafiltración y la osmosis inversa [Raman et al. 1994].

Es importante señalar que en cualquiera de los procesos de membrana citados anteriormente, ésta se limita a actuar como una barrera selectiva permitiendo el paso de ciertos componentes y reteniendo otros. En cada tipo de membrana, el mecanismo de separación es diferente, jugando en general un papel importante las interacciones moleculares entre la membrana y los fluidos, [Rautenbach and Albrecht, 1989] , [Brun 1988]. Los fenómenos de transporte resultantes ocurren a una escala de un orden de magnitud igual al de la distancia característica de las interacciones físico-químicas, [Adamson, 1982]. Por ejemplo, el diámetro medio del poro de una membrana de **ultrafiltración**, el radio de Stokes de una proteína y el espesor de Debye de la doble capa eléctrica que se establece en las interfases sólido-líquido, tienen todos ellos valores de unos pocos nanómetros. En el caso de una membrana de **nanofiltración** los poros suelen ser de tamaño inferior a 1 nm, del orden, por tanto, de los radios de stokes iónicos y claramente por debajo de las longitudes de Debye correspondientes. Esto, todavía es mucho más claro en el caso de las membranas de **osmosis inversa**. Una membrana sintética, puede ser homogénea o heterogénea y por su morfología, simétrica o asimétrica en su estructura y puede resultar neutra, o llevar cargas positivas o negativas o ambas. Dentro de las membranas sintéticas se puede establecer una gran división : membranas orgánicas e inorgánicas.

La disposición de las membranas se realiza en módulos, los cuales deben reunir las siguientes condiciones básicas: facilidad de montaje, limpieza sencilla, velocidad tangencial del fluido elevada a fin de disminuir la polarización de concentración y ensuciamiento y evitar estancamientos. Fundamentalmente son cuatro los tipos de configuraciones más utilizadas:

- * Módulo plano o placas y marcos (*plate-frame*) * Módulo tubular
- * Módulo espiral (*spiral-wound*) * Módulo de fibras huecas (*hollow-fibre*)

Las características de los diferentes tipos de membranas comerciales empleadas en distintos rangos de trabajo, los diferentes tipos de módulos así como los fabricantes de equipos, pueden encontrarse en distintas obras especializadas, citando como clásicas entre otras, las muy conocidas de Winston and Sirka (1992) y Scott (1997).

7.2.1.1. El espectro de filtración

Con el objeto de establecer el procedimiento mas adecuado de separación, se han publicado numerosos ejemplos de los denominados “*espectros de filtración*”, con la finalidad de guiar a los investigadores en la búsqueda del proceso de membranas que mejor se adapta a una determinada situación. En la Fig.7.10 se muestran a escala, los tamaños relativos de diferentes organismos, moléculas y átomos, y en la Fig. 7.11, se muestran los tamaños de agentes contaminantes

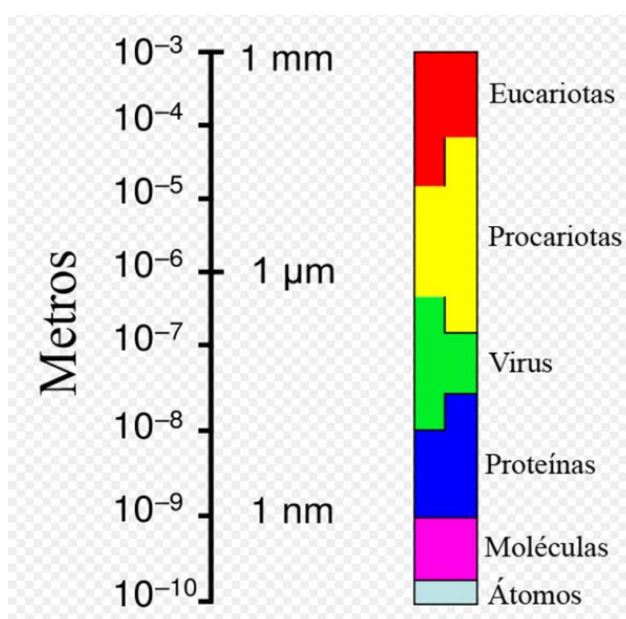


Fig.6.10. Ejemplo ilustrativo del tamaño relativo de diferentes organismos, moléculas y átomos.

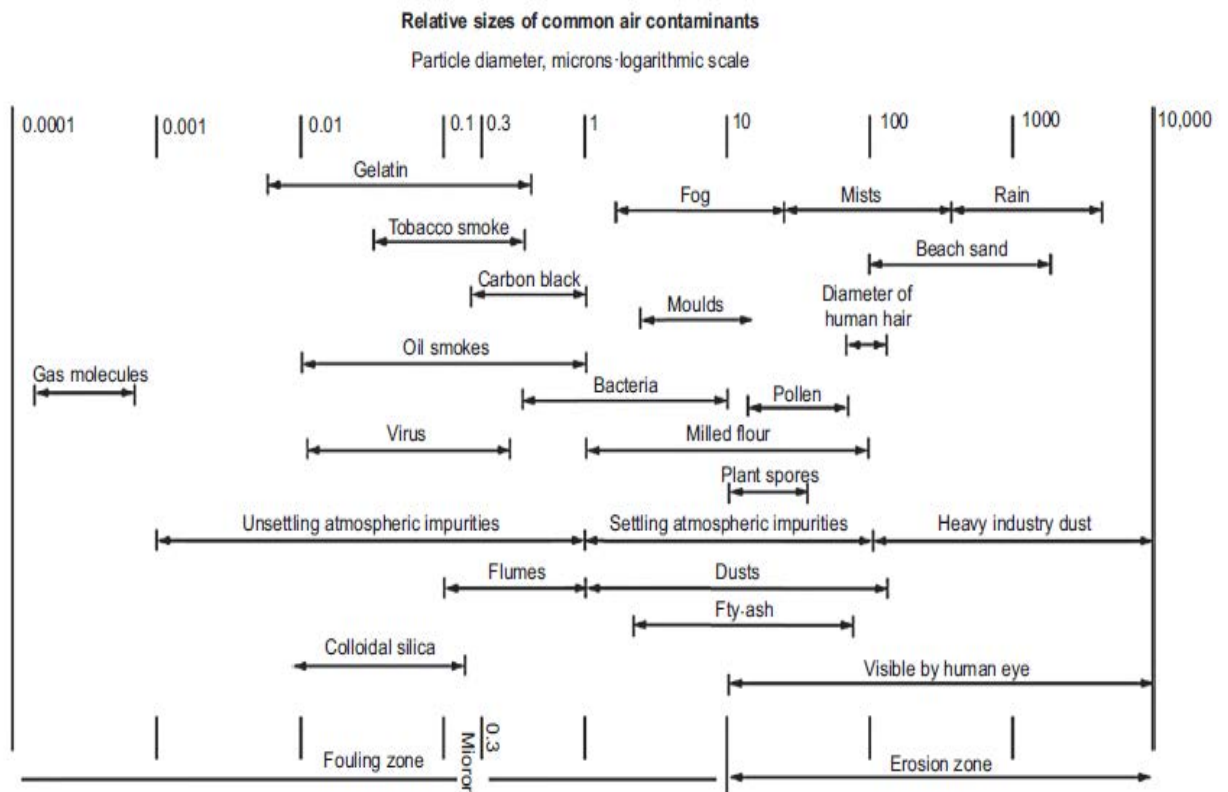


Fig. 7.11. Tamaño de los agentes contaminantes más comunes.

A continuación se muestran algunos ejemplos, espectros de filtración que utilizan diferentes criterios de selección.

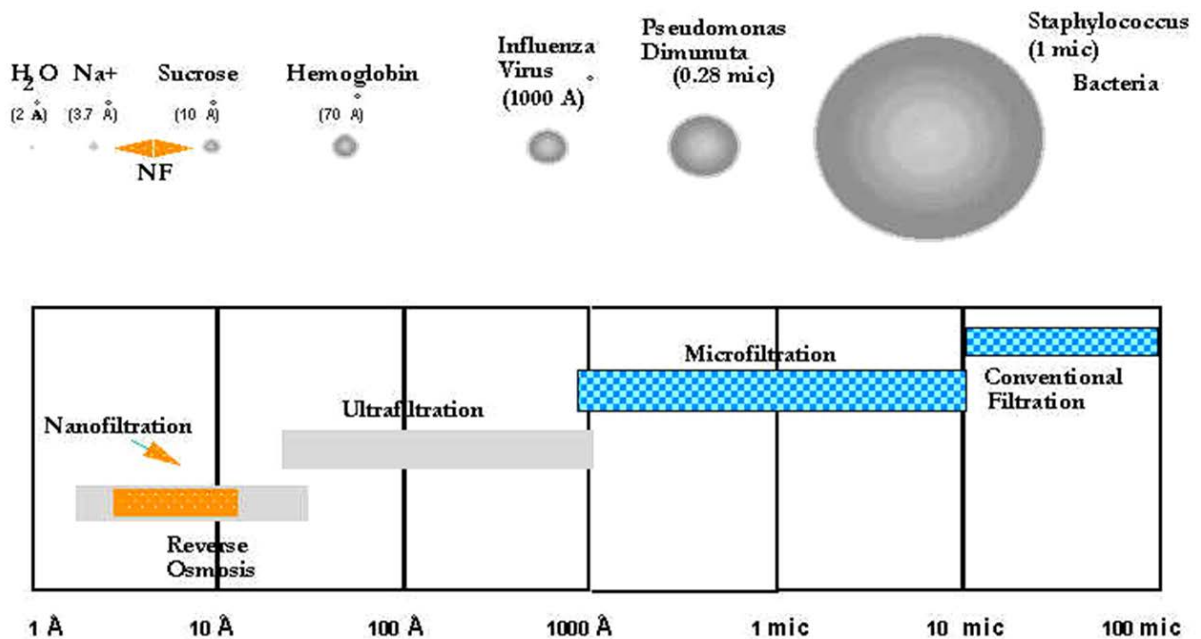


Fig.7.12 (a). Espectro de filtración para la separación de microorganismos y moléculas.

www.acsmedioambiente.com

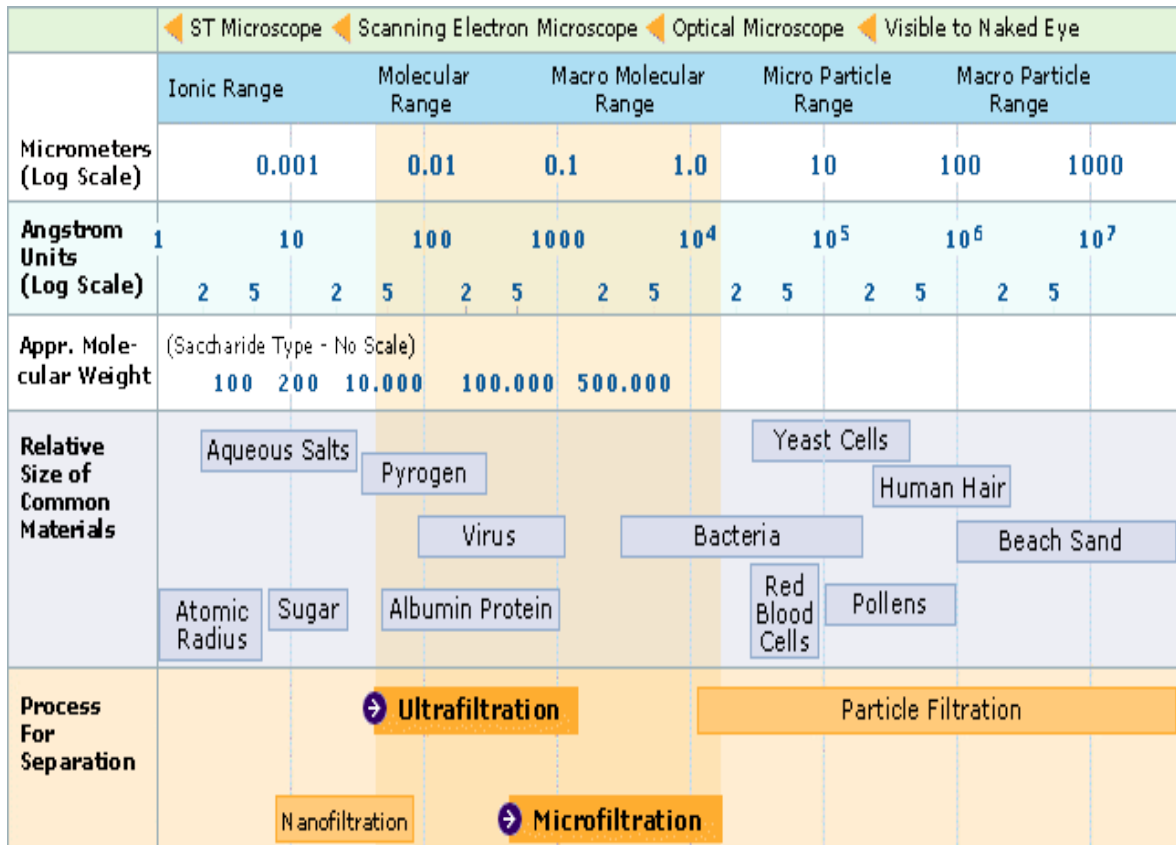


Fig. 7.12 (b). Idem. Mostrando diferentes medios de observación.

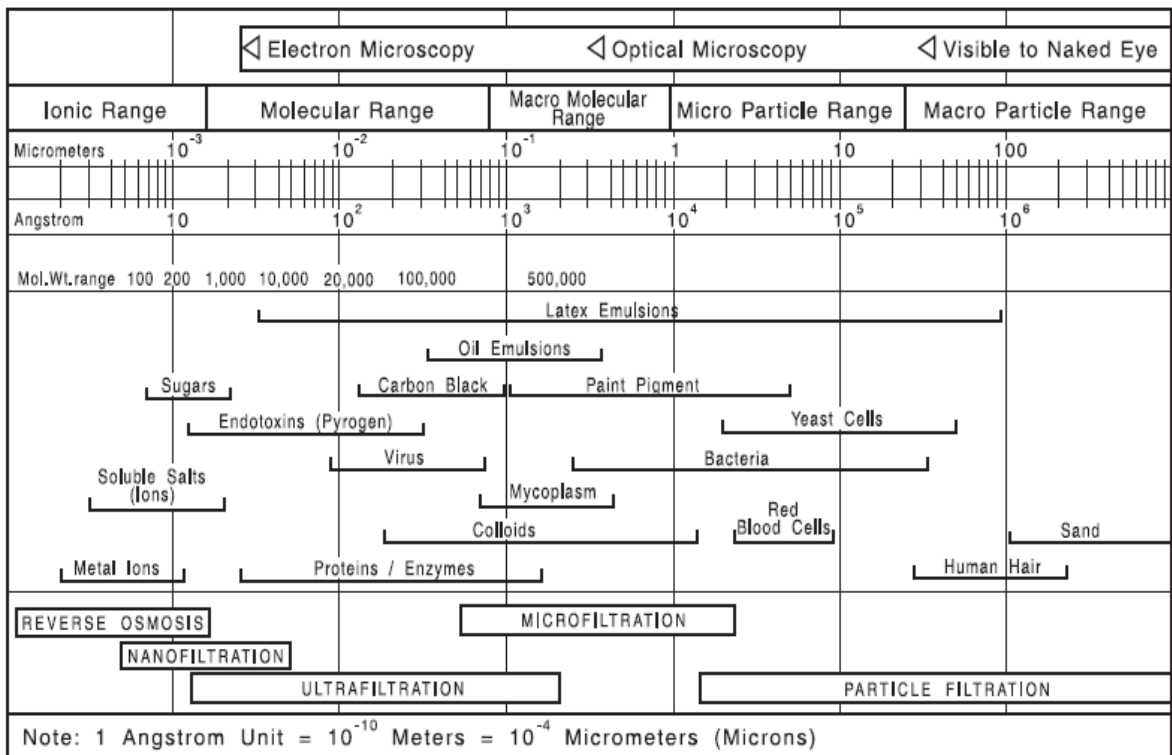


Fig. 7.12 (c). Idem. Mostrando diferentes medios de observación. DOW, Filmtec, (2012).

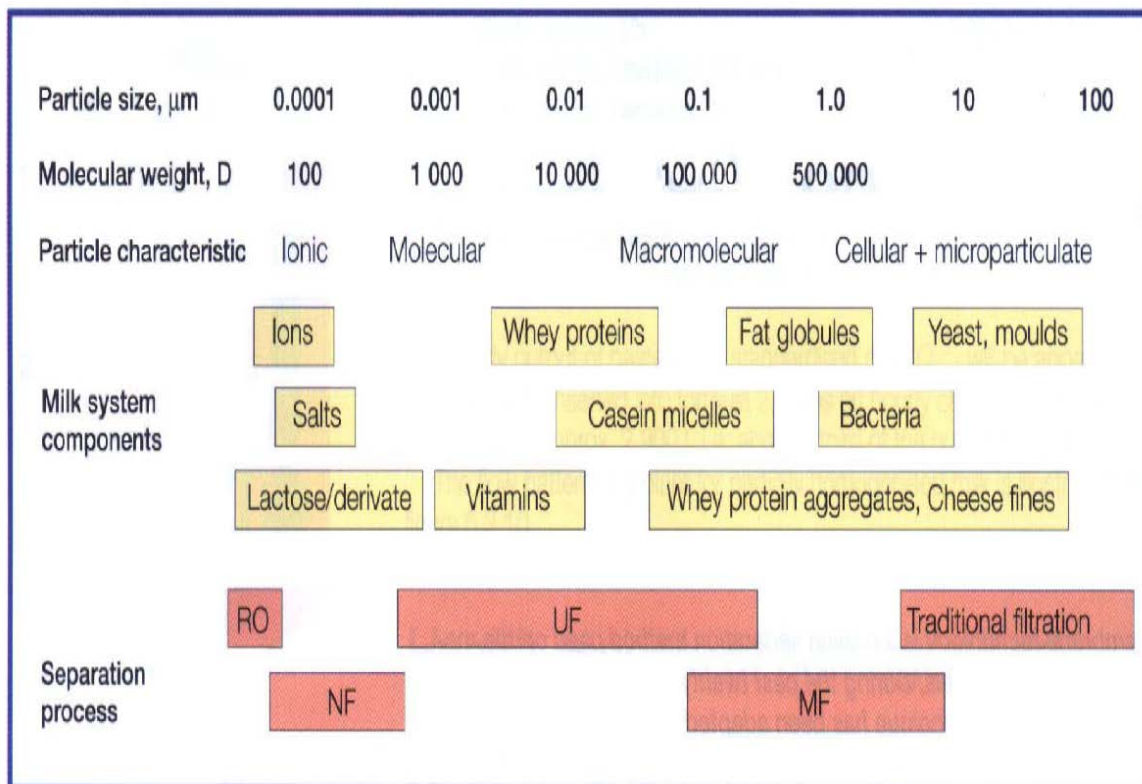


Fig. 7.12 (d). Idem. Aplicación en la industria látea. Fuente: *Dairy Processing Handbook*. Published by Tetra Pak Processing Systems AB, S-221 86 Lund, Sweden.

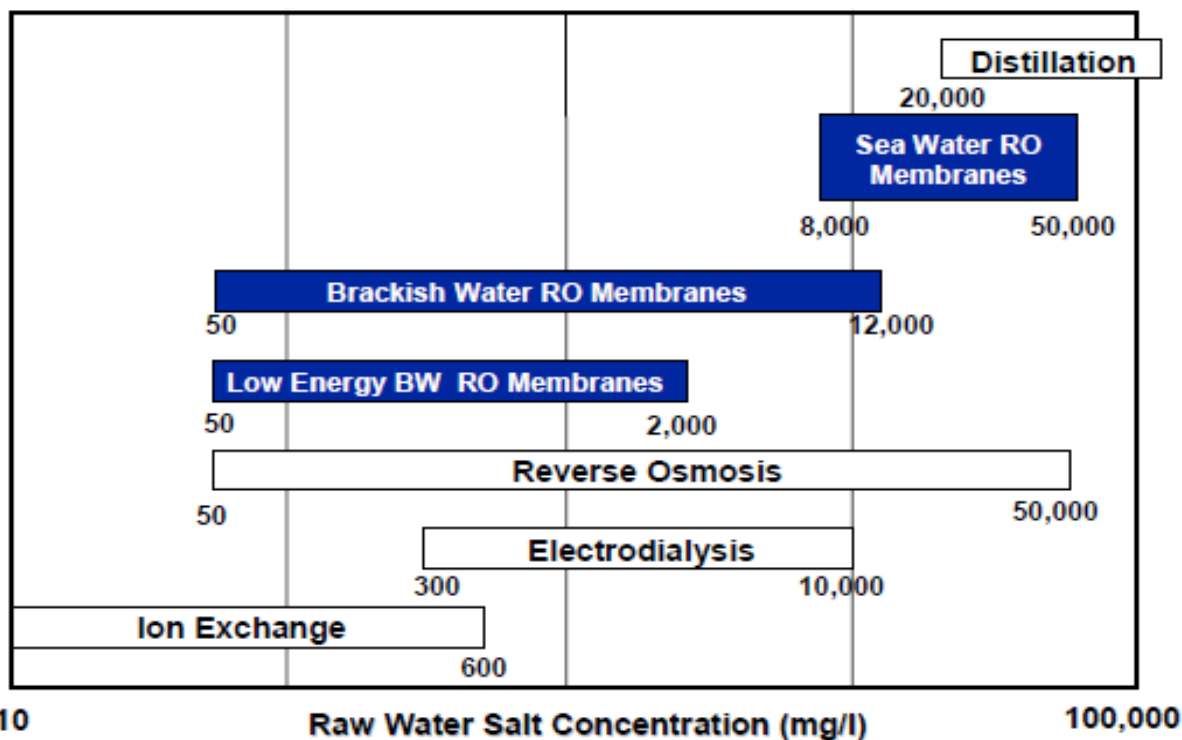


Fig. 7.12 (e). Idem. Aplicaciones en los procesos de desalación. Fuente Dow (Filmtet, 2012).

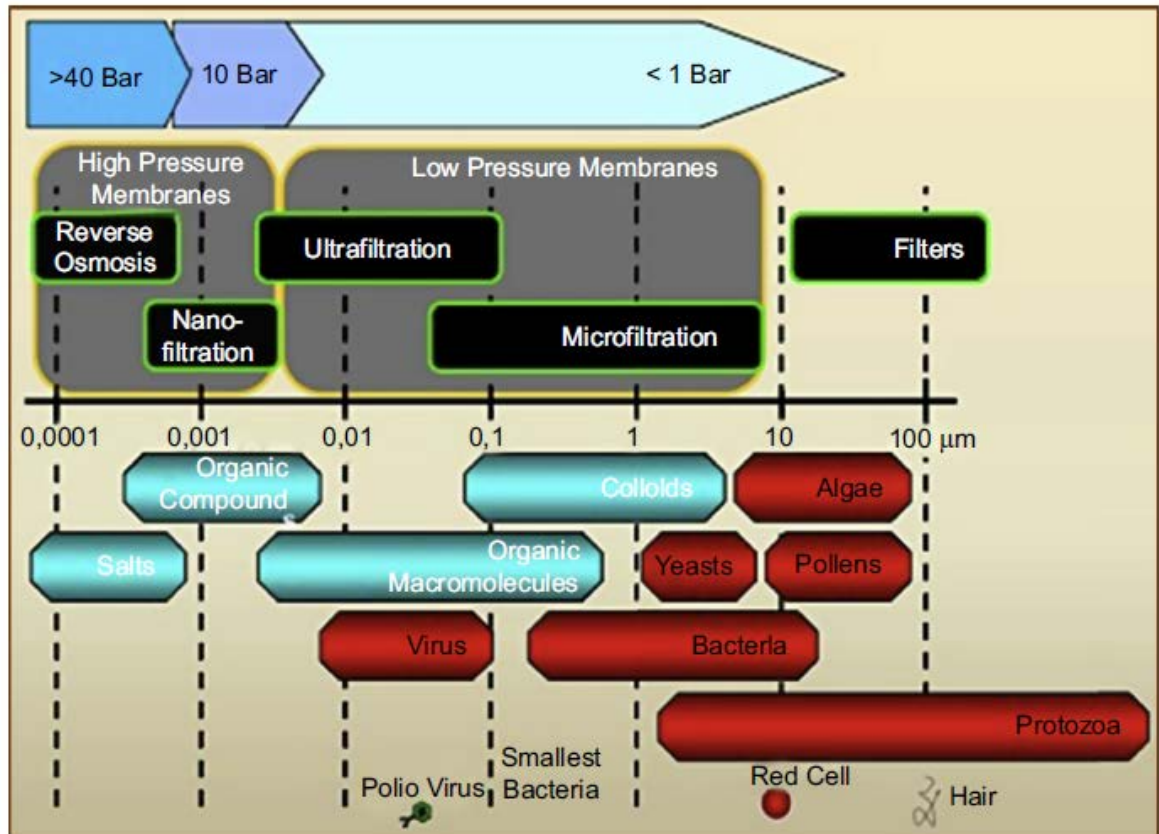


Fig. 7.12 (f). Idem. Mostrando el proceso y la presión de operación, Doucoure, 2011.

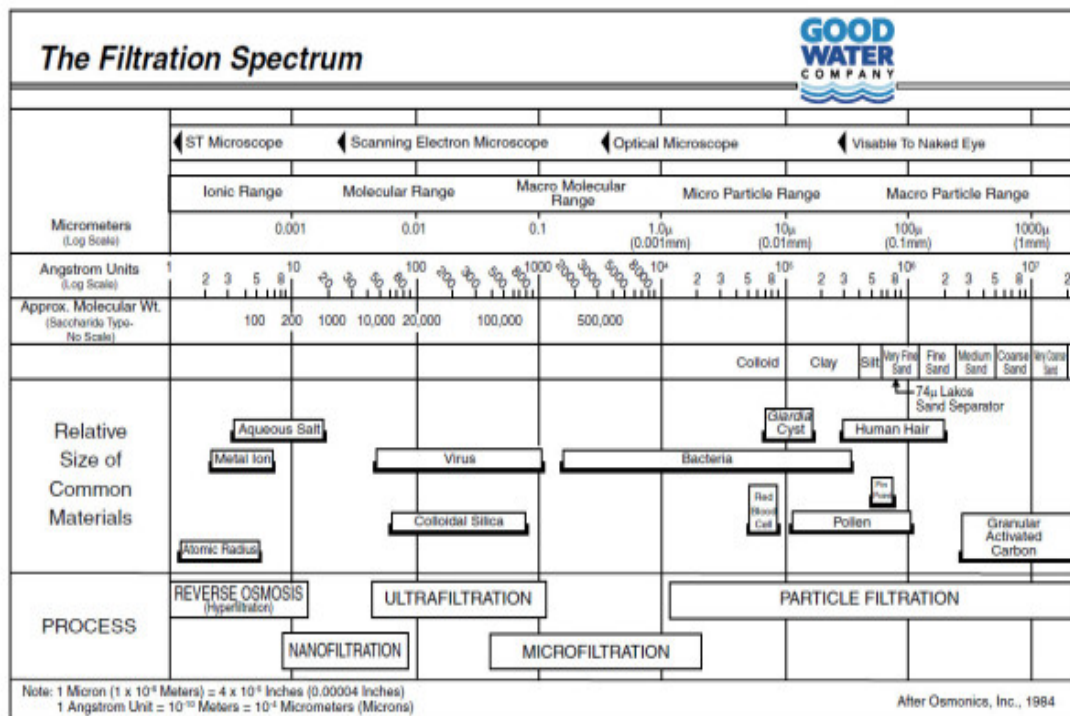


Fig. 7.12 (g). Idem. Incorporando también una escala de peso molecular.

<https://nino360.wordpress.com/2015/09/08/acqua-vogliono-darla-a-bere-a-noi-senza-unadeguata-informazione/>

7.2.1.2. Modos de filtración

El proceso de filtración con membranas en fase líquida, permite la separación de partículas, especies químicas u otros componentes, utilizando un medio filtrante de diferente tamaño de poro, como hemos visto anteriormente en los espectros de filtración. Los tamaños de poro van desde < 1 nm (RO y NF); $0,01 \mu\text{m}$ en UF, hasta $\approx 1 \mu\text{m}$ en la MF.

Desde el punto de vista del modo de operación, existen dos modos de filtración superficial de líquidos sobre una membrana (Fig. 10.19): filtración de flujo directo (DFF- direct flow filtration) o filtración tangencial (TFF- tangential flow filtration) o de flujo cruzado (cross-flow) [2]. (Ripperger et al.2013).

En DFF, la alimentación llega perpendicular al medio filtrante y todos los sólidos se depositan sobre él. Suele ser la gravedad la fuerza motriz del sistema. Con el tiempo sobre el medio filtrante se deposita una capa de sólido formando la denominada torta. El aumento de la presión no mejora el rendimiento de flujo.

En el procedimiento. TFF, también conocida como filtración de flujo cruzado, la corriente de alimentación fluye paralela a la superficie de la membrana. La corriente que atraviesa la membrana se denomina permeado, y la corriente que es rechazada por la membrana constituye el retenido o concentrado. La propia turbulencia del fluido sobre la superficie de la membrana, permite evitar la acumulación de materia sobre la misma. Este es un proceso de filtración continuo, frente al flujo directo, que sería un proceso discontinuo.

En la filtración en flujo directo, el flujo a través de la membrana decae con el tiempo de operación, llegando un momento que es preciso detener el proceso y proceder a la limpieza del filtro. Por el contrario, la filtración en flujo cruzado, inicialmente se observa una disminución en el flujo del permeado y posteriormente se estabiliza durante el tiempo que dura el proceso de separación. En la Fig.7.13, se muestra un ejemplo de los dos procesos de filtración.

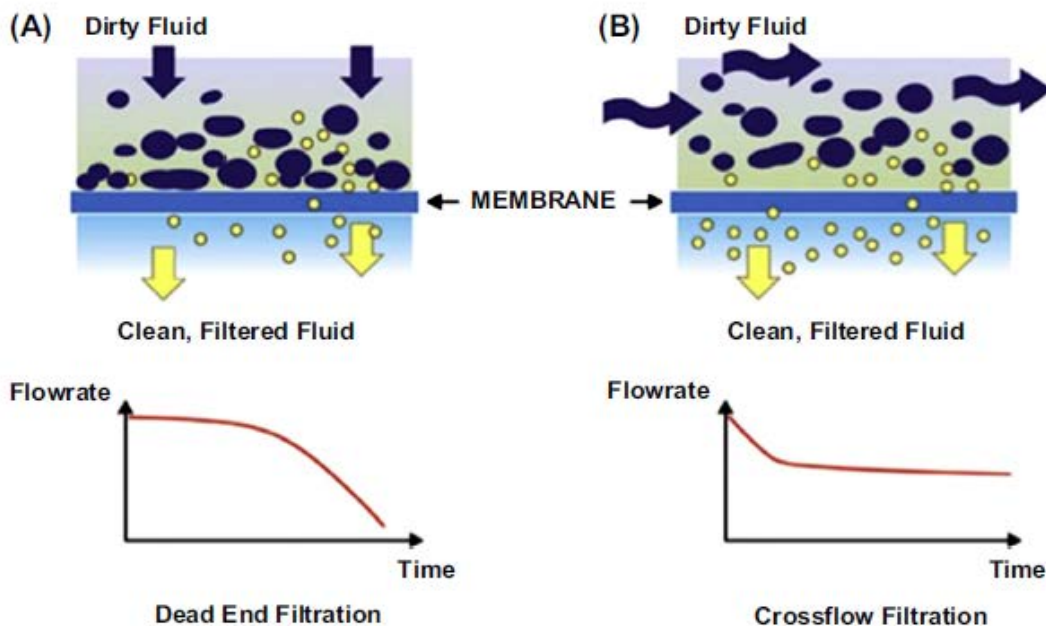


Fig. 7.13. Representación esquemática de la filtración directa (DDF) y filtración en flujo cruzado (TFF-cross-flow)

7.2.1.3. Descripción de los procesos y terminología

El esquema de un proceso de filtración con membranas se muestra en la Fig. 7.14. La terminología de este tipo de procesos fue consensuada en un documento de la IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY) en 1996 (Koros et al. 1996).

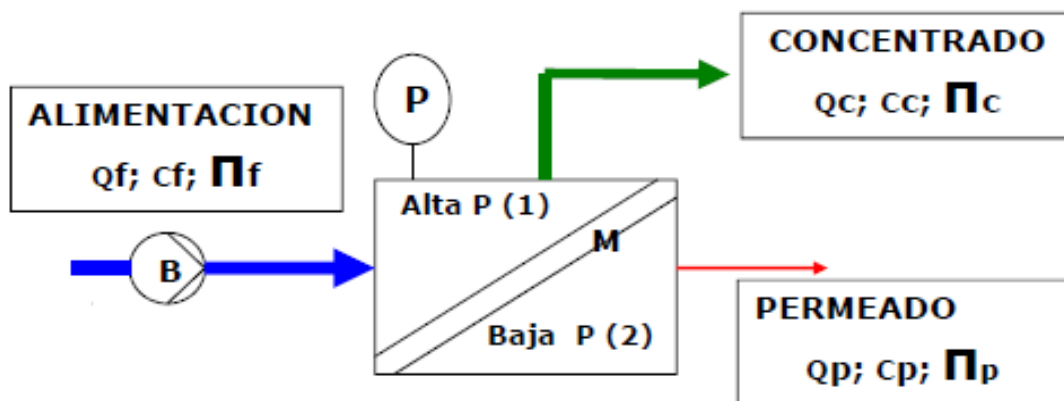


Fig. 7.14. Esquema de un proceso de filtración con membranas.

El funcionamiento es bastante simple. La alimentación es impulsada hacia la membrana mediante un sistema de bombeo (B). La membrana es la superficie que va actuar como medio de separación. La membrana va alojada en el interior del módulo y la superficie de la membrana divide el compartimento en dos zonas, denominadas de alta y baja presión. El compartimento de alta presión (P1) es el correspondiente al concentrado o retenido, que es medida con un manómetro (P) y la zona de baja presión (P2) se coincide con la salida del permeado, habitualmente a la presión atmosférica. Las características de la alimentación, concentrado y permeado, se definen en términos de Caudal (Q), concentración (c) y presión osmótica (π), con los subíndices *f*, *c*, *p* que se corresponden con alimentación, concentrado y permeado respectivamente.

La terminología más habitualmente utilizada se indica a continuación:

Alimentación o Aporte (Flow Rate).- Es la disolución que impulsada por una bomba ,llega a la superficie de la membrana. Se representa por, F, siendo respectivamente Q_f , C_f y π_f , el caudal , la concentración y la presión osmótica de la alimentación. La alimentación llega al módulo de membrana a la zona de alta presión. Las unidades (Caudal / Tiempo).

$Q_f = \text{velocidad} \times \text{Area del canal perpendicular al flujo}$

Retenido o Concentrado

Es la corriente que contiene los componentes que rechaza la membrana, por lo que su concentración siempre será superior que la alimentación. Se representapor, C, siendo respectivamente Q_c , C_c y π_c , el caudal , la concentración y la presión osmótica de la alimentación. La alimentación llega al módulo de membrana a la zona de alta presión. Las unidades (Caudal / Tiempo).

Permeado o Producto (JP)

Es la corriente que atraviesa la membrana y es portadora de aquellas especies que no son rechazadas por la membrana. Se representa por, JP, siendo respectivamente Q_p , C_p y π_p , el caudal , la concentración y la presión osmótica del permeado. Sale del módulo de membrana por la zona de baja presión.

Unidades (Volumen / superficie x Tiempo)

Coeficiente de permeabilidad (A , Aw)

El volumen de permeado que atraviesa la membrana por unidad de superficie, tiempo y presión, en unas condiciones experimentales definidas, de caudal de alimentación (Qf), concentración (Cf) y temperatura Tf. Se representa por “A “ y es un parámetro característico de la membrana. Si la experimentación se hace con agua destilada, se obtendría la permeabilidad para el agua destilada, (Aw).

Unidades (Vol./ superficie x tiempo x presión)

Factor de concentración volumétrico(FCV)

Es el cociente entre el volumen inicial de alimentación y el volumen final, después de realizar un cierto proceso de membranas.

$$FCV = VI / VF$$

Factor de concentración (FC)

Es el cociente entre la concentración de la corriente rechazada y la corriente de alimentación.

$$FC = CR / CF$$

Diafiltración

Eliminación de solutos permeables, mediante la adición de disolvente al retenido o concentrado. El proceso puede ser discontinuo y continuo.

Recuperación (%) (Y), y Conversión (y)

Es el cociente entre el permeado y la alimentación expresado en porcentaje.

$$Y = (Qp / QF) * 100$$

$$y = (Qp / QF)$$

Rechazo de una especie química (R ó r)

Se expresa en porcentaje (R,%) o en tantos por uno (r), **coeficiente de rechazo**). Puede referirse al Rechazo Verdadero (Rv, rv) o al Rechazo Observado (ROBS, rOBS) Se representa por

- $Rv(\%) = [(C_M - C_P)/C_M]x100 \quad C_M > C_C > C_F \gg C_P$

- $R^{C}_{OBS} = [(C_C - C_P)/ C_C]x100 \quad R_V > R^{C}_{OBS} > R^{F}_{OBS}$

$$R^F_{OBS} = [(C_F - C_P)/C_F] \times 100$$

Dónde:

- C_M , C_C , C_F , C_P , son las concentraciones de una cierta especie química en la superficie de la membrana (m); el concentrado (c); la alimentación (F) o el permeado (P).
- $C_P = C_C (1 - r^C_{OBS}) = C_F (1 - r^F_{OBS})$

Paso de sales (PS ó p)

Se expresa en porcentaje (PS,%) o en tantos por uno (p). Es el cociente , ente la concentración de una especie en el permeado (C_P) y la alimentación (C_F).

- $PS = (C_P / C_F) * 10$
- $p = (C_P / C_F) = 1 - r^F_{OBS}$
- $C_P = C_F * p = C_F(1 - r^F_{OBS})$

Presión Transmembranar (ΔP)

Es la diferencia de presión entre la zona del retenido (Zona 1-Alta presión) y la zona del permeado (Zona 2- baja presión).

$$\Delta P = P_C - P_P = P_1 - P_2$$

Presión Osmótica Transmembranar ($\Delta \Pi$)

Es la diferencia de presión osmótica entre la zona del retenido (Zona 1-Alta presión) y la zona del permeado (Zona 2- baja presión).

$$\Delta \Pi = \Pi_C - \Pi_P = \Pi_1 - \Pi_2$$

Desde el punto de vista práctico, los aspectos Químico – Físicos de los procesos de separación con membranas, están generalmente asociados a la determinación de magnitudes, que posteriormente se van a utilizar en los cálculos teórico-prácticos.

Citaremos entre otras las siguientes:

- Presión osmótica, Presión de vapor, coeficientes osmóticos, coeficientes de actividad, difusividad, conductividad, densidad, viscosidad, etc. Además es fundamental conocer la variación de dichos parámetros, en función de la concentración y la temperatura.

➤ **Presión osmótica (Modelo GIBBS)**

- $\Pi = - (RT/ V_0) \ln a_0$

Π : Presión osmótica

R: Constante de los gases perfectos

T: Temperatura absoluta (°K)

V_0 : Volumen molar parcial del disolvente en la disolución.

a_0 : Actividad del disolvente

➤ **Presión osmótica (Modelo GIBBS)**

Para disoluciones acuosas

- $\Pi = 0.08308 \cdot \Phi \cdot [(273,16 + t(^{\circ}\text{C})) \sum m_i]$

Π : Presión osmótica (bar)

Φ : Coeficiente osmótico

$\sum m_i$: Suma de las molalidades de todos los constituyentes, tanto iónicos como no iónicos

- $m_i = (c_i) / (1000 P_{mi} [(106 - ST/106)])$

c_i : Concentración de "i" en mg/L; P_{mi} : Peso molecular de "i"

ST : Contenido en sólidos totales de la disolución (mg/L).

➤ **Presión osmótica (Modelo van 't HOFF)**

- $\Pi = c_2 RT = (C/P_m)RT = C (RT/P_m) = C A$

c_2 : concentración molar del soluto

P_m : Peso molecular del soluto

C : Concentración del soluto en g/L

A : Constante = (RT / P_m)

Corrección de van 't HOFF: Coeficientes virial:

- $\Pi = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \dots A_1, A_2, A_3, \dots \dots$ Coeficientes virial

7.3. Clasificación de los diferentes procesos de Filtración (PDPM)

Los procesos de separación mediante gradiente de presión (Pressure-driven Membrane Processes, PDMP) son sin lugar a duda los que han adquirido un mayor desarrollo a nivel industrial. Dicho proceso consiste en la separación de los componentes de una mezcla (corriente de alimentación) mediante permeación selectiva a través de una interfase denominada membrana, en dos corrientes denominadas *permeado* y *concentrado* respectivamente. El permeado se define como la corriente que atraviesa la membrana, la cual se habrá empobrecido en uno o más componentes. El concentrado (retenido) es la corriente que está del lado de la membrana que se enriquece en los mismos componentes. Si las fases líquidas en contacto con la membrana se mantienen a una presión hidrostática diferente según el lado en que se encuentren, ciertos componentes del lado de alta presión atravesarán la membrana hasta el lado de baja presión.

Todos ellos son básicamente muy parecidos y difieren sólo en el tamaño de las partículas que pueden separar, en el tipo de membrana utilizada y en las presiones de trabajo aplicadas, así como en el mecanismo de transporte de las diferentes especies químicas.

Una vez desarrollados los procesos tales como la osmosis inversa y la electrodiálisis para la desalinización del agua de mar, los diferentes procesos con membranas, han comenzado a ser utilizados para llevar a cabo separaciones a nivel industrial. Tales procesos tienen hoy multitud de aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, la industria de alimentos y los procesos químicos industriales

Los procesos con membranas son atractivos por varias razones:

- ✓ El proceso es básicamente simple.
- ✓ La operación se realiza esencialmente a temperatura ambiente.
- ✓ No requieren generalmente la adición de reactivos para llevar a cabo la separación.
- ✓ Tienen bajo consumo energético.

- ✓ Son más seguros y eficaces.
- ✓ Poseen gran flexibilidad del diseño y son muy versátiles.
- ✓ Pueden aplicarse con casi idénticos principios a variedad de problemas muy diferentes tales como tratamiento a aguas, desalinización, separaciones gaseosas, etc.

Sin embargo, existen algunos problemas de aplicación (que tecnológicamente se van resolviendo), derivados fundamentalmente de los aspectos siguientes:

- La colmatación.
- Resistencia química
- Selectividad
- Coste del sistema
- Cambios de eficiencia

Una clasificación útil de los procesos con membranas puede basarse en el mecanismo de acción de la membrana, en sus aplicaciones, en su estructura o en su naturaleza (Hwang T and Kammermeyer, 1975). En las últimas cuatro décadas se han desarrollado multitud de procesos con membranas en diferentes campos tales como tratamiento de aguas industriales y municipales, desalinización de agua de mar y aguas salobres e ingeniería biotecnológica. En todos los casos, el transporte de materia y la fuerza impulsora general es siempre una consecuencia de una diferencia de potencial (electro)-químico a ambos lados de la membrana. Los aspectos generales sobre este tema han sido tratados en distintos libros y capítulos de libros que ya podemos considerar como clásicos en este campo científico (Lakshminaryanaiah, 1969), (Kesting, 1971) ; (Weber, 1972) , (Meares, 1976), (Lacey and Loeb 1979), (Gutman,1987) , (Rautenbach and Albrecht,1989) , (Ho and Sirkar 1992); (Scout and Binding 1997.1992); (Scout and Binding 1997)

Las membranas han pasado a ser un medio tecnológico para realizar separaciones de muy diversa naturaleza y al mismo tiempo pueden servir como soporte de los catalizadores para las reacciones biológicas. El campo de las membranas sintéticas para la separación, está pasando por un gran crecimiento en términos de esfuerzo en la investigación, en el desarrollo y en la comercialización. La mejora de la selectividad y la permeabilidad, constituye uno de los ejes de la investigación

fundamental que se desarrolla en el sector público, a menudo en colaboración con las industrias. Los procesos de membrana, hoy, son ya una alternativa en la producción a gran escala de agua potable a partir de agua de mar; tratamiento de efluentes industriales para su reutilización y recuperación de productos valiosos; concentración, purificación o fraccionamiento de disoluciones macromoleculares en industria alimentaria y farmacéutica; la eliminación de urea y otras toxinas en la sangre mediante riñón artificial, entre otros.

La separación física con membranas se logra en forma irreversible, lejos del equilibrio, siendo un proceso de separación en base a velocidades, en contraposición con aquellos métodos que se basan en cambios de estado físico y equilibrio de fases en contacto. Los parámetros fundamentales que definen el comportamiento de los procesos descritos, son la selectividad y la productividad.

- **Selectividad:** Se expresa mediante un parámetro llamado factor de retención o de separación (Rechazo R%, ≤ 100) o coeficiente de rechazo ($r \leq 1$).
- **Productividad:** Se expresa mediante un parámetro llamado flujo. Expresado en L/m² h. (Flujo de permeado J_P).

Algunos de los más destacados procesos de membrana desarrollados en la actualidad se muestran en la Fig.7.15, junto con algunos procesos de separación más tradicionales, sus rangos y el principal factor primario de separación. En efecto, las membranas han encontrado una amplia gama de aplicaciones correspondientes a procesos de separación muy diferentes (Otero et al. 2008).

Es evidente que las membranas desarrolladas para tal gama de procesos deben ser necesariamente muy diferentes en su estructura, propiedades y fabricación.

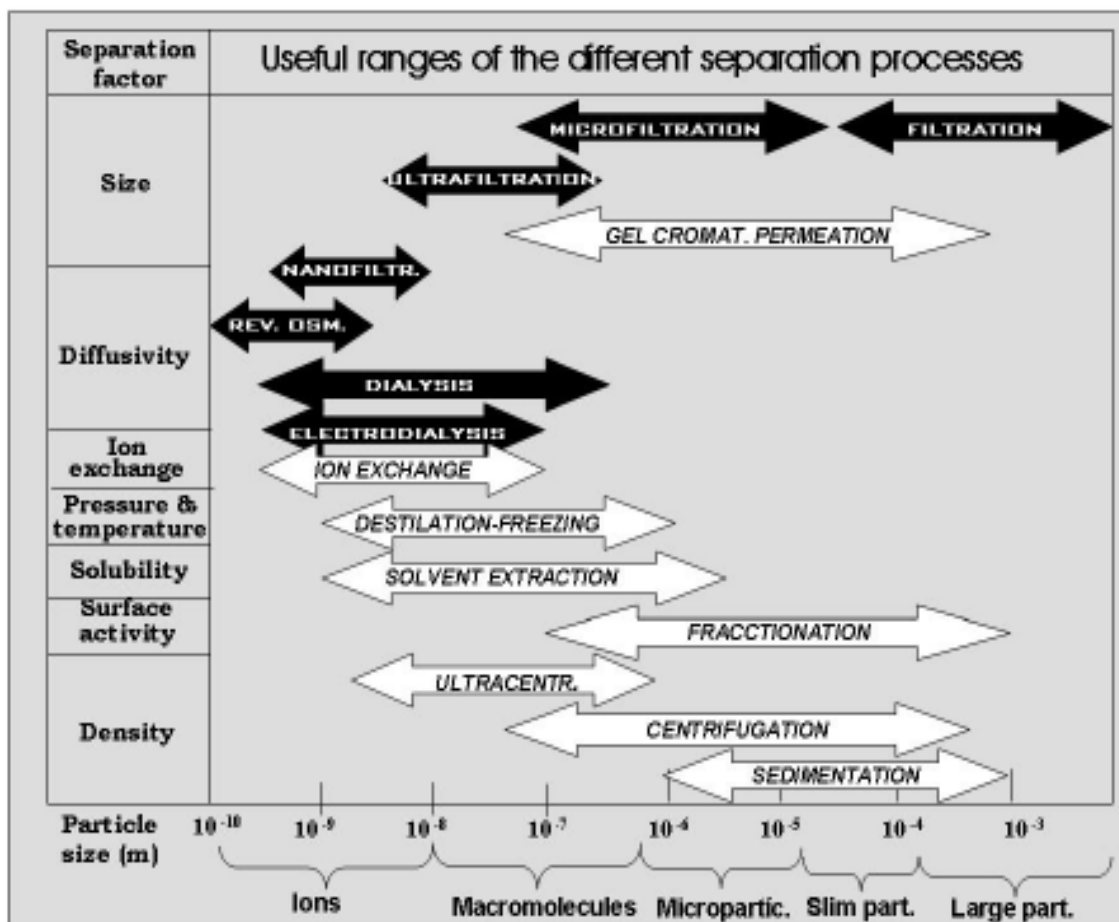


Fig. 7.15. Procesos de separación convencionales y algunos procesos con membranas, (Otero et al., 2008).

Los procesos en los que las membranas porosas encuentran su aplicación principal son impulsados por la presión: microfiltración (MF), ultrafiltración(UF) y nanofiltración (NF). En la Tabla 7.1 se muestra una clasificación de dichos procesos gobernados por un gradiente de presión. En el esquema se recogen algunas de sus características diferenciadoras como diámetro del poro, especies retenidas, principal mecanismo de transporte, presión de operación, energía consumida en el proceso, así como la tecnología convencional asociada a cada uno de ellos. Estos procesos son también especialmente interesantes atendiendo a su amplia gama de aplicaciones prácticas. Pueden ser utilizados para el procesamiento de partículas finas, coloides y materiales biológicos tales como precipitados de proteínas y microorganismos, pero también productos químicos orgánicos y sales. La capacidad de separación de los diferentes tipos de membranas puede verse en la Fig.7.16

Tabla 7.3. Clasificación y características de los procesos de filtración con membranas mediante gradiente de presión. Fuente: Otero et al., 2008.

| | Reverse Osmosis | Nanofiltration | Ultrafiltration | Microfiltration |
|--|---|-----------------------------------|--|---|
| Pore diameter (nm) | < 0.5 | 1 | 1-100 | 100-10000 |
| Retained Species | Salts | Small molecules (below 300 g/mol) | Colloids and Macromolecules | Colloidal Particles |
| Transport Mechanism | Diffusion-Solubility | Diffusion-Solubility-Convection | Diffusion-Convection | Diffusion-Convection |
| Applied Pressures (Bar) | 30-80 | 10-40 | 2-10 | 0.2-2 |
| Energy Consumption (kWh/m ³) | 2-10 | 0.5-2 | <1 | |
| Competing Processes | Vaporization, Electrodialysis, Ion-exchange | Ion-exchange, Chromatography | Chemical Precipitation, Gel Chromatography, Dialysis | Centrifugation, Diatomaceous Earth Filtration |

Types of Membrane

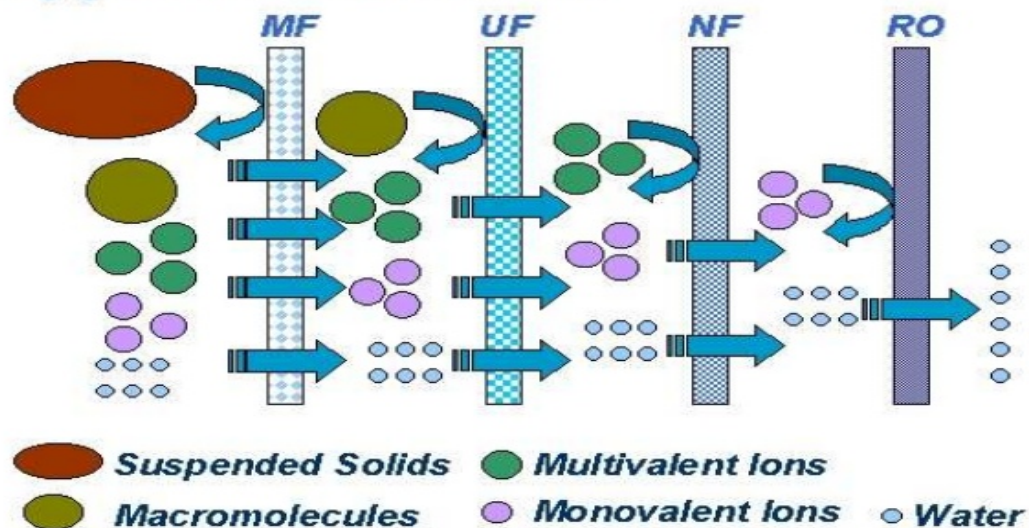


Fig. 7.16. Capacidad de separación de los diferentes tipos de membranas <https://www.slideshare.net/tahirnawaz37/purification-of-water-by-membrane-technology> (2016).

A continuación se van a describir de forma muy resumida los diferentes procesos indicados.

7.3.1. Microfiltración (MF)

La microfiltración (MF) es un proceso de baja presión que permite dejar pasar todas las macromoléculas con exclusión de los microorganismos de los cuales los más pequeños tienen una dimensión de 0,1 micras. Las membranas de microfiltración tienen un tamaño nominal de poro en el rango comprendido entre 10^{-1} y $10 \mu\text{m}$. Se trata aquí del procedimiento de filtración estéril. Su aplicación, separación por tamaño, requiere solamente presiones atmosféricas. Su primera y aun principal utilización es la filtración para eliminar bacterias (la mayoría de las cuales están dentro del rango de 5 a $10 \mu\text{m}$). Esta filtración, utilizada originalmente para el análisis bacteriológico del agua, se aplica hoy en día para esterilizar líquidos tales como disoluciones para infusiones, medicamentos líquidos, vino y cerveza, agua para usos que requieren ultra pureza (como en la industria electrónica), así como para el aire. Utilizada durante mucho tiempo en filtración frontal, la microfiltración es ahora casi siempre tangencial, lo que aumenta mucho sus resultados en cuanto a caudal y disminuye los problemas de obstrucción y ensuciamiento.

Como resumen sus principales características son:

- ❖ Proceso a baja presión, entre 10 y 100 psig
- ❖ Separa sólidos suspendidos y microorganismos
- ❖ Tamaño de poro entre 0.1 a $10 \mu\text{m}$
- ❖ Ecuación de flujo: $J_p = A \Delta P = \Delta P [1 / \mu(R_c + R_m)]$ (7.1)

donde A: permeabilidad; ΔP : diferencia de presión transmembrana

μ : viscosidad del sistema líquido

R_c y R_m : resistencias del medio y de la membrana

En la Fig. 7.17 se muestra un ejemplo de membrana de microfiltración y su capacidad de separación, desarrollada por la empresa japonesa Sumitomo Electric usando politetrafluoroetileno (PTFE) por su excelente resistencia química, resistencia al calor y durabilidad. El módulo de membrana se comercializó con el nombre de POREFLON para aplicaciones en el tratamiento de agua.

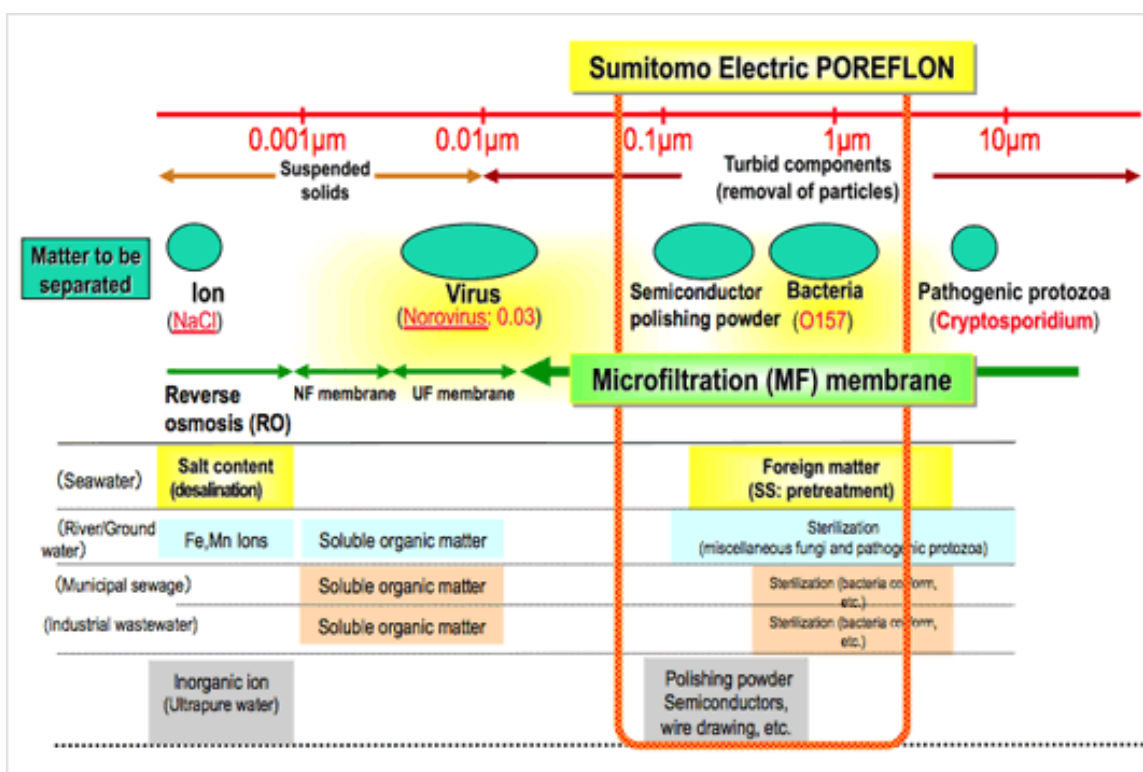


Fig. 7.17. Módulo de microfiltración para el tratamiento de aguas. Fuente: Sumitomo Electric. <http://global-sei.com/poreflon/module/> (2016).

7.3.2. Ultrafiltración (UF)

Las membranas utilizadas en ultrafiltración son microporosas y se definen por su umbral de corte, es decir, la masa molecular máxima de las moléculas que pueden atravesarla. Este umbral tiene tamaños de poro nominales entre 5000 y 300.000 dalton, lo que aproximadamente se corresponde con diámetros promedio de poro comprendidos entre 10^{-3} y 10^{-1} μm. El transporte de materia tiene lugar por flujo viscoso a través de dichos poros, siendo el efecto tamiz importante aunque no definitivo. Las presiones de operación requeridas son de unos pocos cientos de kPa (unos pocos bares).

Las aplicaciones principales se hallan en el tratamiento de efluentes y recuperación de recursos, tales como la pintura de las instalaciones de pintado electroforético. Otras aplicaciones incluyen la separación de las emulsiones aceite-agua de los fluidos de perforación (recuperando el aceite como combustible) y la recuperación del látex de las operaciones de acabado en la industria textil. Unas recientes e importantes aplicaciones en la industria alimentaria incluyen la separación de las

proteínas de la leche para la producción de queso, concentración de proteínas del huevo para la producción de huevo en polvo y en general separación de impurezas o productos valiosos de tipo macromoléculas.

Un ejemplo de la capacidad de separación de este tipo de membranas puede verse en la Fig. 7.18.

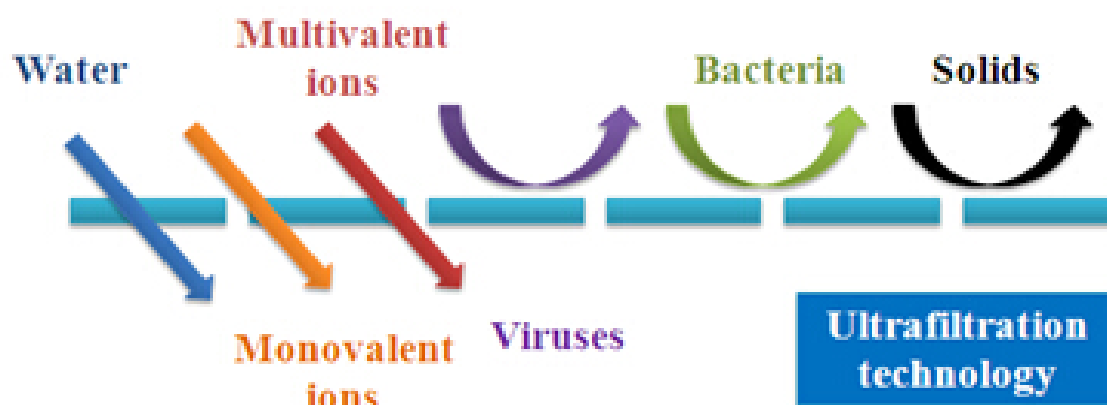


Fig. 7.18. Poder separador de las membranas de ultrafiltración (UF) https://www.membrane-solutions.com/ultrafiltration_membrane.htm (2016)

Como resumen sus principales características son:

- ❖ Proceso a baja presión entre: 1 y 10 bar
- ❖ Separa macromoléculas entre: 5000 y 500.000 Pm
- ❖ Tamaño de poro entre: 0.05 μm – 1 nm
- ❖ Ecuación de flujo: $J_p = A \Delta P = \Delta P [1 / \mu(R_c + R_m)]$ (7. 2)

donde A: permeabilidad; ΔP : diferencia de presión transmembranar

μ : viscosidad del sistema líquido

R_c y R_m : resistencias del medio y de la membrana

7.3.3. Osmosis Inversa (OI/RO)

El concepto de ósmosis es un proceso en el cual el disolvente se transporta a través de una membrana como resultado de una diferencia de concentración en ambas caras de la misma. Es un fenómeno natural de transporte de disolvente (agua) a través de una membrana semipermeable (permite el paso de disolvente, pero no de soluto) desde la zona menos concentrada a la más concentrada, sin el

uso de una fuerza externa, originándose una diferencia de presión a ambos lados de la membrana, denominada "*presión osmótica*". Cuando se aplica una presión mayor que la presión osmótica a la zona más concentrada, la dirección del flujo del disolvente (agua) se invierte, haciendo posible la separación de dicho disolvente a partir de la disolución. El cambio del sentido de flujo del disolvente con relación al proceso de ósmosis, implica que a este proceso se le denomine "**osmosis inversa**". El flujo de disolvente es una función de la presión osmótica aparente de la disolución, de la presión aplicada y del área de la membrana sometida a presión. En condiciones isotérmicas, tanto en el proceso de ósmosis como de ósmosis inversa, el transporte preferencial de materia a través de la membrana es siempre en el sentido de potencial químico más bajo.

Las primeras aplicaciones industriales de la ósmosis inversa se hicieron en la década de los años 60; en los 70 hubo una expansión grande, aplicándose ya de forma importante en el tratamiento de aguas potables en todo el mundo y también para el tratamiento de vertidos de efluentes. Hoy el crecimiento en su aplicación es importante y se espera un mayor desarrollo en el futuro, con la aplicación de nuevos tipos de membranas y trabajando a menor presión de inyección del agua a las mismas. En la Fig. 7.19 se muestra un ejemplo del proceso osmótico con una membrana semipermeable, el equilibrio osmótico y la aplicación de una presión externa para invertir el flujo de disolvente (ósmosis inversa).

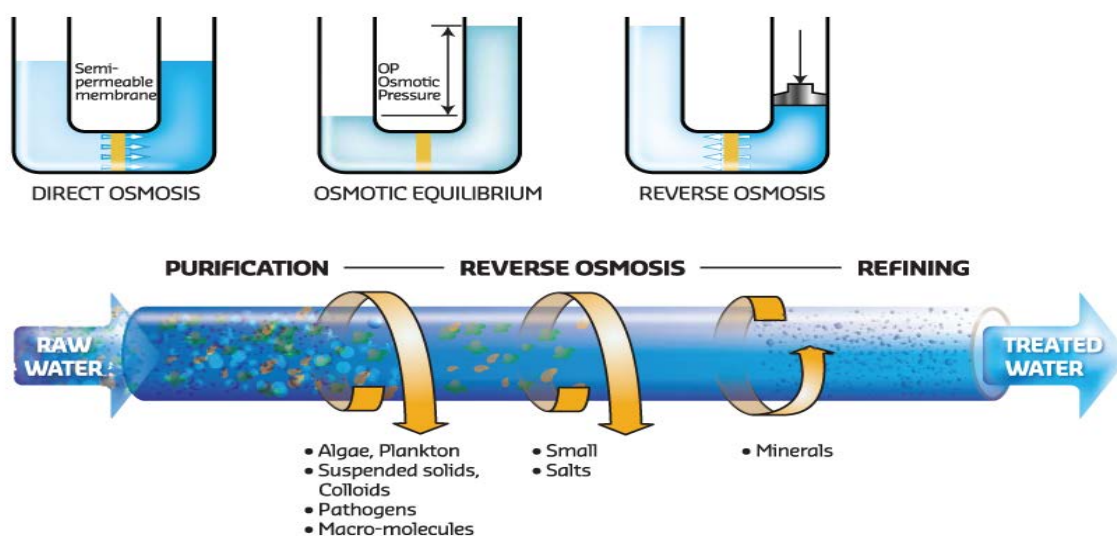


Fig. 7.19. Esquema del proceso osmótico y aplicaciones de la ósmosis inversa en el tratamiento de aguas. <http://www.degremont-technologies.com/~degremont/Reverse-Osmosis-Skids-458> (2016).

Como resumen, sus principales características son:

- ❖ Proceso de alta presión entre: 10 y 80 bar
- ❖ Separa disolventes de bajo Pm
- ❖ Tamaño de poro: ≤ 1 nm
- Flujo de disolvente: $J_V = A (\Delta P - \sigma \Delta \Pi)$ (7.3)
- Flujo de soluto $J_S = B \Delta C_S$ (7.4)

Donde

A: constante de permeabilidad para el disolvente;

B: constante de permeabilidad para el soluto

ΔP y $\Delta \Pi$: diferencia de presión y presión osmótica a través de la membrana

σ : coeficiente de reflexión

ΔC_S : diferencia de concentración a ambos lados de la membrana

7.4. Nanofiltración (NF)

7.4.1. Antecedentes y generalidades

La nanofiltración (NF) es un proceso intermedio entre la Ultrafiltración y la Osmosis Inversa. El umbral de corte se sitúa en el intervalo comprendido entre 200 y 1000 Dalton . El nombre de nanofiltración deriva del hecho de que el diámetro medio del poro es del orden de 1 nanómetro (nm) (10^{-9} m) La presión de operación está comprendida entre 1.0 y 3.0 MPa (10-30 bar).

Los recientes desarrollos en la tecnología de membranas han extendido el campo de sus aplicaciones, ofreciendo a las industrias nuevas alternativas a las tecnologías tradicionalmente empleadas. Uno de los procesos recientemente incorporado incluye el uso de membranas especiales de desalinización para la desmineralización selectiva de corrientes acuosas. Esta nueva aplicación de los procesos de separación mediante membranas recibe el nombre de *Nanofiltración (NF)* [Cadotte et al. 1988]; [Perry and Linder 1989];[Yaroshchuk and Staude, 1992]; [Raman et al. 1994].

Los rangos de trabajo sugeridos 1-4 MPa, pH entre 2-11 y temperatura hasta 55°C. Otro aspecto importante en cuanto a los usos industriales lo determina su capacidad de eliminación de sales. Una de las características más interesante de estas nuevas membranas, es su alta capacidad de retención para iones multivalentes,

frecuentemente combinada con una moderada retención para iones monovalentes. Esta característica es muy dependiente del estado de la carga de las membranas, ya que si la carga es negativa, los iones divalentes serán menos retenidos que los monovalentes, ocurriendo lo contrario con las membranas cargadas positivamente. Además, el rechazo salino es muy variable y diferente cuando se ensayan disoluciones simples de electrolitos o mezcla de ambos.

En los últimos años, la nanofiltración (NF) ha alcanzado un elevado nivel de desarrollo, siendo diseñada inicialmente para el ablandamiento de aguas, sus aplicaciones potenciales van en aumento fundamentalmente en el tratamiento de aguas: separación de nitratos en aguas subterráneas, eliminación de sulfatos y calcio, producción de agua potable. También está teniendo un gran desarrollo en el tratamiento de vertidos procedentes de numerosas industrias: galvanotécnica, papelera, textil y láctea entre otras.

En la actualidad, las aplicaciones de la nanofiltración en muchos campos de separación, están experimentando un crecimiento espectacular.

Como resumen, sus principales características son:

- ❖ Proceso de media presión entre: 10 y 40 bar
 - ❖ Separa moléculas entre : 200 y 1000 Pm
 - ❖ Tamaño de poro: 1 nm
- Flujo de disolvente: $J_V = A (\Delta P - \sigma \Delta \Pi)$ (7.5)
- Flujo de soluto : $J_S = B \Delta C_S$ (7.6)

Donde

A: constante de permeabilidad para el disolvente;

B: constante de permeabilidad para el soluto

ΔP y $\Delta \Pi$: diferencia de presión y presión osmótica a través de la membrana

σ : coeficiente de reflexión

ΔC_S : diferencia de concentración a ambos lados de la membrana

7.4.2. Tipos de membranas y módulos

7.4.2.1 Membranas y su clasificación

Una membrana puede definirse como una barrera semipermeable, que separa dos fases y es selectiva a uno o más de los compuestos en estas fases. La selectividad es el factor clave de la membrana y regula el tipo de aplicaciones y procesos donde las membranas se pueden utilizar

Una clasificación útil de las membranas se puede hacer atendiendo a diferentes aspectos [3]., así para para Hwang and Kammermeyer (1975)“*Una región de discontinuidad interpuesta entre dos fases* “

Hwang S T and Kammermeyer K, 1975. Membranes m Separations, Wiley, New York, NY.

y según Lakshminarayanaiah (1984) : “ *Una fase, zona o región, que actúa como una barrera para prevenir el movimiento de masa pero permite restringir y/o regular el paso de una o más especies a su través* ”

Se pueden utilizar varios criterios para su clasificación, como los “estructurales” o bien el “tipo de material” utilizado en su fabricación.

(a) Aspectos estructurales

Así una clasificación basada en “*aspectos estructurales*” es de importancia clave en cuanto determina las propiedades funcionales de la membrana como barrera. Se puede considerar una primera distinción de separar las membranas porosas de las no porosas. Los últimos son los que presentan intersticios moleculares por debajo del límite de detección de los microscopios más potentes. Una membrana porosa que presenta poros iguales debe ser llamada homo-porosa, en realidad todas las membranas tienen poros en un rango más o menos amplio, por lo que es hetero-poroso [4]. (Hernandez, et al.1999.

Por otro lado, las membranas pueden ser “*simétricas o asimétricas*”. En cualquier caso, las membranas asimétricas tienen un soporte muy poroso y una capa activa muy fina que, de hecho, da la selectividad. Si estas dos capas están hechas de materiales diferentes, la membrana se llama “*compuesta*” (*TFC- Thin Film Composite*).

(b) Naturaleza del material

Haciendo referencia al “*material de membrana*” (o materiales para compuestos), muchos materiales interesantes han sido probados y desarrollados en los unos 40 años de investigación y aplicaciones de procesos de membrana (Lonsdale, 1982). Principalmente los materiales poliméricos se han utilizado desde el principio (la membrana asimétrica de acetato de celulosa de Loeb y Sourirajan (Loeb and Sourirajan, 1960).

se considera a menudo un hito excepcional en la tecnología de membranas.

Sin embargo, otros materiales han demostrado fiabilidad para la fabricación de membranas. Entre los materiales inorgánicos son relativamente nuevos, pero su desarrollo está emergiendo en realidad una amplia gama de aplicaciones potenciales (Bhave, 1991; Hernandez et al., 2001).

La Fig. 7.21 muestra una clasificación basada en aspectos estructurales y en la Fig. 7.22 podemos ver una agrupación utilizado como criterio la naturaleza del material con el que se fabrica la membrana.

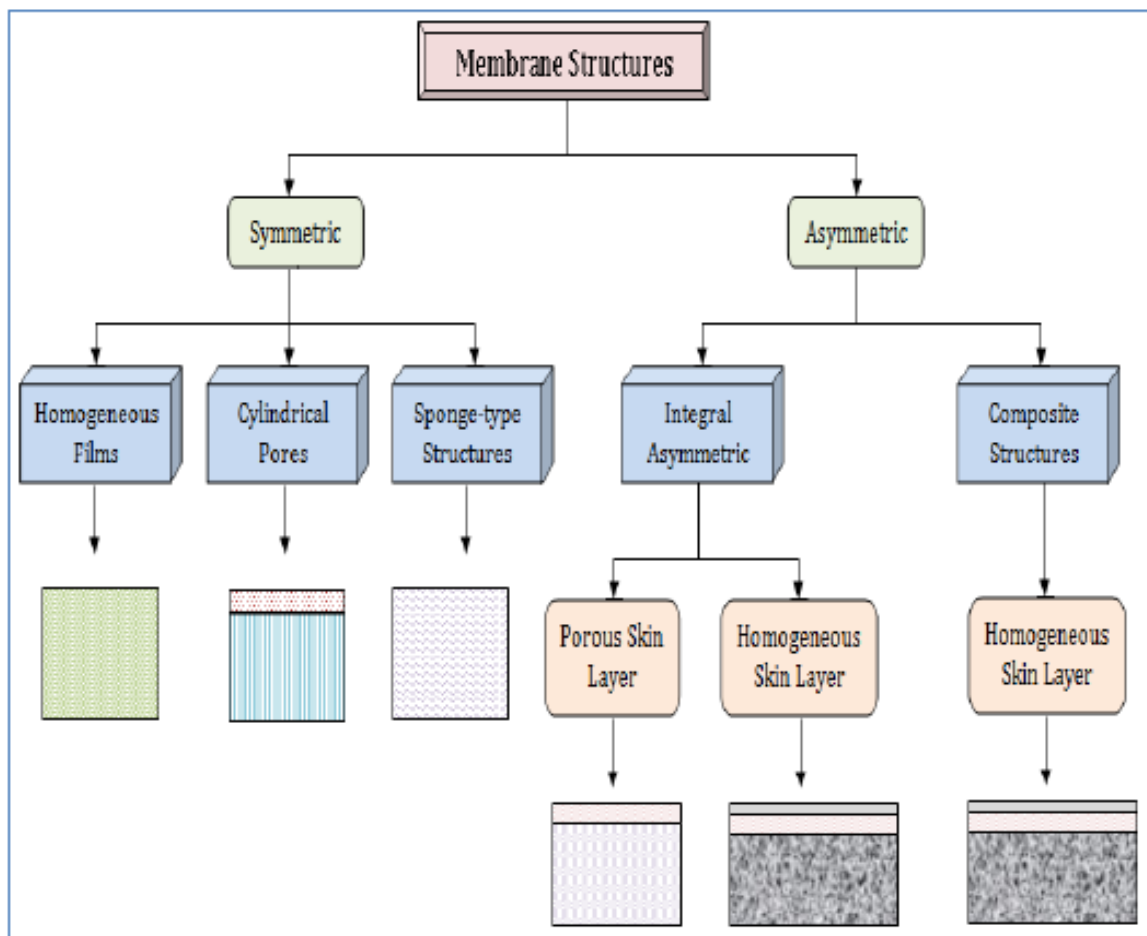


Fig. 7.21. Clasificación de las membranas utilizando como criterio su estructura. Fuente: Fuente: Praneeth, 2014.

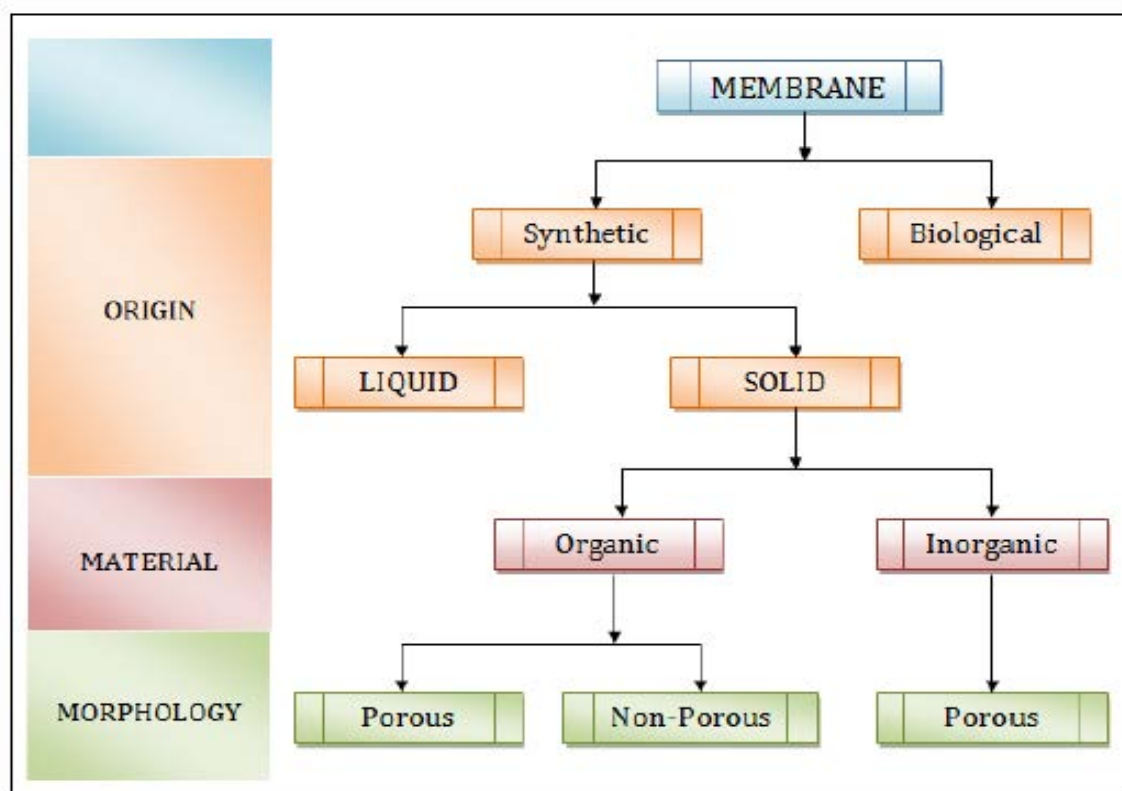


Fig. 7.22. Clasificación de las membranas utilizando como criterio el origen, la naturaleza del material y su morfología. Fuente: Praneeth, 2014.

En cuanto a las membranas biológicas, debemos señalar que son infinitamente más complejas que las membranas fabricadas por el hombre. Desde el punto de vista evolutivo, la aparición de la estructura membrana fue clave en el desarrollo de las diversas formas de vida.

La pared celular es una capa rígida que se localiza en el exterior de la membrana plasmática en las células de bacterias, hongos, algas y plantas. La pared celular protege los contenidos de la célula, da rigidez a la estructura celular, funciona como mediadora en todas las relaciones de la célula con el entorno y actúa como compartimiento celular.

La membrana celular característica de una célula eucariota tiene un espesor entre 60 a 100 Å (6-10 nm). La mayor parte del conocimiento sobre las membranas biológicas se basa en el “modelo de mosaico fluido”, propuesto por S.J. Singer and G.L. Nicholson (1972).

Existe una *bicapa* de fosfolípidos asimétrica, con una “cabeza polar” y una “cola apolar” (anfipática-estructura”esquizofrénica”). La cabeza polar (hidrófila), está dirigida hacia el exterior de las dos caras de la membrana y la cola apolar (hidrófoba) está orientada hacia el interior. Además contiene proteínas situadas de forma perpendicular a las dos caras de la membrana (Fig. 7.23 y Fig. 7.24)

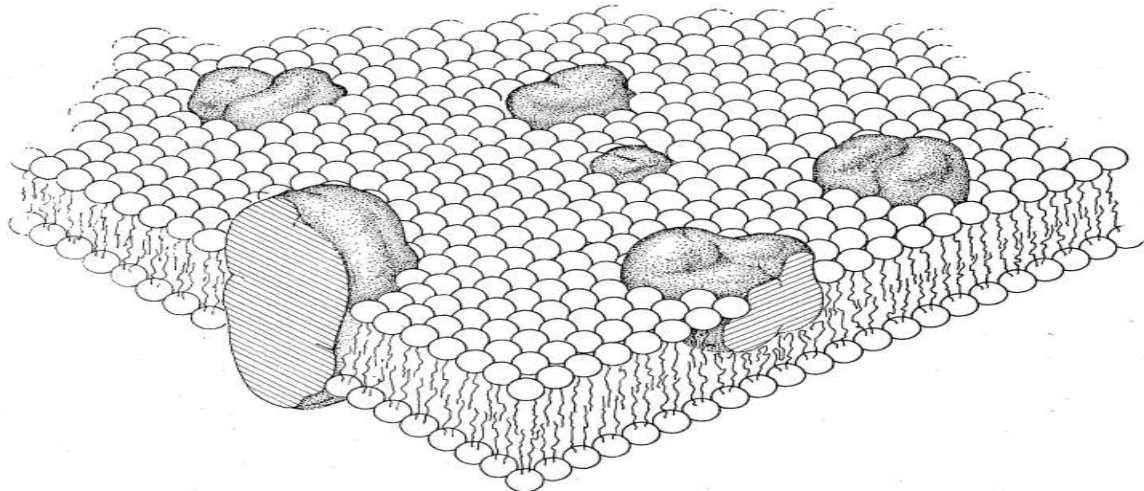


Fig. 7.23. La figura original de Singer y Nicolson (1972) que representa la sección transversal con las proteínas integrales de membrana en el mosaico con doble capa de fosfolípidos. Los fosfolípidos son representados como esferas con las colas, las proteínas como incrustadas (sombreado) y objetos globulares. Las proteínas periféricas no se muestran. Recordemos que las superficies de esta membrana separan tanto un medio acuoso o el citoplasma y / o el líquido intersticial. La proteína transmembranar abarca toda membrana (a la izquierda)

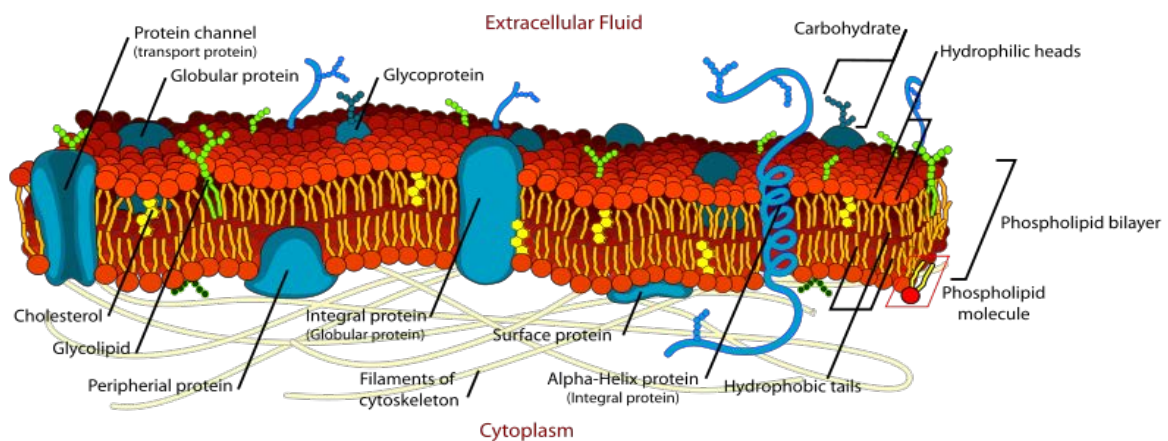


Fig. 7.24. Estructura de la membrana celular de acuerdo con la estructura de Singer y Nicolson (1972).

A la vista de la información presentada, vemos la gran complejidad de la membrana celular en comparación con las membranas sintéticas.

En la Tabla 7.4 se recoge información muy actualizada sobre tipos de membranas de nanofiltración (Mohammad et al., 2015).

Tabla 7.4. Membranas comerciales de nanofiltración con sus características y fabricante. Fuente: (Mohammad et al.,2015).

| Membrane | Manufacturer | MWCO (Da) | Maximum temperature (°C) | pH range | Stabilized salt rejection (%) | Composition on top layer |
|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------|----------|--|---|
| NF270 | Dow Filmtec ^a | 200-400 | 45 | 2-11 | >97% | Polyamide thin-film composite |
| NF200 | Dow Filmtec ^a | 200-400 | 45 | 3-10 | 50-65% CaCl ₂ 3% MgSO ₄ 5% Altrazine | Polyamide thin-film composite |
| NF90 | Dow Filmtec ^a | 200-400 | 45 | 3-10 | 85-95% NaCl >97% CaCl ₂ | Polyamide thin-film composite |
| TS80 | TriSep ^b | 150 | 45 | 2-11 | 99% | Polyamide |
| TS40 | TriSep ^b | 200 | 50 | 3-10 | 99% | Polypiperazineamide |
| XN45 | TriSep ^b | 500 | 45 | 2-11 | 95% | Polyamide |
| UTC20 | Toray ^c | 180 | 35 | 3-10 | 60% | Polypiperazineamide |
| TR60 | Toray ^c | 400 | 35 | 3-8 | 55% | Cross-linked polyamide composite |
| CK | GE Osmonics ^d | 2000 | 30 | 5-6.5 | 94% MgSO ₄ | Cellulose acetate |
| DK | GE Osmonics ^d | 200 | 50 | 3-9 | 98% MgSO ₄ | Polyamide |
| DL | GE Osmonics ^d | 150-300 | 90 | 1-11 | 96% MgSO ₄ | Cross-linked aromatic polyamide |
| HL | GE Osmonics ^d | 150-300 | 50 | 3-9 | 98% MgSO ₄ | Cross-linked aromatic polyamide |
| NFX | Synder ^e | 150-300 | 50 | 3-10.5 | 99% MgSO ₄ 40% NaCl | Proprietary polyamide thin-film composite |
| NFW | Synder ^e | 300-500 | 50 | 3-10.5 | 97% MgSO ₄ 40% NaCl | Proprietary polyamide thin-film composite |
| NFG | Synder ^e | 600-800 | 50 | 4-10 | 50% MgSO ₄ 10% NaCl | Proprietary polyamide thin-film composite |
| TFC SR100 | Koch ^f | 200 | 50 | 4-10 | >99% | Proprietary thin-film composite polyamide |
| SR3D | Koch ^f | 200 | 50 | 4-10 | >99% | Proprietary thin-film composite polyamide |
| SPIRAPRO | Koch ^f | 200 | 50 | 3-10 | 99% | Proprietary thin-film composite polyamide |
| ESNA 1 | Nitto-Denko ^g | 100-300 | 45 | 2-10 | 89% | Composite polyamide |
| NTR7450 | Nitto-Denko ^g | 600-800 | 40 | 2-14 | 50% | Sulfonated polyethersulfone |

a Midland, Michigan, USA. b Goleta, CA, USA.; c Tokyo, Japan ; d Le Mee sur Seine ; e Vacaville, CA, USA ; f Wilmington, Massachusetts, USA ; g Somicon AG, Basel, Switzerland.

7.4.2.1.1 Nuevos desarrollos

Después de la larga experiencia en muchos campos de aplicación de la nanofiltración, podemos indicar que globalmente es una historia de éxitos de esta tecnología, como por ejemplo el tratamiento de aguas superficiales destinada a la obtención de agua potable, tratamiento de aguas residuales tanto urbanas como industriales, aplicaciones en el sector biotecnológico, industria alimentaria, entre otras. Sin embargo como ocurre con todas las tecnologías, hay lugares con sombra que es preciso mejorar para perfeccionar esta técnica de membrana.

Desde un punto de vista general, en todos los procesos de membrana mediante gradiente de presión, hay tres problemas que siempre es preciso mejorar, como son la selectividad (rechazo), la productividad (flujo de permeado) y los problemas asociados al ensuciamiento. En este sentido Van der Brugen et al., (2008) identificó seis retos a conseguir en el futuro:

- ❖ Evitar el ensuciamiento de las membranas
- ❖ Mejorar la separación entre los solutos
- ❖ Tratamiento posterior de los concentrados
- ❖ Resistencia y duración limitada de las membranas,
- ❖ Rechazo insuficiente de los contaminantes en el tratamiento del agua
- ❖ Necesidad de herramientas de modelado y simulación.

Recientemente Mohammad et al. (2015), hacía referencia a la cuestión de la selectividad y la productividad en un extensa y magnífica revisión sobre la nanofiltración, para lo cual se están aplicando nuevas técnicas de modificación de la superficie de la capa activa, tales como la incorporación de nanopartículas (NPs), la polimerización interfacial (IP), el tratamiento con plasma, etc. Todos estos métodos están dirigidos a desarrollar membranas con mayor selectividad y permeabilidad, así como minimizar el ensuciamiento que afecta a los anteriores parámetros.

Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L. , Chung Y.T. , Oatley-Radcliffe D.L. , Hilal N. , 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. [Desalination 356 , 226–254.](#)

(a) Nanomateriales

La incorporación de nanomateriales a las membranas convencionales de nanofiltración ha permitido mejorar la selectividad y la permeabilidad y en cierto modo también sus propiedades mecánicas. Entre los nanomateriales que usualmente se incorporan tenemos el dióxido de titanio (TiO_2), el óxido de zinc (ZnO), así como la sílice y la plata (Hu et al., 2014).

Actualmente está teniendo un desarrollo la fabricación de membranas tipo compuesta a base de nanomateriales como las del tipo TFNC ó TFN (Thin Film “nano” Composite). En la Fig. 7.20 se muestra una reciente membrana de nanofiltración de última generación de este tipo resistente a disolventes orgánicos (Hermans et al., 2015), (Zhang et al., 2014).

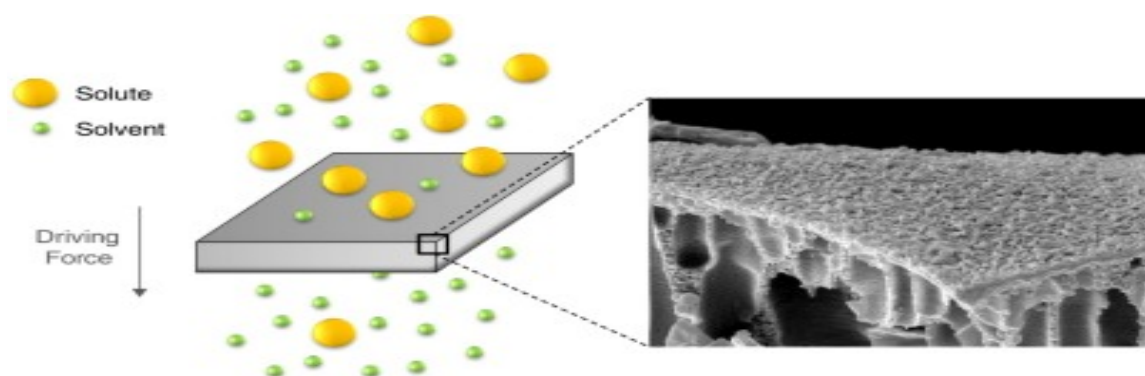


Fig. 7.20. Membrana de NF de última generación del tipo TFNC, resistente a disolventes.

<http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S2211339815000106-fx1.jpg>

La incorporación de nanotubos de carbón como nuevos materiales ha sido otra aportación interesante en este campo consiguiendo membranas con mayor incremento la retención y al mismo tiempo una disminución del fouling. (Vatanpour, et al., 2014). También se aplicaron en los procesos de deslaminación (Goh et al., 2013) y en el tratamiento de aguas (Liu, et al., 2013; Das et al., 2014).

(b) *Polimerización interfacial (IP)*

Esta técnica consiste llevar a cabo una polimerización sobre membrana original ósmosis inversa o bien nanofiltración y formar sobre ella una capa activa muy fina formando un tipo de membrana TFC (Thin Film Composite). Con este tipo de transformación se ha conseguido mejorar la permeabilidad y la selectividad (Tsuru et al., 2013).

(c) Tratamiento con plasma

La aplicación de un plasma de cierto tipo de gases, como el aire , Ar o CO₂ , N₂, etc. , se ha utilizado para modificar la capa activa de las membranas de nanofiltración, con el objeto de mejorar tanto la selectividad como la permeabilidad. Este método sólo afecta a las propiedades del polímero que forma la capa activa, que se ve alterada sin modificar las capas mas profundas de la membrana (Buonomenna et al., 2009; Wang et al., 2012; Montalvillo et al., 2014)

7.4.2.1 Módulos y configuración

Un módulo sirve de soporte físico para una membrana ya que permite sellar y aislar las corrientes de alimentación y permeado. Se caracterizan por su geometría y el movimiento particular del fluido en su interior.

Podemos tener los siguientes tipos de configuraciones:

- Plano Tubular Espiral fibra Hueca

Módulo plano

El módulo está constituido por un conjunto de membranas, placas soporte y espaciador situadas colateralmente y dispuestas en posición vertical u horizontal. Existen diseños muy variados de estos módulos, principalmente orientados a aumentar la turbulencia.

- Ventajas: Costes de sustitución no muy elevados
- Inconveniente: Prefiltración

Módulo Tubular

Están constituidos por un soporte cilíndrico. El flujo de alimentación entra por un extremo del módulo, circula axialmente y sale por el otro extremo. El permeado fluye en dirección perpendicular a la de la corriente de concentrado

- Ventajas: Fácil limpieza y no es preciso prefiltración
- Inconveniente: Elevado coste y consumo energético

Módulo Espiral

En este módulo la membrana está situada entre una lámina porosa y un espaciador, y se encuentra enrollada sobre un tubo colector formando un cilindro, que puede tener 12 cm de diámetro y 1 m de longitud.

- Ventajas: Compacto y coste intermedio
- Inconveniente: Prefiltración

Módulo de Fibra Hueca

La capa activa puede estar en la superficie exterior o interior de la membrana. Cuando la capa activa está en la superficie exterior, la alimentación se sitúa en la parte externa de la membrana y el permeado circula hacia el interior de la misma (Fuera –Dentro). La alimentación circula por el interior de la fibra cuando la capa activa está en la superficie interior, y el permeado fluye hacia fuera (Dentro-Fuera).

- Ventajas: Compacto y Fabricación sencilla
- Inconveniente: Prefiltración rigurosa

Las diferentes configuraciones de módulos pueden verse en la Fig. 7.25.

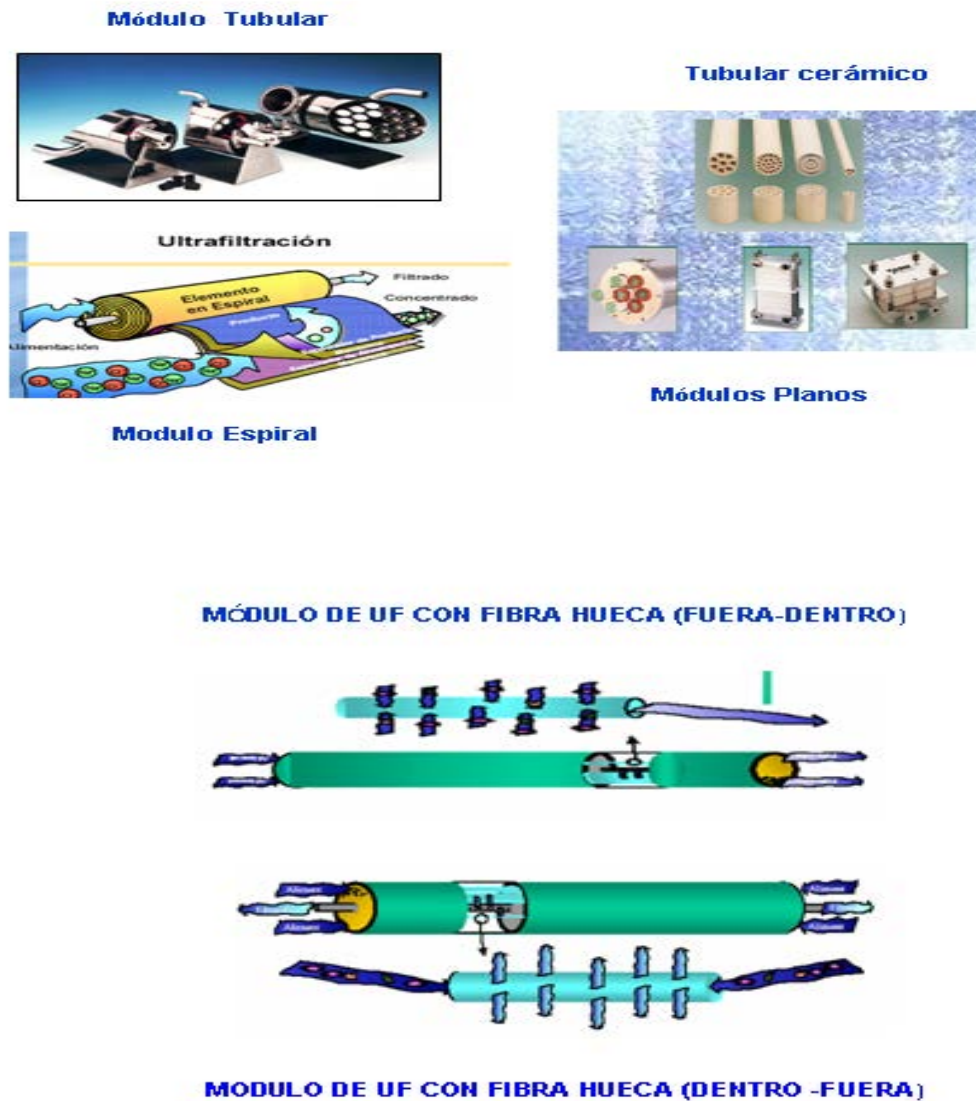


Fig. 7.25. Tipos de módulos

Las características con ventajas e inconvenientes de las diferentes configuraciones se recogen en la Tabla 7.5. y en la Tabla 7.6 se indican las casas fabricantes de los diferentes tipos de módulos(Wagner, 2001).

Tabla 7.5. Principales característica de las diferentes configuraciones.Fuente: Wagner, 2001

| | Spiral wound element | Tubular | | Plate and frame system | Hollow wide fiber system | Hollow fine fiber | Ceramic |
|---|----------------------|------------|-----------|------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------|
| | | high price | low price | | | | |
| Membrane density [m2/m3] | high | low | | average | average | very high | low |
| Plant investment | low | high | low | high | very high | medium | very high |
| Tendency to fouling | average | low | | average | low | very high | medium |
| Cleanability | good | good | | good | low | none | good |
| Variable costs | low | high | low | average | average | low | high |
| Change of membrane only, see note 1 | no | yes | no | yes | no | no | yes |
| Flow demand | medium | high | medium | medium | high | low | very high |
| Prefilter other demands (see also table 26) | ≤ 50 μm. no fibers | sieve | | ≤ 100 μm. few fibers | ≤ 100 μm. few fibers | ≤ 5 μm extreme pretreatment | sieve |

Tabla 7.6. Casas fabricantes de diferentes tipos de módulos. Fuente: Wagner, 2001

| | Owned By | Company Size | Tubular Membrane | Spiral Wound Element | Fiber System | Ceramic Membrane | | RO | NF | UF | MF | Process | Water |
|-----------------|---------------|--------------|------------------|----------------------|--------------|------------------|---------|----|----|----|----|---------|-------|
| PTI | | Small | | ✓ | | | USA | | | ✓ | | ✓ | |
| DSS | | Small | | ✓ | | | DK | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ |
| FilmTec | Dow Chemicals | Big | | ✓ | | | USA | ✓ | ✓ | | | (✓) | ✓ |
| Fluid Systems | Koch | Medium | | ✓ | | | USA | ✓ | ✓ | ✓ | | (✓) | ✓ |
| Hoechst | KC5 | Small | | ✓ | | | Germany | ✓ | | ✓ | | ✓ | |
| Hydranautics | Toray | Medium | | ✓ | | | USA | ✓ | | | | | ✓ |
| Kiryat Weizman | Koch | Small | ✓ | ✓ | | | Israel | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ |
| Koch/Abcor | | Medium | ✓ | ✓ | ✓ | | USA | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | |
| Osmonics | | Medium | | ✓ | | | USA | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| PCI | Thames Water | Small | ✓ | | | | England | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| Rochem | Pall | Small | | | | | Germany | ✓ | | | | ✓ | |
| SCT | | Small | | | | ✓ | France | | | | ✓ | ✓ | |
| Stork Friesland | | Small | ✓ | | | | Holland | ✓ | | | | ✓ | |
| Synder | | Small | | ✓ | | | USA | | | ✓ | | ✓ | |
| Tami | | Small | | | | ✓ | France | | | | ✓ | ✓ | |
| Toray | | Medium | | ✓ | | | Japan | ✓ | ✓ | | | | ✓ |
| Trisep | | Medium | | ✓ | | | USA | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | |
| XFLOW | | Small | | | ✓ | | Holland | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

7.4.3. Caracterización de membranas

Existen diversas maneras de caracterizar las membranas con un amplio rango de técnicas de caracterización que permiten determinar diferentes parámetros de interés. Con la finalidad de distinguir el comportamiento de diferentes membranas comerciales, deberá caracterizarse la separación de las mismas, **desde dos puntos de vista: (1) macroscópico y (2) microscópico**, Los diversos métodos permiten la obtención de diversa información complementaria sobre la estructura, composición y otras propiedades superficiales, [Cuperus, 1990, Hernández et al. 1999].

7.4.3.1. Macroscópico

La caracterización macroscópica en uno o más parámetros como el flujo de permeado (J_P), rechazo ($R(\%)$) y constante de permeabilidad (A_W), hallando las curvas R/J_P , y comprobando los procesos de transporte con disoluciones salinas [van der Horst et al 1995]. La caracterización de las membranas de nanofiltración (NF) a nivel de aplicación en la planta piloto industrial se puede hacer en base a los siguientes parámetros de comportamiento:

- permeabilidad para el agua destilada A_W ,
- flujo de permeado (J_W)
- rechazo $R(\%)$: $\{ [(1-(C_P/C_F)]*100 \}$,

donde C_P es la concentración de un determinado componente en el permeado y C_F su concentración en la corriente de alimentación. Con la finalidad de optimizar el proceso de nanofiltración y ósmosis inversa, el flujo de permeado y rechazo son determinados en diferentes condiciones de temperatura (T), presión (P), pH y caudal de alimentación.

Los parámetros aludidos, relativos al comportamiento **macroscópico** de las membranas, se obtienen realizando las experiencias en la **planta piloto industrial**,

En dicha planta se ensayarán las membranas de nanofiltración (NF), así como las correspondientes a otros rangos de separación (UF y RO), con la finalidad de optimizar las operaciones de separación-concentración de materia orgánica y desmineralización de los vertidos contaminantes. Dichas características nos

permitirán establecer posibles aplicaciones industriales, realizando previamente el estudio de su comportamiento empleando disoluciones modelo y muestras reales [Alkhatim et al., 1998].

7.4.3.2. Microscópico

La selectividad de las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa depende de la naturaleza química del material polimérico del que están compuestas. Algunos polímeros pueden ser hidrófobos o hidrófilos, las membranas más recomendables para trabajar con disoluciones acuosas son las que presentan características hidrófilas, puesto que membranas con características hidrofóbicas tienden a ensuciarse más rápidamente.

Para caracterizar las membranas se deben tener en cuenta los parámetros que más información proporcionan sobre sus propiedades, dependiendo si las membranas son de naturaleza porosa o no porosa. Entre las cuales se encuentran: la distribución y el tamaño de poro, la selectividad, la permeabilidad, las propiedades de superficie y las propiedades eléctricas.

La distribución y tamaño del poro se relaciona con el rechazo de solutos y el flujo de permeado. Para la medición del tamaño de poro así como su distribución se pueden utilizar diferentes métodos como: medida de la permeabilidad (punto de burbuja, porosimetría de mercurio, permeación de gases y permoporosimetría), los de termoporometría y los de adsorción/desorción. Estos métodos están limitados por la tensión superficial, el ángulo de contacto, y en el caso de membranas con poros muy pequeños por las elevadas presiones, puesto que puede alterar la morfología de la membrana.

Las propiedades de superficie proporcionan información sobre la morfología de la membrana, el espesor de la capa activa, la rugosidad, el carácter hidrófilo o hidrófobo de la membrana y la polarización por concentración en la cara de la membrana.

La microscopia de fuerza atómica (**AFM**) (Atomic Force Microscopy) trabaja en diferentes modos de operación para obtener la topografía de la superficie de la muestra y determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética [Morita et al. 2002] ;

[Vrijenhoek et al.,2001] y [Rahimpour et al. 2010]. Las distribuciones de tamaño de poro pueden ser calculadas a partir del análisis computerizado de un gran número de imágenes de AFM. Directamente de estas imágenes se pueden obtener algunos parámetros interesantes, [Hernández et al., 1999 y 2001] como son: la densidad superficial de poros por unidad de superficie y la porosidad.

La microscopía electrónica de barrido (**SEM**) permite observar ciertas propiedades de las membranas como tamaño de poro, su distribución, la morfología de su estructura, el espesor de la capa activa, etc.[Mi et al 2006] , [Ouyang et al. 2008] [Patterson et al. 2009]. Para determinar la imagen de la membrana que se quiere observar, esta se coloca sobre el equipo donde un haz de electrones con una elevada energía cinética se divide en dos, uno es el que incide (primario) y otro el que se refleja (secundario). Este último es el responsable de capturar la imagen del objeto observado [Boricha and Murthy, 2009]. El haz de electrones que incide sobre la membrana posee calor, por lo tanto se debe tener mucho cuidado en el momento de elegir las condiciones de operación del microscopio para evitar daños en la estructura de la membrana. Una desventaja de esta técnica es que los resultados varían dependiendo de la forma en que se prepare la muestra.

También resulta conveniente determinar las propiedades eléctricas, especialmente en el caso de membranas de nanofiltración, pues ayudan a explicar los mecanismos de separación y transporte. Dentro de estas propiedades están la densidad de carga y el potencial de corriente (efecto Donnan). Propiedades mecánicas, químicas y térmicas, estas propiedades aunque pueden parecer muy elementales, juegan un papel muy importante en el momento de elegir el tipo de membrana y establecer las condiciones de operación.

Para el análisis en profundidad de las propiedades que afectan a los procesos de separación mediante estas membranas resulta fundamental llevar a cabo una caracterización fisicoquímica en profundidad.

En este sentido resulta de especial interés el empleo de la espectroscopía de infrarrojo (**FTIR**) [Mondal and Wickramasinghe, 2008],[Deng et al, 2011] y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (**XPS**) [Tang et al 2009 , ibid 2009] ,[An et al. 2011],[Tang et al 2008], [Verliefde, 2009] que permiten el análisis del estado químico de la capa de poliamida. En particular, el XPS que supone un análisis

químico superficial del material en estudio, ha permitido determinar con precisión el estado electrónico del material polimérico del que están compuestas las membranas de NF [Yu et al. 2009), [Wei et al.2010] [That et al. 2010], [Li et.al. 2009], [Yong et al. 2006], [Warshawsky et al.2000].

7.4.4. Factores que afectan al comportamiento de las Membranas

El procedimiento más directo para estimar la capacidad de separación de las membranas de Nanofiltración y Osmosis inversa, es conocer su comportamiento en cuanto a las medidas de retención con relación a una especie química determinada. [Wang et al. 2006] , [Buonomenna et al. 2007].

Son varios los factores que afectan tanto a la permeabilidad como a la selectividad de la membrana y por lo tanto definen su comportamiento. A continuación comentamos algunos de ellos.

7.4.4.1. Factores que afectan a la permeabilidad

1) Ensuciamiento

El problema del ensuciamiento de la membrana es relevante, ya que resulta ser un límite inevitable a los flujos de volumen. De modo que, en general, no se puede aumentar éste indefinidamente por el sencillo método de aumentar la presión aplicada. En particular existen tres tipos de ensuciamiento, [Cheryan, 1986]:

- a) Concentración-polarización** que desaparece al eliminar el gradiente de presión.
- b) Obstrucción interna o constricción** con reducción de la luz de algunos de los poros, lo cual implicaría que el flujo decreciera más o menos rápidamente.
- c) Deposición superficial** con la aparición de una torta o “cake”.

Se ha estudiado la posibilidad de considerar detalladamente la coexistencia de todos estos tipos de ensuciamiento, [Bowen et al. 1995] Hasta ahora el

decrecimiento del flujo no ha sido estudiado de forma cuantitativa en Nanofiltración. Los mecanismos de eliminación del fouling en membranas de Nanofiltración ha sido estudiados por [Kim et al, 2011], [Wang, et al. 2011], [Tang et al. 2011], [Vogel et al. 2010], [Contreras et al, 2009], [Broeckmann et al. 2005] y Violleau et al. (2005) Un aspecto importante que afecta al flujo es el biofouling provocado por los microorganismos y los productos microbianos solubles producidos [Park et al., 2005] , [Ivnitsky et al. 2005].

2) Incrustaciones

En la nanofiltración (NF) y ósmosis inversa de efluentes , se pueden recuperar como permeado hasta el 60- 80 % del agua de alimentación. Estos valores son muy superiores a la recuperación típica en procesos de desalación que oscila entre un 40 – 50 %. Como consecuencia de ello, se puede alcanzar una situación de sobresaturación llegando a producirse precipitación sobre la superficie de la membrana, formando las incrustaciones (**scaling**). Dicha situación provoca un descenso muy rápido del flujo de permeado, incrementándose el consumo energético y la frecuencia de la limpieza química. Esta situación debe evitarse a toda costa [van de Lisdonk et al. 2001, 2000].

7.4.4.2. Factores que afectan a la selectividad

De forma resumida, el rechazo de los solutos se debe a varios factores:

- (i) *Naturaleza del propio soluto*, según sea un electrolito o un compuesto no cargado [Kimura et al., 2003], [Van del Bruggen and Vandecasteele, 2002]; [Van del Bruggen et al. 1999], [Kiso et al. 2001].
- (ii) *Propiedades de la membrana* que afectan al rechazo de los solutos que se pueden relacionar con: tamaño de corte molecular (*MWCO*), tamaño de poro y porosidad, carga superficial, hidrofobicidad /hidrofilicidad (medidas de ángulos de contacto), morfología superficial (medidas de rugosidad), [van der Bruggen et al. 1998].

- (iii) *Características del efluente* y condiciones de operación. Las propiedades correspondientes a la composición del efluente que afectan al rechazo son: pH, fuerza iónica, dureza [Nghiem et al. 2002].

Bellona et al. (2004), han publicado una excelente revisión sobre el rechazo de solutos en membranas de NF/RO. Los efectos de la geometría de los solutos no cargados, así como el tamaño molecular y la hidrofobicidad del compuesto orgánico sobre el rechazo de las membranas de Nanofiltración, han sido recientemente estudiados [Santos et al., 2006], [Braeken et al., 2005].

Así, una de las características más interesante de las membranas de NF, es su alta capacidad de retención para iones multivalentes, frecuentemente combinada con una moderada retención para iones monovalentes [Rice et al. 2011]. En la separación de electrolitos están implicados distintos mecanismos de separación:

- (i) Efecto tamiz
- (ii) Interacciones electrostáticas entre la membranas y los iones o interacciones mutuas entre iones
- (iii) Diferencias en la solubilidad y difusividad o combinación de ambos [Tsuru et al. 1991] y [Bellona et al. 2010] .

La capacidad de separación de sales está relacionada con la carga superficial de la membrana, así como su carácter (positivo o negativo), lo que introduce un aspecto nuevo que ampliará la selectividad de las separaciones. Para las demás especies no iónicas, incluida la materia orgánica, el mecanismo de separación predominante es de efecto tamiz y su rechazo depende del tamaño molecular y del diámetro de poro, dependiendo del tipo de membranas utilizadas. Las sustancias menos polares son menos rechazadas y las especies altamente hidratadas son mas rechazadas que las menos hidratadas (entalpía de hidratación).

Efectos de la carga de la membrana de NF sobre la separación

Una de las características más importantes de las membranas de Nanofiltración (NF), es su capacidad de separación en base a su carga superficial, lo que permite realizar separaciones más selectivas [Yaroshchuk and Staude, 1992], [Ribau et al., 2005], [Bandini, 2005]. La estructura de la capa activa de una

membrana define los parámetros de su comportamiento, tales como la permeabilidad (A_w , y J_w) y (R , rechazo).

Las medidas de retención usando diferentes sales modelo de varias composiciones, proporciona una indicación general de las características de separación de una membrana determinada [Ouyang Let al. 2008], [Liu et al. 2007]. De esta forma, puede conocerse el tipo de carga que presentan (negativa o positiva), así como el predominio de los mecanismos de retención implicados:

(a) La exclusión Donan

(b) Las diferencias entre los coeficientes de difusión de las sales [Peeters et al. 1998].

Así, una membrana de NF que presente una secuencia de retención : $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$ es típica de una membrana cargada negativamente. Por el contrario, la secuencia de retención: $R(\text{CaCl}_2) > R(\text{NaCl}) > R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ es característica de una membrana de NF cargada positivamente. Las modificaciones estructurales que modifican la carga de la membrana, afectan en gran medida a la selectividad de las separaciones iónicas [Mukherjee et al., 2005].

7.4.5. Ensuciamiento y limpieza de las membranas.

Una serie de fenómenos actúan simultáneamente reduciendo el flujo de permeado: polarización de concentración y el ensuciamiento (*fouling*) [Marshall, 1993], [van der Horst, 1995]. Esto no solo causa una disminución del flujo de permeado sino que puede afectar a la selectividad de la membrana. La aparición de *fouling* coloidal afecta a la recuperación de agua de la alimentación, limitando el factor de concentración (CF) y además ejerce influencia sobre el rechazo salino [Lee et al. 2004]. Con el objeto de reducir este fenómeno se ha puesto especial énfasis en la fabricación de membranas compuestas de última generación (*thin film composite*) [Petersen, 1993]. Se están aplicando sistemas de control de procesos (S.C.P.) con la finalidad de minimizar los efectos del *fouling* [Otten et al. 1996]. El control de la velocidad de permeación y la presión transmembrana son esenciales para la consecución de dicho objetivo.

Las razones expuestas anteriormente, hacen del proceso de limpieza de las membranas, un papel decisivo en la recuperación de los flujos iniciales de permeado [Bartlett et al. 1995]. De acuerdo con lo anterior, el estudio de dichos fenómenos así como el desarrollo de ciclos de limpieza adecuados, garantizaran el adecuado comportamiento de las membranas. Por lo que respecta a la formación de depósitos sobre las membranas en el procesado de leche y derivados lácteos, así como sus mecanismos de eliminación, han sido estudiados por diversos autores [Bryony et al., 2002]; [Bir and Bartlett, 2002] y [Bazinet et al., 2000].

Debe optimizarse siempre el ciclo de limpieza durante el tratamiento de NF, con el objeto de restablecer la permeabilidad inicial de las membranas, para lo cual debe instaurarse un protocolo de trabajo que permita recuperar los flujos de agua desionizada en condiciones normalizadas. La evaluación de la eficiencia de un proceso de limpieza puede expresarse en términos de porcentaje de recuperación del flujo de agua desionizada definido como :

$$J_R (\%) = [J_{WC} / J_{WI}] * 100 \quad (7.7)$$

Donde J_{WC} es el flujo de agua después del proceso de limpieza y J_{WI} es el flujo inicial del agua medido en idénticas condiciones.

7.4.6. Polarización por concentración y transferencia de materia

La mayor parte de los modelos utilizados para describir el fenómeno de polarización por concentración durante los procesos de filtración con membranas como la nanofiltración (NF), requieren el conocimiento del coeficiente de transferencia de materia K_m con el objeto de calcular la concentración del soluto en la superficie de la membrana C_m .

Cuando una fuerza impulsora actúa sobre la disolución de alimentación, el soluto es parcialmente retenido por la membrana, mientras que el disolvente pasa a su través. La membrana actúa como barrera separadora del soluto, dejando pasar al disolvente. Esto necesariamente implica que la concentración del soluto en el permeado (c_p) es menor que la concentración en el tanque (c_b).

Con el tiempo, los solutos retenidos pueden acumularse en la superficie de la membrana, por lo que su concentración aumentará gradualmente. Esta acumulación generará un flujo difusivo desde la superficie de la membrana hacia la disolución del tanque, pero después de un tiempo se establecerán las condiciones de estado estacionario.

El flujo convectivo del soluto hacia la superficie de la membrana, se equilibrará con el flujo de soluto a través de la membrana más el flujo difusivo desde la superficie de la membrana hacia el tanque, donde el soluto alcanzará una cierta concentración (c_m), estableciéndose un perfil de concentraciones en la capa límite como se representa en la Fig. 7.26 (Mulder 1992).

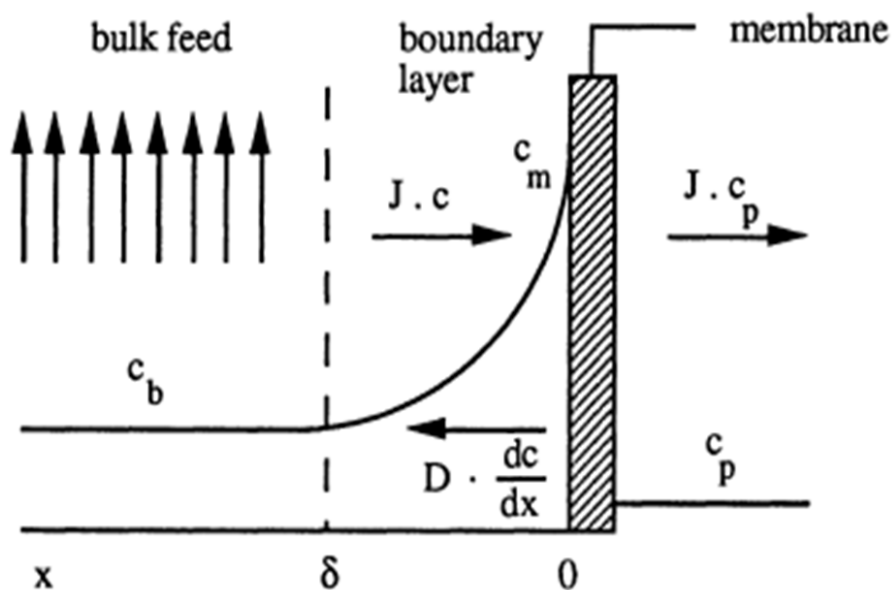


Fig. 7.26. Perfil de concentración durante el proceso de polarización en condiciones de estado estacionario.

Cuando se alcanza el equilibrio dinámico en la capa de polarización, la velocidad de transporte convectivo del soluto hacia la superficie de la membrana

$J_v (C - C_p)$, se iguala a la contradifusión de soluto desde la superficie de la membrana hacia el seno de la disolución en el tanque $[- D (dC / dx)]$.

$$J_v (C - C_p) = - D (dC / dx) \tag{7.8}$$

Siendo J_v el flujo de permeado, C y C_p las concentraciones del soluto en el

seno de la disolución y en el permeado respectivamente, D el coeficiente de difusión del soluto y x la distancia desde la superficie de la membrana hacia el seno de la disolución. Integrando la anterior ecuación en las condiciones de la capa límite

$$c = c_b \text{ para } x = \delta \quad \text{y} \quad c = c_m \text{ para } x = 0$$

Se obtiene la ecuación :

$$\ln [c_m - c_p] / (c_b - c_p) = Jv (\delta/D) \quad (7.9)$$

o también

$$[c_m - c_p] / (c_b - c_p) = e^{Jv (\delta/D)} \quad (7.10)$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente convectivo de transferencia de materia “ K_m ” se define como

$$K_m = D / \delta \quad (7.11)$$

la ecuación (7.10) toma finalmente la forma:

$$[c_m - c_p] / (c_b - c_p) = e^{Jv/K_m} \quad (7.12)$$

Que también puede ponerse como

$$Jv = K_m \ln [c_m - c_p] / (c_b - c_p) \quad (7.13)$$

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, si conocemos el valor de K_m podríamos conocer la concentración del soluto en la superficie de la membrana C_m

La “**polarización por concentración**” se expresa mediante el módulo (c_m/c_b)

A partir de las ecuaciones (7.12) o (7.13) se llega a las siguientes expresiones:

$$c_m/c_b = e^{(Jv/K_m)} / [R + (1-R) e^{(Jv/K_m)}] \quad (7.14)$$

donde R es el coeficiente de retención verdadero

$$R = (1 - (c_p/c_m)) \quad (7.15)$$

que para el supuesto de *solutos con alto rechazo*, donde $R = 1$ y $c_p = 0$

$$C_m / C_b = e^{(J/K_m)} \quad (7.16)$$

El módulo de polarización (c_m / c_b) se incrementa con la concentración en la superficie de la membrana c_m , con el incremento de flujo de permeado J_v y con el aumento de R , así como con el decrecimiento del coeficiente de transferencia de materia.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (7.12) o (7.13) la concentración del soluto en la superficie de la membrana se puede expresar como:

$$c_m = c_p + (c_b - c_p) e^{J_v/K_m} \quad (7.17)$$

La ecuación anterior a veces se llama ecuación de Brian (Basmadjian, 2004).

7.4.6.1. Cálculo del coeficiente de transferencia de materia

El coeficiente de transferencia de materia que aparece en las ecuaciones anteriores K_m podría calcularse a partir de la clásica correlación de los números adimensionales (Sh , Re y Sc), Sherwood, Reynolds y Schmidt, respectivamente.

$$Sh = A (Re)^\alpha (Sc)^\beta \quad (7.18)$$

Donde :

$$\left. \begin{aligned} Re &= v\rho d_h / \eta \\ Sc &= \eta / \rho D \\ Sh &= K_m d_h / D \end{aligned} \right\} \quad (7.19)$$

Siendo (v) la velocidad media a través del canal cuyo diámetro hidráulico es (d_h). Se supone que el fluido tiene una densidad (ρ) una viscosidad (η). El coeficiente de difusión en el canal D se suele tomar como D_∞ (difusividad a dilución infinita) y densidad y viscosidad como las correspondientes al agua pura, cuando se trata de concentraciones no demasiado altas, como ocurre con las concentraciones de Cr(VI) y Pb(II), que se estudian en esta Tesis Doctoral. Un análisis exhaustivo de los datos para el cromato de potasio fue publicado por Iadiccio et al. (1996) demostrando que para concentraciones razonablemente pequeñas los valores de

agua pura pueden ser tomados como válidos. De esta manera, el coeficiente de transferencia de masa es:

$$K_m = \Phi v^\alpha \quad (7.20)$$

$$\phi = AD^{1-\beta} d_h^{\alpha-1} \left(\frac{\rho}{\eta} \right)^{\alpha-\beta} \quad (7.21)$$

Las correlaciones de Chilton-Colburn o de Dittus-Boelter (Gekas y Hallström, 1987, van den Berg et al., 1989) parecen apropiadas para regímenes turbulentos y moderados Sc (Pradanos et al., 1992).

6000 < Re < 25 000 con 0,5 < Sc < 83 (con $d_h = 12,73 \cdot 10^{-3}$ correspondiente al diámetro interno de las membranas tubulares), permitiendo asumir $\alpha = 0,8$ y $\beta = 1/3$, aunque algunos otros valores de α y β se han propuesto en la literatura. Se han sugerido muchos valores para A o se podrían evaluar para diferentes condiciones experimentales.

Entre otros parámetros se debe tener en cuenta la succión, la variación de las propiedades de las paredes y la rugosidad (van den Berg et al., 1989). Hay dos métodos principales que podrían ser utilizados con el fin de obtener información sobre los coeficientes en el número adimensional.

Hay dos métodos principales que podrían utilizarse con el fin de obtener información sobre los coeficientes en la correlación de números adimensionales eq. (7.18). Estos métodos son: ajuste de altas concentraciones y método de variación de velocidad.

7.4.6.2. Método de variación de la velocidad

Como sabemos el rechazo observado (R_0) puede expresarse como:

$$R_0 = 1 - (c_p/c_b) \quad (7.22)$$

donde c_p y c_b son las concentraciones en el permeado y en el tanque de alimentación respectivamente.

Podemos relacionar la ecuación (7-21) con el coeficiente de transferencia de materia K_m de acuerdo con la expresión siguiente (Nagy, 2012):

$$\frac{R_0}{1-R_0} = \frac{R}{1-R} \exp\left(\frac{J_V}{K_m}\right) \quad (7-23)$$

donde R es el coeficiente de retención verdadero (Ec.7.15) y teniendo en cuenta la ecuación (7.20), la expresión anterior quedaría como

$$\ln \frac{R_0}{1-R_0} = \ln \frac{R}{1-R} + \frac{1}{\phi} \left(\frac{J_V}{v^\alpha}\right) \quad (7.24)$$

Esta igualdad, permitiría obtener ϕ , R y α de los datos sobre R_0 y J_V y v de tal manera que el mejor valor para α daría un gráfico lineal de $\ln [R_0 / (1-R_0)]$ frente a (J_V/v^α) . Por supuesto este procedimiento sólo sería posible si las condiciones experimentales hacen constante de $\ln [R / (1-R)]$ (correspondiente a la ordenada ordenada en el origen). $\ln [R / (1-R)]$ sería, aproximadamente, constante cuando c_m es lo suficientemente alto como para dar flujos no dependientes de Δp , lo cual no es nuestro caso, ya que entonces el flujo sería principalmente convectivo (Prádanos et al., 1995). Sería también casi constante cuando los flujos son lo suficientemente bajos como para corresponder a condiciones principalmente difusivas con un incremento lineal de c_p con c_m (véase la Ec. (7.21)) que prácticamente cierto en nuestras condiciones experimentales.

7.4.7. Modelado y diseño en Nanofiltración (NF)

7.4.7.1. Modelos de transporte en Nanofiltración (NF)

El conocimiento de los mecanismos de transporte de especies químicas iónicas y solutos no cargados, a través de las membranas de Nanofiltración (NF), representa una información esencial a la hora de modelado de la operación. Desde el punto de vista práctico, es preciso conocer la evolución del flujo de permeado (J_p), así como el rechazo (R , %), en función de las variables de operación (presión, caudal, pH, temperatura, concentración).

Se ha utilizado el análisis termodinámico para conocer los coeficientes de transporte, aplicando el modelo no lineal de **Spliegler -Kedem** [Bason et al. 2009]

,[Ahmad et al., 2005], [Yaroshchuk, 2002], [Murthy and Gupta, 1997]. Wang et al.(a) (1997) y (b) (1995), utilizan los modelos (**SHP**)(**Steric-Hindrance Pore**) y (**TMS**) (**Teorell-Meyer-Sievers**), para describir el transporte de solutos cargados a través de membranas de Nanofiltración, así como el modelo (**SC**)(**Space-Charge**)–**TMS** para predecir el rechazo salino en capilares cargados [Suryanarayan et al 2007]. Uno de los modelos más ampliamente aceptado en ósmosis inversa, el **disolución- difusión (SDM)**, también se ha aplicado a la Nanofiltración [Wijmans and Baker, 1995]. Además de los modelos indicados, el modelo que ha alcanzado un mayor desarrollo y difusión para explicar el transporte de solutos en Nanofiltración (NF), es sin lugar a duda, el modelo de **Nernst-Planck**. Recientemente [Bowen et al. (2004)], lo han utilizado con éxito para el modelado de la nanofiltración. El modelo Donnan-Steric-Pore (**DSPM**), propuesto inicialmente por Bowen and Mukhtar (1996), se puede utilizar para la predicción de flujos de permeado y rechazo en mezclas multicomponentes [Yaroshchuk and Ribitsch ,2000] ,[Mohammad and Takiiff, 2003]. Una variante más general del anterior es denominado Donnan-Steric-Pore & Dielectric Exclusión (**DSPM&DE**) [Escoda et al. 2011], [Bason and Freger, 2010], que puede utilizarse para describir la transferencia de electrolitos y solutos no cargados [Bandine and Vezzani, 2003], [Otero et al. 2006, ibid 2008]. También se han utilizado modelos basados en la ecuación de **Stefan-Maxwell** [Straatsma et al. 2002].

Si bien la Nanofiltración (NF) es un proceso reciente, se han aplicado diferentes modelos, (algunos de los cuales ya fueron utilizados con éxito a la ósmosis inversa y la ultrafiltración), con la finalidad de conocer los parámetros aludidos [Otero et al. 2008,a y b] [Otero et al. 2006], [Bowen et al. 2004]. Los modelo que han alcanzado un mayor desarrollo y difusión para explicar el transporte de solutos en Nanofiltración (NF), es sin lugar a duda, el modelo de Nernst-Planck, junto con los modelos derivados de la Termodinámica Irreversible como el método no lineal de Spiegler –Kedem. En este sentido, Bowen et al., lo han utilizado con éxito para el modelado de la nanofiltración en operaciones de separación de gran interés industrial en la industria farmacéutica.

Modelo de Spiegler-Kedem

En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado el modelo clásico no lineal basado en la Termodinámica Irreversible de *Spiegler- Kedem*, el cual proporciona un marco sencillo para la descripción del transporte de solutos, tanto en ósmosis inversa como en nanofiltración. (Spiegler and Kedem, 1966).

Según el enfoque de Spiegler- Kedem, la membrana es considerada como un “caja negra” que se puede caracterizar en términos de dos coeficientes: la permeabilidad del soluto (P) y el coeficiente de reflexión (σ). En nuestro caso se utilizó para modelar el transporte del Cr(V) y el Pb(II), a través de las membranas de nanofiltración (Otero-Fernández, 2017 a y b)

El estudio termodinámico irreversible del transporte convectivo y difusivo a través de la membrana, conduce a las siguientes expresiones para flujo del disolvente, J_v , y el soluto, J_s ,

$$\left. \begin{aligned} J_v &= L_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \\ J_s &= \bar{c}(1 - \sigma)J_v + P\Delta \pi \end{aligned} \right\}$$

(7.25)

(\bar{c}) es la concentración media a lo largo de la membrana, $(c_p + c_m) / 2$; siendo c_p y c_m las concentraciones del soluto en el permeado y sobre la superficie de la capa activa respectivamente. Estas ecuaciones se expresan mediante tres parámetros: la permeabilidad hidráulica, L_p , la permeabilidad, P, y el coeficiente de reflexión σ . Una diferencia de presión osmótica, $\Delta\pi$, a través de una membrana no totalmente semipermeable, puede ser compensada por una diferencia de presión aplicada, Δp , dando un flujo de volumen cero. Esto significa que Δp sería más pequeño que $\Delta\pi$ y σ debe ser $\sigma < 1$.

Si se asume (Ahmed, 2013) que sólo el agua pura pasaría a través de una cierta porción de la membrana, rechazando perfectamente al soluto, con un flujo volumétrico J_w , mientras que el soluto, pasaría a través del resto de la membrana con un flujo J_m de tal manera que:

$$J_v = J_w + J_m \quad (7.26)$$

Asumiendo ahora que el flujo, J_w , es proporcional a la presión trans-membranar efectiva (diferencia entre la presión aplicada y la presión osmótica a través de la membrana), mientras que en el la porción no ideal, el flujo, J_m , es simplemente proporcional a la presión aplicada, obtendríamos de acuerdo con la ley de Darcy, la siguiente ecuación a partir de (7.25):

$$\left. \begin{aligned} J_w &= \sigma L_p (\Delta p - \Delta \pi) \\ J_m &= (1 - \sigma) L_p \Delta p \end{aligned} \right\} \quad (7.27)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\left. \begin{aligned} J_s &= J_v c_p \\ J_s &= J_m c_m \end{aligned} \right\} \quad (7.28)$$

Llegamos a la expresión:

$$\frac{c_p}{c_m} = \frac{J_m}{J_v} = \frac{(1 - \sigma) L_p \Delta p}{L_p (\Delta p - \sigma \Delta \pi)} = \frac{(1 - \sigma) \Delta p}{\Delta p - \sigma \Delta \pi} \quad (7.29)$$

Por lo cual σ , será:

$$\sigma = \frac{\Delta p R}{\Delta p - \Delta \pi (1 - R)} = \frac{R}{1 - \frac{\Delta \pi}{\Delta p} (1 - R)}$$

(7.30)

Donde π

$R = (1 - (c_p/c_m))$ o equivalente a :

$$R = \sigma \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\Delta p - \sigma \Delta \pi} = \sigma \frac{1 - \Delta \pi / \Delta p}{1 - \sigma \Delta \pi / \Delta p} \quad (7.31)$$

Las ecuaciones (7.30) y (7.31) permiten concluir que cuando $(\Delta \pi / \Delta p)$ tiende a 0 entonces $R = \sigma$. Por supuesto, $\Delta \pi = 0$ sólo si la membrana es totalmente no retentiva. Esto llevaría a $R = \sigma = 0$. Cuando las concentraciones son bajas, incluso si las membranas tienen rechazos relativamente elevados pueden conducir muy

pequeñas $\Delta\pi$ y en esa situación $R = \sigma \neq 0$.

En ese caso la Eq. (7.25) se puede reordenar, usando la ecuación (7.27), para darnos:

$$R = \frac{\sigma(1 - F)}{1 - \sigma F}$$

(7.32)

siendo F

$$F = \exp\left[-\frac{(1 - \sigma)J_V}{P}\right] \quad (7.33)$$

Las ecuaciones (7.30) y (7.33) muestran que cuando $R \approx 1$ el coeficiente de reflexión “ σ ” es también $\sigma \approx 1$ (y viceversa) y la membrana sería 100% retentiva.

Este modelo también fue utilizado por varios autores para el estudio del Cr (VI) en membranas de nanofiltración (Neelakandan, et al., 2003), (Hafiane et al., 2000) Así como Pb(II)

7.4.7.2. Modelos basados en diseño de experimentos

No obstante, la aplicación de estos modelos a efluentes acuosos de origen industrial diverso, tiene su dificultad debido fundamentalmente a la complejidad de los mismos y a la carencia de datos de propiedades físico-químicas, de las corrientes de proceso y de las membranas. Por este motivo, tiene interés aplicar también métodos empíricos basados en el **diseño factorial**, con el fin de obtener ecuaciones que nos permitan relacionar los parámetros de diseño de instalaciones, tales como el flujo de permeado J_P y el rechazo (R, %), con aquellas variables de operación de las cuales dependen, como la presión, temperatura, concentración, caudal de alimentación, entre otras [Peng et al., 2004]. También se está aplicando con esta finalidad los modelos basados en redes neuronales (artificial neural networks-**ANN**) [Bowen et al. 2000].

En la presente Tesis Doctoral se utilizó la herramienta MINITAB 15 de diseño factorial, para obtener las gráficas de contorno, los efectos de las variables de operación, así como la superficie respuesta tridimensional de los efectos de las variables sobre el flujo de permeado (J_v) y el rechazo ($R, \%$). Asimismo también se obtuvieron las ecuaciones de diseño que relacionan los anteriores parámetros (J_v y R) con las variables de operación, presión (P), concentración (c) y caudal de operación (Q_c). Esto permite estimar dichos parámetros en cualquier intervalo de valores.

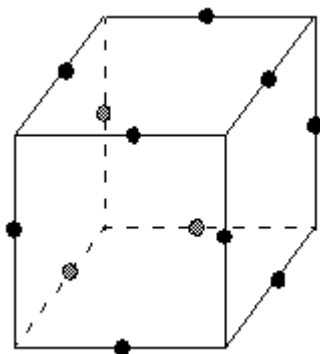
Dentro de las opciones del paquete estadístico, se eligió el modelo de diseño Box-Behnken.

Diseños de superficie de respuesta Box-Behnken

Los métodos de superficie de respuesta se utilizan para examinar la relación entre una respuesta y un conjunto de variables cuantitativas o factores experimentales.. Los diseños de este tipo comúnmente se eligen cuando se sospecha que existe curvatura en la superficie de respuesta.

Los métodos de superficie de respuesta se pueden utilizar para:

- Hallar la configuración de factores (condiciones operativas) que produzca la "mejor" respuesta
- Hallar la configuración de factores que satisfaga las especificaciones operativas o de proceso
- Identificar nuevas condiciones operativas que produzcan una mejora comprobada en la calidad del producto en comparación con la calidad alcanzada con las condiciones actuales
- Modelar una relación entre los factores cuantitativos y la respuesta. La siguiente ilustración muestra un diseño de Box-Behnken de tres factores. Los puntos en el diagrama representan los valores experimentales que se ejecutan:



Estos diseños permiten una estimación eficiente de los coeficientes de primer y segundo orden. Debido a que los diseños de Box-Behnken tienen menos puntos de diseño, son menos costosos de ejecutar que los diseños centrales compuestos con el mismo número de factores.

Los diseños de Box-Behnken también pueden demostrar ser útiles si cuando se conoce la zona de operación segura de un proceso. Los diseños centrales compuestos generalmente tienen puntos axiales fuera del "cubo" (a menos que se especifique una α que sea menor que o igual a uno). Estos puntos pudieran no encontrarse en la región de interés, o pudiera ser imposible ejecutarlos porque se encuentren más allá de los límites de operación segura. Los diseños de Box-Behnken no tienen puntos axiales, y es por ello que puede tener la seguridad de que todos los puntos del diseño se encuentran dentro de su zona de operación segura. Los diseños de Box-Behnken también garantizan que todos los factores nunca se establezcan de manera simultánea en sus niveles altos.

7.4.8. Aplicaciones de los procesos de filtración con membranas en la eliminación de Cromo y Plomo

En el Capítulo VI se comentaron los aspectos relativos a la contaminación derivada del cromo y del plomo, su toxicidad, la normativa medioambiental, así como aquellas tecnologías convencionales más representativas para su eliminación. Pasamos ahora a describir algunas aplicaciones de los procesos de

filtración con membranas, con el objeto de paliar la contaminación derivada de estos metales tóxicos.

7.4.8.1. Aplicaciones a la eliminación de cromo

Las aplicaciones de la ultrafiltración son reducidas dadas las características de las membranas, citando a continuación algunas de ellas.

7.4.8. Aplicaciones de los procesos de filtración con membranas en la eliminación de Cromo y Plomo

En el Capítulo VI se comentaron los aspectos relativos a la contaminación derivada del cromo y del plomo, su toxicidad, la normativa medioambiental, así como aquellas tecnologías convencionales más representativas para su eliminación. Pasamos ahora a describir algunas aplicaciones de los procesos de filtración con membranas, con el objeto de paliar la contaminación derivada de estos metales tóxicos.

7.4.8.1. Aplicaciones a la eliminación de Cromo: Cr (VI)

Los procesos de separación con membranas se han convertido en un importante activo en la eliminación de metales en aguas residuales, ya que facilita la recuperación y / o eliminación de metales pesados siendo una de las mejores alternativas para satisfacer los criterios medioambientales. (Muthukrishnan, and Guha, 2008). Frenzel et al (2006) donde se utilizan membranas de diferente tipos (MF, NF and OI) para recuperar aguas de proceso en corrientes que presentan cromo hexavalente, reduciendo los costes del proceso de forma significativa.

Ultrafiltración

Las aplicaciones de la ultrafiltración son reducidas dadas las características de las membranas, citando a continuación algunas de ellas

Para el caso del cromo una parte de los artículos de la bibliografía se centran en la modificación de membranas ya sea para que el cromo sea adsorbido en la superficie o para reducir el tamaño de poro de la membrana. Otra parte de los artículos centran sus investigaciones en la complejación del cromo para que este gane tamaño y no atraviese la membrana.

Se han utilizado membranas de zeolita . Dichas membranas han sido preparadas a partir de un soporte mesoporoso de sílice (discos de α -alúmina y soportes de acero inoxidable tubular). Este procedimiento fue utilizado para la eliminación cromo de las aguas residuales procedentes de la industria de los curtidos. Inicialmente se produce un intercambio iónico con las membranas tipo zeolita, actuando a modo de eficaces filtros para el Cr (III). Con este procedimiento se consiguen rechazos superiores al 95 %. Además de este efecto favorable de filtración de iones, el carácter hidrofílico de las membranas, al mismo tiempo mantiene un alto flujo de agua a través de las membranas [45] (Covarrubias et al., 2008)

También se ha utilizado la ultrafiltración empleando poli electrolitos acomplejantes para la eliminación de cromo (VI), como cromatos. Se puede usar el poli (cloruro de diallyldimethylammonium) (PDADMAC) como polímero soluble en agua que interacciona con el cromo. Se pueden optimizar las condiciones de operación (pH, temperatura y presión transmembrana) para mejorar el comportamiento hidrodinámico de las membranas de ultrafiltración, trabajando en recirculación total [47] (Cañizares et al. 2008).

Se pueden utilizar procesos híbridos de adsorción acoplada a la ultrafiltración para la eliminación de cromo y arsénico. Para la eliminación de los iones de cromo, Cr (III), se combina un proceso paralelo la adsorción-ultrafiltración. Se utiliza membranas de ultrafiltración del tipo γ -Al₂O₃. Los resultados experimentales mostraron una reducción de la concentración de cromo de alimentación desde 0,5 ppm a menos de 10 ppb en el flujo de permeado, muy por debajo del máximo permitido para la concentración de cromo (100 ppb) en el agua potable. Además, la regeneración de las membranas se consigue mediante una combinación del calentamiento y el proceso de lavado [46] Pagana et al., 2008) .

Entre los artículos que modifican las membranas una parte de ellos estudian la

técnica conocida como PEUF (polymer-enhanced ultrafiltration) PEUF es la combinación de dos fenómenos; unión de iones metálicos a un polímero soluble en agua, y la ultrafiltración (Aroua et al., 2007) Dado que el tamaño de poro de las membranas de ultrafiltración no son adecuados para separar iones de metales pesados, los polímeros solubles en agua se utilizan para unir los metales para formar complejos macromoleculares. Estas moléculas grandes, que tienen un peso molecular mayor que el cut-off de la membrana, serán retenidas, mientras que los iones no complejados pasan a través de la membrana. Con este método, el uso de diferentes polímeros solubles en agua o la introducción de nuevos grupos funcionales al polímero, es posible conseguir la separación selectiva y recuperación de metales pesados con los requisitos de bajo consumo de energía. Aliane et al (2001) utiliza como macroligando (polyethyle`ne-imine) para la complejación. mientras que Aroua et al. (2007), estudia los polímeros denominado chitosan, polyethyleneimine (PEI) and pectin para eliminar cromo tanto en su forma trivalente como hexavalente. En Cr (III) obtiene rechazos cercanos al 100% con los tres polímeros, sin embargo para el Cr (VI) para el chitosan y pectina obtuvieron rechazos no superiores al 50% mientras que para polyethyleneimine se acercó al 100 %. Arthanareeswaran et al.(2007) utilizan membranas de acetato de celulosa junto con polysuphone para la separación de cromo trivalente utilizando polivinilo alcohol (PVA) como el agente quelante macromolecular Demuestran que es posible separar cromo con un 93% de rechazo con una disolución de alimentación de 200 ppm con 2 % en peso de PVA. Por su parte Labanda et al.(2009) también utiliza PVA pero además incluye en su estudio polyethylenimine (PEI). Aliane et al (2001), utiliza el ácido polyacrylic acid-comaleic (PACM) con ethoxylated polyethylenimine (EPEI), centrándose en una aplicación para aguas de curtidos que contienen Cr(III). Sánchez y Rivas (2011) estudian la retención basada en las técnicas de polímero en fase líquida (LPR) usando ambos métodos de lavado y de enriquecimiento con polímeros hidrófilos catiónicos que contienen amonio cuaternario sales y diferentes contraiones.

Otra tecnología estudiada es la (Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) en ella el tensioactivo que tiene carga opuesta a los iones de destino (cromo), es añadido a la corriente de efluente que contiene los cationes de cromo en una

concentración mayor que la concentración micelar crítica (CMC), de manera que formen agregados de 50 a 150 moléculas de monómero, llamadas micelas. De esta forma el cromo queda retenido unido a la micela al utilizar membranas de ultrafiltración (Ghosh and Bhattacharya, 2006).

La ultrafiltración micellar (MEUF) se utilizó para la eliminación de cromatos. Como agente interactuante con el ión cromato se puede usar cloruro de cetilpiridina (CCP). La capacidad de adsorción de la fibra de carbón activado (ACF) fue de 259 mg / g. ACF y la eliminación de CPC puede sobrepasar el 98%. El proceso híbrido MEUF-ACF muestra una eficiencia de eliminación del 99,9% y 98,6%, respectivamente, para concentraciones de cromato de 0,29 mg / L y 0.27 mg / L. La relación molar de cromato y el CPC es de 1:5. Empleando dos unidades de cartucho de ACF en serie, se puede eliminar de manera eficiente el CPC de las aguas residuales (Bade, et al., 2008).

Gzara and Dhahbi (2001) estudiaron la eliminación de iones cromato por MEUF usando “cloruro de cetilperidinio y bromuro de cetiltrimetilamonio”. Observaron que el cromo hexavalente fue rechazado en concentraciones de tensoactivo donde teóricamente no existen micelas, además en todos los sistemas de tensoactivo / cromato que estudiaron cuando la concentración de tensoactivo es superior al CMC, el rechazo es superior al 99,5%. Por su parte Kamble y Marathe(2005) utilizan dos tensoactivos catiónicos como el Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), así como el cloruro de cetilpiridinio (CPC) en un concentración de 4 mM, obteniendo rechazos cercanos al 100% para el cromo hexavalente. Ghosh y Bhattacharya (2006) utilizaron cloruro de cetilpiridinio (CPC) como el tensoactivo para analizar la adsorción de iones cromato y la influencia de las variables independientes sobre la retención del Cr(VI) por parte del agente tensoactivo.

Chakraborty et al., (2014) estudian el rechazo y el flujo de permeado, para optimizar las condiciones del proceso para la eliminación de Cr (VI) en una disolución acuosa, utilizando técnicas de superficie de respuesta así como como de redes neuronales.

Nanofiltración

La nanofiltración se viene aplicando con éxito en el tratamiento de las aguas superficiales destinadas al consumo humano. Como ejemplo tenemos la experiencia realizada en Japón en el río Tama, donde se estudió ampliamente la calidad de las aguas y los efectos observados en el comportamiento de las membranas de nanofiltración a largo plazo. También se estudiaron los efectos de distintos tipos de pretratamientos sobre el flujo de permeado y rechazo de las membranas de NF (Thanuttamavong et al., 2002).

Esta tecnología se encuentra en auge debido a que, aunque es menos selectiva, es más efectiva que la ósmosis inversa en ciertas aplicaciones. Además se ve afectada por la carga eléctrica y no solo por el tamaño molecular de las especies a rechazar, así, la carga eléctrica de las especies a separar es determinante.

Debido a estas características la nanofiltración se está imponiendo durante los últimos años como una técnica prometedora para la eliminación y/o recuperación de cromo a partir de aguas residuales a causa de su bajo coste (Xu et al., 2014).

La selectividad en la nanofiltración depende principalmente del efecto estérico relacionado con el tamaño de los poros, el efecto electrostático en relación con los grupos cargados y el efecto de solubilización (Taleb-Ahmed et al., 2002). Además las membranas de nanofiltración son mucho más sensibles que las membranas de ósmosis inversa a la fuerza iónica de los compuestos, al pH de la disolución de trabajo, y la concentración del anión mayoritario. Esto es debido a la carga superficial de la membrana, que se debe bien a la adsorción de aniones del agua en lugar de grupos cargados fijos lo que sucede por ejemplo en el intercambio aniónico (Figoli et al. 2010). Estas características hacen que la nanofiltración se presente como una alternativa muy eficaz si se conocen los mecanismos que intervienen y las condiciones ideales para alcanzar los valores ideales de productividad y selectividad.

En el tratamiento de los metales tóxicos de efluentes de la industria metalúrgica se puede utilizar la nanofiltración (NF) y la ósmosis inversa (RO). Para ello deben evaluarse el flujo de permeado y rechazo de aguas residuales, en diferentes condiciones de operación. Los resultados teóricos a través de los modelos, tienen

una buena correlación con los resultados experimentales. Liu et al. (2008) utilizando membranas compuestas de RO encontraron que el rechazo de los iones metálicos es superior al 95% , así como una baja demanda química de oxígeno (DQO) de 10 mg/ L en permeado. Mientras que utilizando NF el rechazo salino llega al 78,9% y el valor de DQO en el permeado es 35 mg/ L. Los resultados mostraron que el agua obtenida como producto tanto en la NF como en la RO satisfacen las condiciones de reutilización. Siendo la NF, más adecuado para la práctica industrial a gran escala, ya que ofrece significativamente un mayor flujo de permeado a baja presión.

Para poder obtener las ventajas de un estudio con disoluciones sintéticas pero también observar la aplicabilidad en sistemas reales, (Ren et al.) 2010) realizan primero un ensayo con disoluciones preparadas de dicromato potásico y con las sales de magnesio y sodio en su forma de cloruros y sulfatos. Con ello observan por un lado la caracterización de las membranas de estudio y la influencia de las diferentes variables determinando si la membrana sintética fabricada por ellos utilizando poly (m-phenylene isophthalamide) obtiene mejores rendimientos que la membrana comercial de poliamida suministrada por Hydranautics a Nitto que usaron como base. En la parte final para ver si los buenos resultados obtenidos se mantendrán en disoluciones reales utiliza aguas procedentes de la industria del cromado y observa el efecto que tiene el ensuciamiento.

En la mayoría de los estudios sin embargo se decantan por utilizar disoluciones preparadas de cromo hexavalente .

Thanuttamavong et al. (2002) utilizaron la nanofiltración en dos etapas (TSNF) para concentrar y purificar el cromo (VI) para su reutilización como disolución de cromado. El Cromato es una especie divalente con pK_{a2} de 6,5. Por lo tanto, la especie monovalente $HCrO_4^-$ es dominante para $pH < 6,5$, pero la divalente CrO_4^{2-} es dominante para $pH > 6,5$. Los resultados mostraron que a una presión de 80 psi y un 10% de recuperación de las aguas, más del 90% de la masa de níquel y el cromo se separaron y se recuperó con en el sistema TSNF. Además, el coeficiente de reflexión de $\sigma_{HCrO_4^-}$ es de 0,2725 en la primera etapa y 0,9961 para CrO_4^{2-} en la segunda etapa. Con casi el mismo peso molecular, los factores de reflexión son completamente diferentes. Por lo tanto, la selectividad de estas

dos especies de cromo (HCrO_4^- y CrO_4^{2-}) para el sistema TSNF, depende de la repulsión debido a la carga en lugar del peso molecular.

La eliminación de cromo hexavalente (Cr +6) se puede realizar con diferentes membranas de nanofiltración (NF) en función de la concentración y pH de la disolución alimentación. El rechazo del cromo puede aumentar con el incremento del pH de la disolución de alimentación. Se ha observado que el efecto de la concentración en la alimentación sobre porcentaje de rechazo es muy bajo, pero la naturaleza del efecto varía con el pH de la disolución cuando el pH pasa por encima de pH 7.0. Se observó un incremento del rechazo con el aumento de la concentración de la alimentación para pH inferior a 7,0, mientras que a pH superior, se produce una tendencia inversa con la disminución del rechazo a medida que aumenta la concentración de la alimentación. El flujo de permeado desciende a medida que aumenta la concentración de la alimentación, y varía solo ligeramente con el cambio de pH. Los resultados muestran que la variación del rechazo con el pH, es debido a la naturaleza de los componentes iónicos presentes en la disolución a un pH específico (Muthukrishnan and Guha, 2008).

La mayor parte de los estudios no utilizan aguas reales para los estudios sin embargo el trabajo de (Taleb-Shmed et al., 2002), estudian la eliminación de metales en el lago Reghaïa (Argelia) un humedal con alto potencial biológico afectado por un volumen aproximado de 20.000 m³ / día de aguas residuales con metales pesados incluido el cromo. Para ello utiliza una membrana comercial Nanomax 50 con la que hace un estudio de la influencia de pH para distintos metales probando que la tecnología es adecuada para la eliminación.

Chen et al.,(2008) estudiando la influencia que presenta el pH de la alimentación observán que un aumento de este genera un aumento importante del rechazo siendo explicado por qué la especie predominante es de $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ que junto a la carga negativa que presentan las membranas que utilizan dificultan el paso. La concentración de cromo en la alimentación tiene una influencia en el rechazo.

Wang and Chang, (2006) encuentran un descenso del rechazo de más de un 10 % para las tres membranas entre una concentración de 0.01M y 0.0001 M en Cr

para pH básicos. Además la presencia Na_2SO_4 o NaCl no presenta una influencia significativa sobre el rechazo de cromo sin embargo existe un descenso en los rechazos de Cr (VI) para las tres membranas (NF2, NF3 y NF4) pasando de 88,0%, 91,2% y 95,6%, respectivamente si a 47,2%, 48,8% y 56,1% en presencia de MgSO_4 a pH 9.

En base a la bibliografía consultada, los resultados obtenidos por nosotros en el tratamiento de las sales de Cr(VI) con membranas de nanofiltración, corroboran muchos de los datos expuestos. Las membranas con carga negativa rechazan fuertemente el anión cromato (CrO_4^-), y el rechazo está muy influenciado por la carga de la membrana y el pH del medio (Otero-Fernández et al. 2017).

7.4.8.2. Aplicaciones a la eliminación de Plomo: Pb(II)

Ultrafiltración

Esta tecnología debido a su tamaño de poro, no es la más utilizada. Para conseguir la eliminación de los metales pesados de elevada toxicidad contenidos en las aguas residuales, la tendencia es utilizar agentes macromoleculares que actúan como acomplejantes de dichas especies y posteriormente son eliminados mediante ultrafiltración (Trivunac and Stevanovic, 2006).

Otra línea de trabajo está dirigida a la modificación estructural de la superficie de la membrana, para mejorar los resultados del rechazo. Con esta orientación Madaeni et al. (2011) modifican la estructura de la membrana de Ultrafiltración. Para realizar la modificación se utiliza peryodato sódico, de forma que la membrana se oxida formando grupos aldehídos.

Nanofiltración

Son varios los autores que han realizado trabajos sobre la eliminación de plomo con nanofiltración con diferentes líneas de investigación Gherasim et al., (2008), utiliza polímeros de inclusión (PI); Gao et al. (2008) emplea membranas de fibra hueca, obteniendo rechazos muy elevados para $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 91,05% ; Gholami et al. (2014) utiliza membranas TFC, modificadas con nanopartículas de óxidos para la eliminación de plomo.

Otro grupo de investigadores utilizan membranas comerciales eliminación del plomo, Cristina-Veronica Gherasim et al. (2013) en el que se utiliza la membrana AFC80, con disoluciones de $Pb(NO_3)_2$ estudiando concentraciones de plomo entre 50 y 300 mg/L manteniendo fijo el pH en torno a las 5.7. Llegando a obtener un rechazo máximo para el plomo de 99.44%. Nuestro grupo con la misma membrana (AFC80) obtiene valores inferiores a los publicados por dichos autores. La discrepancia viene de la estimación del tamaño de poro, inferior al obtenido por nosotros. Las diferencias también pueden ser debidas al equipamiento experimental utilizado en ambos casos. Nosotros utilizamos un módulo mucho mayor que el empleado por Gherasim.

Linde and Jonsson (1995), realizan estudios con las membranas AFC30 y AFC40 para la eliminación de los metales pesados presentes en la lechada de cal. Para el caso concreto del plomo, y con sus condiciones de trabajo se observaron unas reducciones considerables, correspondiendo a unos rechazos aproximados de ambas membranas de un 96%, aunque advierten errores analíticos. Nuestra opinión para ese tipo de membranas, sobre todo la AFC30 que tiene elevada carga negativa, los rechazos debería ser bastante inferiores.

CAPITULO VIII

METODOLOGÍA : MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO VIII

METODOLOGIA : Materiales y Métodos

8.1 Materiales

8.1.1 Membranas y módulos

(a) Membranas

Se utilizaron membranas comerciales de nanofiltración, AFC80^{PCI}, AFC40^{PCI} y AFC30^{PCI}, del tipo “thin film composite” con capa activa poliamida aromática sobre un soporte de polisulfona. Las membranas son tubulares y están dispuestas en 18 tubos conectados en serie dentro de un módulo tipo B1 de acero inoxidable AISI 316. Cada tubo de membrana tiene un diámetro interno de $12,73 \cdot 10^{-3}$ m y una longitud de 1,2 m. El área total de filtración del módulo es de 0.864m². Tanto el módulo como las membranas fueron suministrados por PCI (Paterson Candy International Ltd., UK) (PCI membranes a division of Xylem, White Plains, New York, USA). La longitud total de membrana es de unos 21 metros.

Como ejemplo se muestran las características de la membrana AFC80, que pueden verse en la Tabla 8.1

Table 8. 1. Main characteristics of the NF module and membrane used.

| Membrane structural parameters | | Data origin |
|---|--|-------------|
| Applicable Module | B1 tubular | |
| Membrane type | AFC80 ^{PCI} | Supplier |
| Material | Thin-film composite, tubular Polyamide film on polysulfone substrate | Supplier |
| Operating temperature (°C) | 0–70 | Supplier |
| pH range | 1.5–10.5 | Supplier |
| Operating pressure (bar) | 0–60 | Supplier |
| Aparent Retention | 80 % NaCl | Supplier |
| Hydrophilicity | 4 (1 low, 5 high) | Supplier |
| Solvent Resistance | ++ (+ low, +++ high) | Supplier |
| Membrane surface charge | Negative | Supplier |
| Thickness to porosity ratio δ/Ak (μm) | 17.7 | [a] |
| Mean pore radius (nm) (AFM) | 0.38 | [b] |
| Average roughness (nm) | $Rq = 0.16$ | [b] |
| Water permeability A_w at 25 °C (L/m ² h. MPa) | 15,627 | [c] |

(a) Otero et al, 2006 ; b) Otero et al, 2008 ; (c) Otero Fernandez, A, 2017

Las características que proporciona el fabricante de las referidas membranas se recogen en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Características de las membranas facilitada por PCI.

| Membrane | Material | Max. pH Range | Maximum Pressure (bar) | Max. Temp (°C) | Hydrophilicity ^a | Solvent Resistance ^b |
|--------------|----------------|---------------|------------------------|----------------|-----------------------------|---------------------------------|
| AFC80 | Polyamide film | 1.5-10.5 | 60 | 70 | 4 | ++ |
| AFC40 | Polyamide film | 1.5-9.5 | 60 | 60 | 4 | ++ |
| AFC30 | Polyamide film | 1.5-9.5 | 60 | 60 | 4 | ++ |

^a 1 bajo 5 alto; ^b + bajo +++ alto

En las Fig. 8.1 se muestra la estructura de las tres membranas ensayadas, con los espesores correspondientes, habiendo realizado las mediadas con un micrómetro de precisión. Los espesores de la capa activa son aproximados.

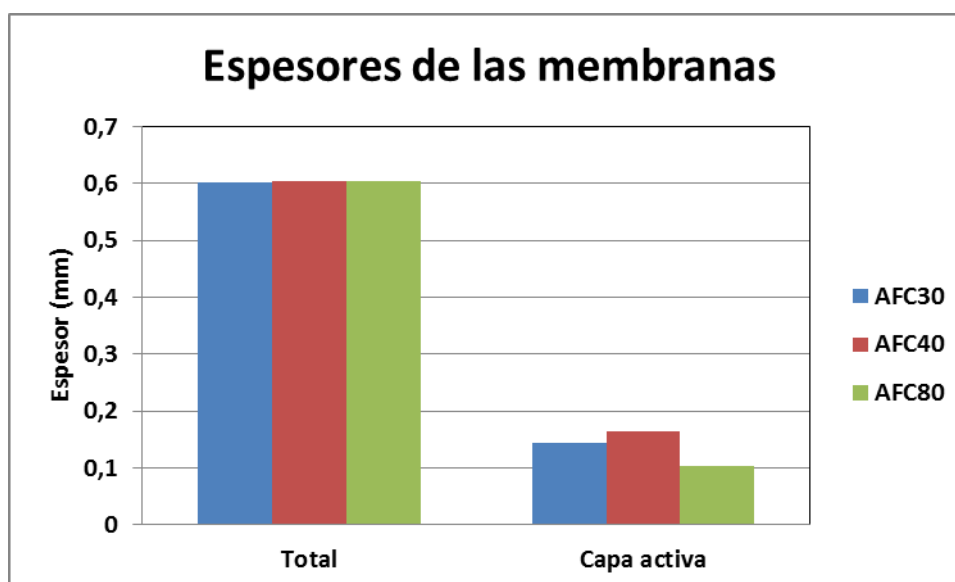


Fig.8.1. Espesor total y espesor de la capa activa de las membranas PCI.

En la Fig. 8.2 se muestra una representación a escala de la estructura de las tres membranas que son del tipo TFC (Thin Film Composite) y sus espesores correspondientes. Se ve claramente la estructura multicapa: Soporte de poliéster, (250-280 micras) a continuación una capa porosa de polisulfona (220-260micras) y finalmente la capa activa de poliamida aromática (95-160 micras).El espesor total de la membrana es del orden de 500 micras. En la Fig. 8.3 puede verse su forma tubular.

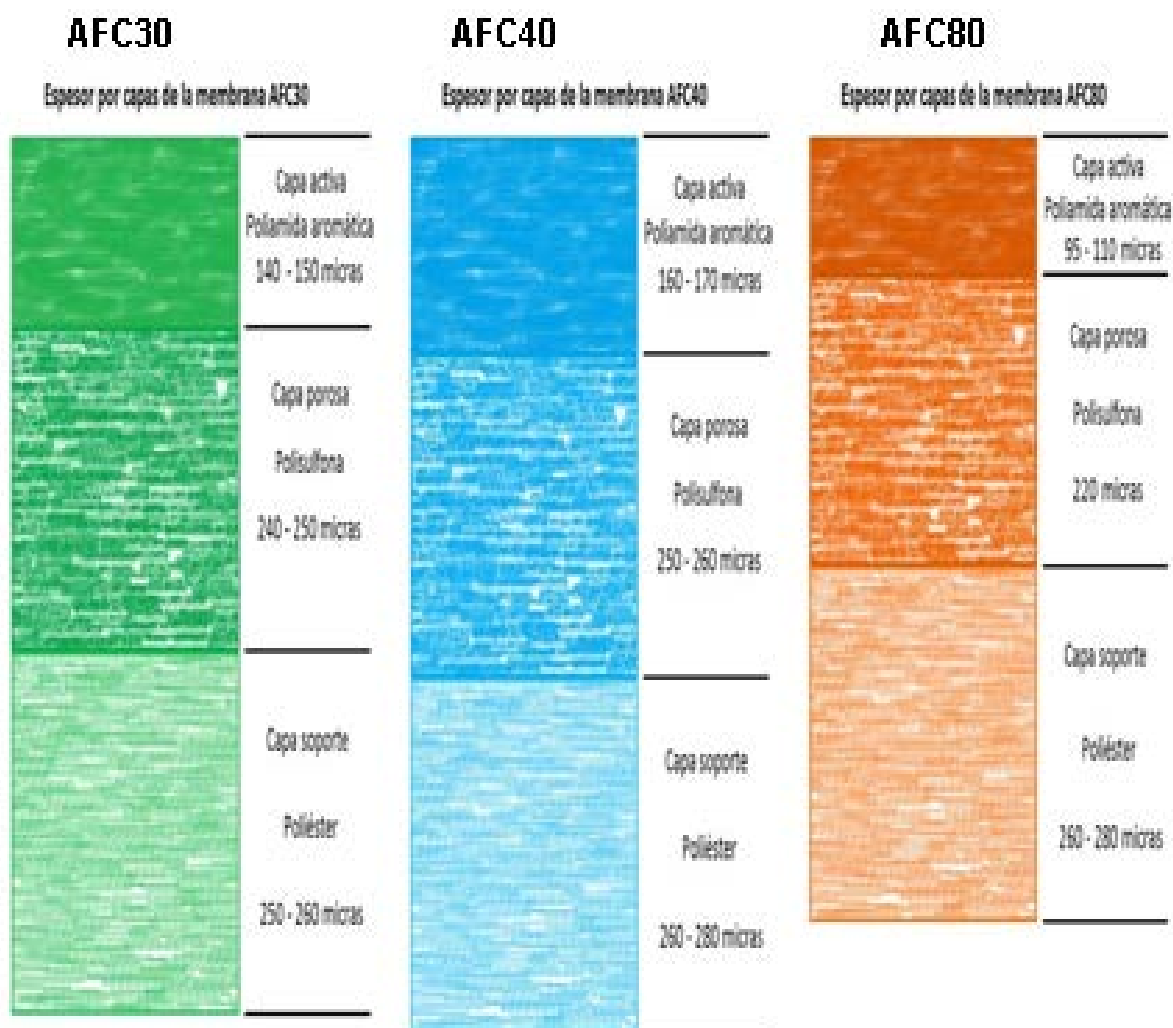


Fig. 8.2. Esquema representativo de la estructura de las tres membranas TFC.

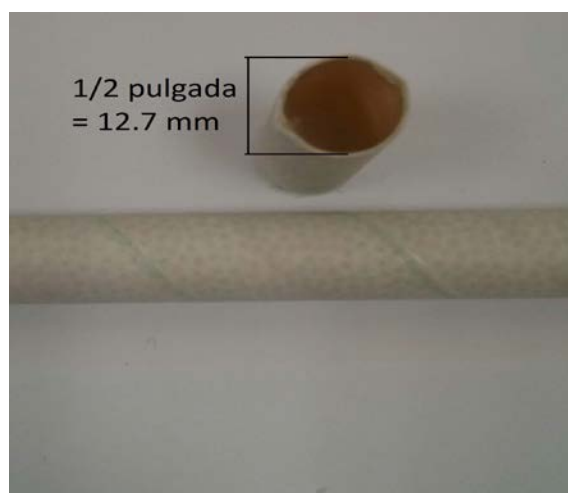


Fig. 8.3. Estructura tubular de las membranas PCI

(b) Módulos

Los módulos son cilíndricos de acero inoxidable (AISI 316L), de 1200 mm de longitud y 100 mm de diámetro, en el interior de los cuales van alojadas las membranas tubulares. En las figuras que siguen se muestra su forma y su despiece.

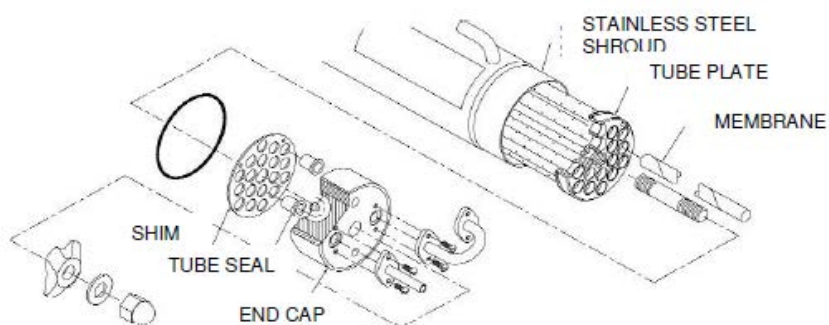


Fig. 8.4. Estructura externa, sección interior y despiece del módulo de flujo en serie tipo B1 de PCI.

8.1.2. Muestras

8.1.2.1. Muestras de agua potable

En los ensayos para la obtención de agua de calidad farmacéutica (WPU), se utilizó agua potable de la red pública. Antes de las experiencias se decloro el agua, para evitar el daño a la capa activa de las membranas de poliamidas que son muy sensibles a este producto. Las características iniciales del agua potable pueden verse en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Características del agua de red

| Parámetro | Unidades | Valor |
|---------------------------|-------------------------|-------|
| Conductividad | microS/cm | 395 |
| Turbidez | NTU | 0'16 |
| pH | mgO ₂ /L | 7'93 |
| DQO | mgO ₂ /L | < 4 |
| DBO5 | mgSO ₄ /L | < 1 |
| Sulfatos | mg N-NO ₃ /L | 67 |
| Nitratos | mg N-NO ₂ /L | 3'2 |
| Nitritos | mg N-NH ₄ /L | < 0'1 |
| Amonio | mg Fe/L | <0'02 |
| Hierro | mg Ni/L | 3,2 |
| Níquel | mg Pb/L | 0'6 |
| Plomo | mg Na/L | < <1 |
| Sodio | mg K/L | 28 |
| potasio | mg Ca/L | 6 |
| Calcio | mg Mg/L | 148 |
| Magnesio | mg/L | 4 |
| Sólidos totales volátiles | mg/L | <0'5 |
| Sólidos en suspensión | mg/L | <0'2 |
| Sólidos decantables | mL/L | <0'05 |

8.1.2.2. Disoluciones de sales simples

En los ensayos de selectividad, se utilizaron disoluciones de sales simples tipo 1:1 (NaCl) ; 2:1 (CaCl₂) y 1:2 (Na₂SO₄). Inicialmente se utilizaron disoluciones de NaCl 0,01 M y sus correspondiente isotónicas del resto de las sales.

8.1.2.3. Disoluciones de trabajo de Cr (VI y Pb(II))

Se emplearon disoluciones de dichos metales tóxicos en un amplio rango de concentraciones que abarcan los más variados casos de contaminación ambiental. Para el caso del Cr(VI) se trabajó en el intervalo de 1-300 ppm y de 1 a 1000 ppm para el Pb(II). Las concentraciones más bajas fueron tratadas con la

membrana AFC80 que es la de menor tamaño de poro y para las otras concentraciones superiores se utilizaron las AFC40 o AFC30.

8.1.3. Reactivos

En el estudio del rechazo salino, se usó cloruro cálcico dihidratado en polvo ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) p.a. de Panreac (Barcelona, España), así como cloruro de sodio (NaCl) p.a de Merck (Darmstadt, Germany) y agua destilada proveniente de un destilador Optic Ivymen System (Biotech SL, EU) cuya conductividad es inferior a los $2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Posteriormente el agua se trató con un equipo de ósmosis inversa para conseguir agua de alta pureza, para preparar las posteriores disoluciones de trabajo.

Las disoluciones acuosas de Cr (VI) utilizadas, se obtuvieron a partir de K_2CrO_4 (pro analisis, E. Merck, Darmstadt, Alemania) . Las disoluciones acuosas de Pb(II) utilizadas, se obtuvieron a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (pro analisis, E. Merck, Darmstadt, Alemania) Se utilizó en ambos casos agua previamente desmineralizada y tratada posteriormente con ósmosis inversa, para preparar las disoluciones de trabajo usadas en los experimentos de nanofiltración (NF).

8.2 Planta Piloto y protocolo de experimentos

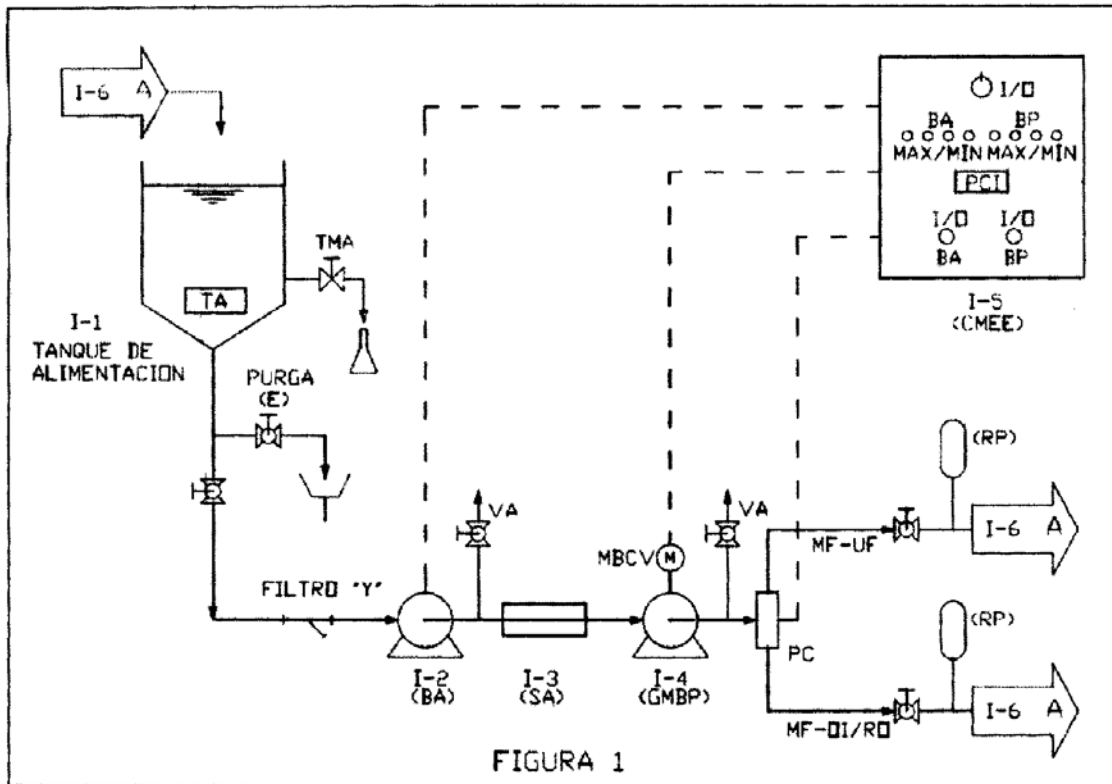
8.2.1 Descripción de la Planta Piloto

En los experimentos de nanofiltración se utilizó una planta piloto semi-industrial con un volumen de tanque de unos 150 litros. El equipamiento fue desarrollado y patentado por el Grupo de Ingeniería de los Procesos de Filtración con Membranas de la Universidad de Cantabria (IPFM-UC-Spain) (Otero et al 2008).

Título: Planta piloto universal móvil de ensayo de membranas mediante gradiente de presión para Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Osmosis Inversa (OI/RO).

Resumen: ES 2 296 446 B1.

“Planta piloto universal móvil de ensayo de membranas mediante gradiente de presión, para Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Osmosis Inversa (OI/RO). La presente invención hace referencia a una Planta que permite el ensayo de módulos de cualquier geometría (planos, tubulares, espirales, fibra hueca, etc) que soporten membranas para cualesquiera de los rangos de trabajo de MF, UF, NF y (OI/RO), comercializados por cualquier fabricante. La Planta se caracteriza por un sistema autónomo de impulsión (bombeo), dotado de grupo moto-bomba principal de conexión directa, sin correas ni intercambio de poleas, dotado de un variador de velocidad, que cubre todos los rangos de trabajo [(MF), (UF), (NF) y (OI/RO)]. Además, no es preciso realizar ningún cambio estructural en la planta, al cambiar el rango de trabajo de los módulos de membranas a ensayar, ó al sustituir los módulos de un fabricante por otro.” (Fig. 8.5)



ES 2 296 446 B1

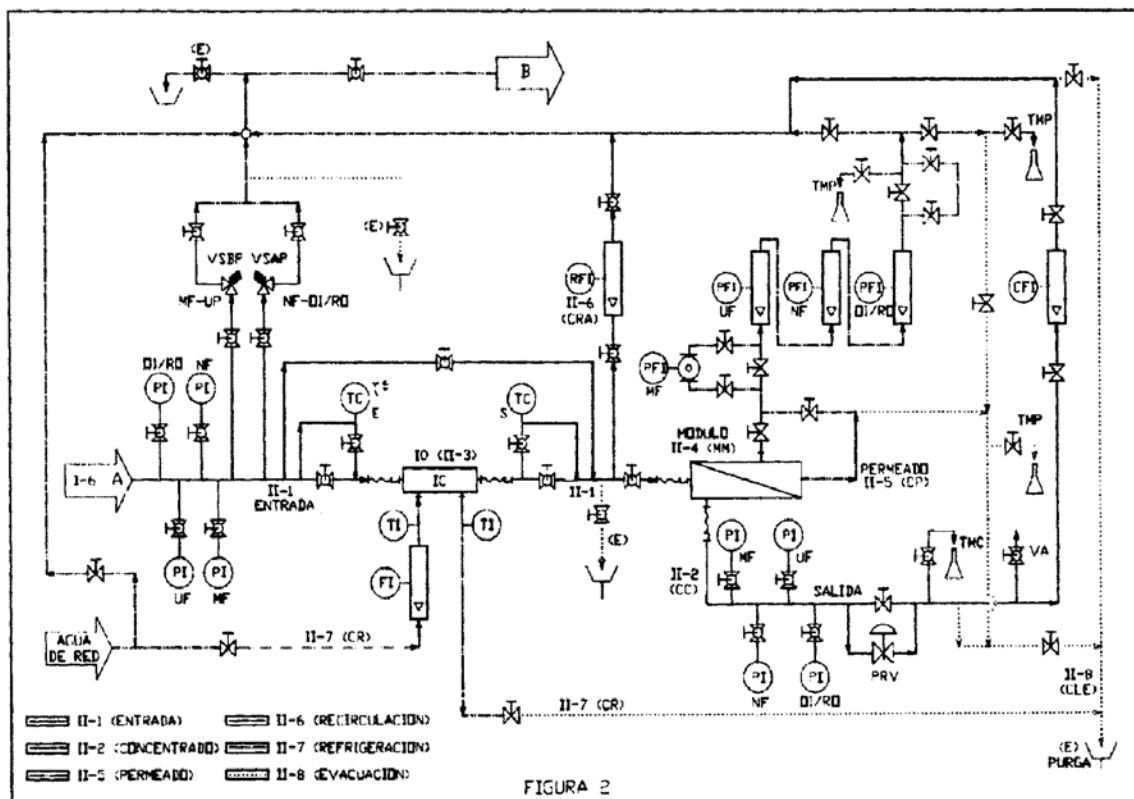


Fig. 8.5. Esquemas de la planta piloto semi-industrial según se recoge en la Patente española: ES 2 296 446 B1.

Descripción de la Planta Piloto (ver Fig 8.5)

La invención propuesta consta de forma general de los siguientes elementos esenciales:

- 1) Sistema autónomo de impulsión (bombeo) que cubra todos los rangos de trabajo: Microfiltración (MF); Ultrafiltración (UF); Nanofiltración (NF) y Osmosis Inversa (OI/RO).
- 2) Soporte de fijación de los módulos de membranas de geometría diversa, de cualquier fabricante, abarcando además todos los rangos de trabajo (MF, UF, NF y OI/RO).
- 3) Sistemas de medida y control de variables (Presión, Temperatura, Caudal, pH, etc).
- 4) Interconexión de todos los elementos anteriores.
- 5) Además, el cambio de rango de trabajo (MF, UF, NF y OI/RO), o la sustitución de los módulos de membranas, no implica ninguna modificación estructural en la planta de ensayos.

Descripción de las figuras

Figura 1.

- I-1. Tanque de Alimentación (TA)
- I-2. Bomba Auxiliar (BA)
- I-3. Sistema Anticavitación (SA)
- I-4. Grupo Moto-Bomba principal (GMBP)
- I-5. Cuadro de mando Eléctrico-Electrónico (CMEE)
- I/O. Arranque/Parada
- BA: Bomba Auxiliar
- BP: Bomba Principal
- MAX/MIN: Alarmas de presión
- MBVC: Controlador de velocidad del Grupo Moto-Bomba
- PCI: Controlador indicador de presión
- I-6. Salida de la alimentación
- PC: Control de presión
- VA: Válvula de recirculación
- RP: Regulador de pulsaciones

Figura 2

- II-1. Circuito de alimentación (CA)
- PI: Indicador de presión

- TC: Control de temperatura
- VSAP: Válvula de seguridad de alta presión (NF, OI/RO)
- VSBP: Válvula de seguridad de baja presión (MF, UF)
- II-2. Circuito de concentrado (CC)
- PRV: Válvula de regulación de presión
- CFI: Indicador de caudal de concentrado
- II-3. Intercambiador de calor (IC)
- II-4. Módulos de membranas (MM)
- II-5. Circuito de permeado (CP)
- PFI: Indicadores de caudal de permeado
- II-6. Circuito de recirculación de la alimentación (CRA)
- RFI: Indicadores de caudal de recirculación
- II-7. Circuito de refrigeración (CR)
- II-8. Circuito de limpieza y evacuado de la instalación (CLE)
- TMA: Toma de muestra de la alimentación
- TMC: Toma de muestra de concentrado
- TMP: Toma de muestra de permeado
- E: Evacuado, purga o salida de corrientes.

Un esquema simplificado donde se muestran la colocación de los tres módulos conteniendo las membranas estudiadas, se muestra en la Fig. 8.6

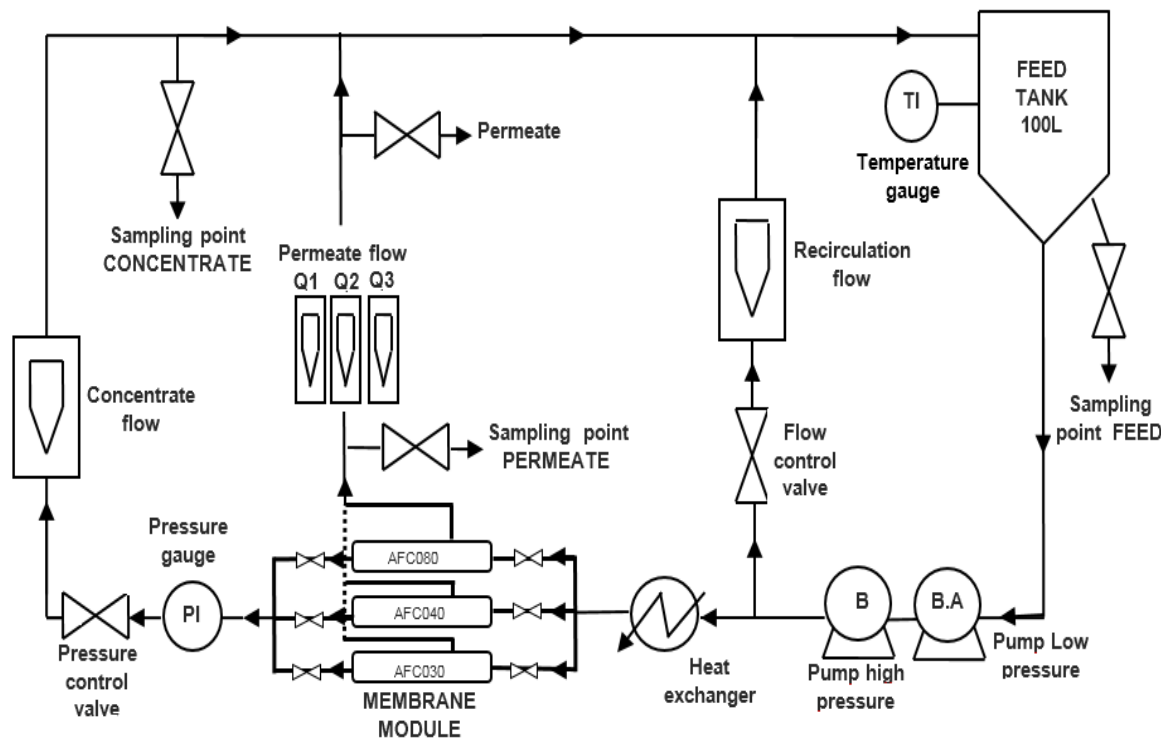


Fig. 8.6. Esquema representativo de la planta piloto, donde se muestra la disposición de los tres módulos que tienen las membranas AFC80, AFC40 y AFC30.

8.2.2. Experimentos de nanofiltración (NF)

8.2.2.1. Modos de operación

Experiencias en Reflujo Total

En este modo de operación tanto el concentrado como el permeado vuelven al tanque de alimentación, por lo que la planta está en estado estacionario

Experiencias en modo batch

En este modo de operación e permeado sale del sistema, reciclándose sólo el concentrado. Este procedimiento sirve para simular un proceso de concentración

En el caso que nos ocupa, los experimentos se realizaron en modo de reflujo total, en el cual el permeado y el concentrado vuelven al tanque de alimentación,

manteniéndose así el estado estacionario con una composición constante en la alimentación. Las variables de operación ensayadas cubren los siguientes rangos de trabajo: Presión (1-4MPa); T^a (20-40°C), Caudal (200-1600L/h) y la temperatura de trabajo se mantiene constante durante las experiencias gracias a un intercambiador de calor tubular que posee la planta piloto.

Antes del inicio de los experimentos, las membranas utilizadas fueron estabilizadas durante al menos 1-2 h. a la presión máxima utilizada en este estudio (4 MPa). La constante de permeabilidad para el agua destilada A_w (L/m².h.MPa) se determinó a partir de la pendiente de la gráfica del flujo de agua pura (J_w) vs. a diferentes presiones transmembranares.

Después de cada bloque de experimentos, se comprobó el estado de las membranas, haciendo el correspondiente test de permeabilidad para el agua destilada, procediéndose a su limpieza si fuese necesario, con el fin de restaurar la permeabilidad original de la membrana.

8.2.2.2. Productividad de las membranas (AFC80; AFC40 y AFC30)

Dichos ensayos se hacen en reflujo total, utilizando agua destilada y los correspondientes sistemas salinos objeto de estudio. Se toman medidas del flujo de permeado (J_p) en función de la presión de trabajo en diferentes condiciones experimentales.

8.2.2.3. Ensayos de selectividad de las (AFC80; AFC40 y AFC30)

Los ensayos de selectividad tienen por objeto conocer el rechazo salino.

El rechazo del para cualquier especie se calculó a partir de la ecuación

$$R (\%) = [(C_T - C_P) / C_T] \times 100 \quad (8.1)$$

Donde C_T y C_P representan la concentración de cualquier componente. en el tanque de alimentación y en el permeado respectivamente.

8.2.3. Efecto de las variables de operación (P, T^a, Q, concentración)

Se analizan los efectos de las variables presión (P); temperatura (T^a); caudal de alimentación (Qc), así como la concentración, sobre el sobre la productividad (flujo de permeado, Jp) y sobre la selectividad (Rechazo,%).

8.2.4. Limpieza, esterilización y preservación de las membranas

Después de cada serie de experimentos se comprueba el estado de las membranas con el correspondiente test de permeabilidad para el agua destilada.

Se hace un ciclo de Jp frente a la presión en sentido ascendente y descendente.

Se hacen los correspondiente gráficos Jp vs. P, y se comprueba si se produce o no "histerisis" (espacio libre entre la dos curvas). Si se presenta este fenómeno es indicación de que la membrana está sucia y se procede implantar el protocolo de limpieza. Este se lleva a cabo con disoluciones ácidas pH 2-4, disoluciones básicas pH 9-10, o detergentes enzimático (respetando siempre el rango de pH en función de la resistencia de la membrana) a una temperatura de 40°C, haciendo recircular la disolución de limpieza en períodos de 20 minutos con paradas intermitentes de 20 minutos.

Posteriormente se comprueba de nuevo el estado de las membranas y si una vez limpias, se hace el ensayo de permeabilidad con el agua destilada para ver si la recuperación del flujo fue total o no.

Debe optimizarse siempre el ciclo de limpieza durante el tratamiento de NF, con el objeto de restablecer la permeabilidad inicial de las membranas, para lo cual debe instaurarse un protocolo de trabajo que permita recuperar los flujos de agua desionizada en condiciones normalizadas. La evaluación de la eficiencia de un proceso de limpieza puede expresarse en términos de porcentaje de recuperación del flujo de agua desionizada definido como :

$$J_R (\%) = [J_{WC} / J_{WI}] * 100 \quad (8.2)$$

Donde J_{WC} es el flujo de agua después del proceso de limpieza y J_{WI} es el flujo inicial del agua destilada medido en idénticas condiciones.

La esterilización se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno de alta concentración (110 volúmenes).

La preservación se realiza durante los tiempos de parada de la planta piloto, cargando los módulos con metabisulfito sódico (agente reductor), utilizando una concentración de 2,5 g/L

8.3. Caracterización de las membranas

La caracterización del comportamiento de las membranas se puede hacer a dos niveles: Macroscópico y Microscópico.

El primero se refiere al uso de parámetros macroscópicos como el flujo de permeado, J_p (productividad) y el rechazo, R (selectividad). El segundo se basa en la determinación de parámetros estructurales como el tamaño de poro por ejemplo.

8.3.1. Comportamiento: Productividad y selectividad

Las primeras experiencias que se hacen en la planta piloto tendrán como objetivo determinar los valores del J_p y Rechazo en diferentes condiciones de operación siguiendo un protocolo de trabajo que en líneas generales es el siguiente:

8.3.1.1. Productividad (Permeabilidad, flujo de permeado: J_p)

Estado inicial de las membranas

Es la primera comprobación que es preciso realizar antes del inicio de las experiencias con sales o bien con las corrientes contaminantes de Cr(VI) o Pb(II). Como ya se indicó anteriormente, se comprueba determinando el flujo de permeado frente a la presión de operación en un ciclo de subida y bajada y viendo si las curvas presenta o no histerisis.

Test de permeabilidad para el agua destilada (PWP)

Posteriormente se determina el funcionamiento de la membrana haciendo el test de agua destilada en diferentes condiciones de operación, presión (P), T^a y caudal de alimentación al módulo (Q_c).

Estabilidad con el tiempo

El siguiente paso es comprobar la respuesta de la planta piloto en cuanto a su estabilidad frente al tiempo. Para ello se determinará el flujo de permeado en función del tiempo y se verá si tiene una respuesta lineal. Esto nos permitirá conocer el tiempo mínimo que necesita el equipo para su estabilización y a partir de esta información, todas las experiencias se harán teniendo en cuenta esta información.

Constante de permeabilidad (A_w)

Este parámetro caracteriza el comportamiento de la membrana y se determina hallando la pendiente de la representación de J_p frente a diferentes presiones de trabajo, en unas determinadas condiciones experimentales. Los valores de A_w se expresan como $L/m^2.h.bar$ o bien como $m/s.bar$.

La experiencia se realiza utilizando agua destilada como alimentación. De acuerdo con la ecuación de flujo

$$J_w = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad (8-3)$$

En este caso, $\Delta \pi = 0$, por lo que una representación J_w frente a ΔP dará una recta de pendiente A_w (constante de permeabilidad).

Energía de activación de las membranas

Este parámetro tiene que ver con la permeabilidad, guardando una relación directa con dicha magnitud, de forma que, a mayor energía de activación menor permeabilidad y viceversa.

De esta forma el flujo de disolvente (J_w), se puede modelar en términos de la ecuación tipo de Arrhenius (Saltonstall, 1976):

$$N_i = N_0 e^{(-E_i/RT)} \quad (8.4)$$

$$J_w = J_w^0 e^{(-E_i/RT)}$$

Para determinar la energía de activación (E_i), se realizan las experiencias midiendo el valor de J_w frente a ΔP a diferentes temperaturas.

A partir de la ecuación (8.4) obtenemos:

$$\ln J_w = \ln J_w^0 - (E_i/R) * (1/T) \quad (8.5)$$

La representación de $\ln (J_w)$ frente a $(1/T)$ deberá dar una representación lineal, a partir de la cual, la pendiente es (E_i/T) y conociendo este valor, podemos obtener la energía de activación (E_i). A partir del dato de la ordenada en el origen, hallaremos el valor de J_w^0 .

8.3.1.2. Selectividad (Rechazo, R, %)

El rechazo para las distintas especies utilizadas, se calcula a partir de la ecuación (8.1), determinando la concentración de las mismas, en la alimentación y en el permeado respectivamente, en diferentes condiciones experimentales

Experiencias con disoluciones salinas simples

En esta experiencia se utilizaron disoluciones de sales simples tipo 1:1 (NaCl) ; 2:1 (CaCl₂) y 1:2 (Na₂SO₄). Las concentraciones utilizadas fueron NaCl 0,01 M y sus correspondiente isotónicas del resto de las sales.

Experiencias con las disoluciones de Cr (VI)

Experiencias con las disoluciones de Pb (II)

En ambos casos, se hicieron las experiencias indicadas en diferentes condiciones experimentales, hallando el rechazo salino (R,%). Las variables de operación ensayadas fueron: Presión (1-4MPa); T^a (20-40°C), Caudal (200-1600L/h). Durante las experiencias, es fundamental mantener la temperatura de trabajo constante, lo cual se logra utilizando un intercambiador de calor tubular que posee la planta piloto.

8.3.2. Carga de las membranas: AFC80, AFC40 y AFC30

Poder conocer la carga de la capa activa de las membranas de Nanofiltración, es muy importante para explicar los resultados obtenidos en cuanto a la permeabilidad y por supuesto en lo que respecta a la selectividad. Las membranas de nanofiltración (NF) debido a la composición de la capa activa, cuando se pone en contacto con una disolución salina y en función del pH del medio, puede adquirir carga positiva (+), negativa (-) o neutra (en el punto isoeléctrico). Este comportamiento amplía el campo de posibilidades de este tipo

de membranas en relación con su capacidad y versatilidad para realizar separaciones. En este sentido, la capacidad para separar iones es muy alta al mismo tiempo que discrimina compuestos no cargados en función de su tamaño de poro. Debido a esta especial característica, este tipo de membranas separan teniendo en cuenta varios mecanismos: efecto tamiz, efectos convectivos, difusivos e influencia de la carga.

8.3.2.1. Carga de las membranas según la serie de PEETERS

En el estudio del rechazo salino en relación con la carga de la membrana, se emplearon disoluciones modelo tipo 1:1 (NaCl), 2:1 (CaCl₂) y 1:2 (Na₂SO₄). Los resultados obtenidos dan una idea general del tipo de carga superficial de la capa activa.

De acuerdo con los criterios de Peeters et al, (1998), las membranas pueden clasificarse en los siguientes grupos:

(1) *Membranas para las que la exclusión Donnan parece desempeñar un papel importante.*

1.a) *Secuencia de rechazo $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{NaCl}) > R(\text{CaCl}_2)$ (Fig. 9.1.66)*

1.b) *Secuencia de rechazo $R(\text{CaCl}_2) > R(\text{NaCl}) > R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ (Fig. 9.1.67)*

(2) *Membranas para las que la retención se determinó por diferencias en los coeficientes de difusión entre las sales*

Secuencia de rechazo $R: R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{CaCl}_2) > R(\text{NaCl})$ (Fig. 9.1.68)

8.3.2.2. Potencial “z”. Punto Isoeléctrico (PI)

El equipo mide los potenciales electrocinéticos de las membranas a diferentes pHs a partir del cual se define el punto isoelectrico (IEP) de las mismas. IEP significa el valor del pH donde el potencial zeta es cero, lo que significa que la carga neta de la membrana es cero. Cuando el potencial zeta es negativo también la carga de la membrana es negativa y viceversa. Una imagen de la determinación del Punto isoelectrico puede verse en la Fig. 9.1.78 (a) (b).

Para la medición del potencial zeta (PZ) en las membranas AFC de la marca PCI Membranes se utilizó el equipo de medida “SurPASS electrokinetic analyzer (Anton Paar GmbH)” que permite analizar el potencial de flujo por unidad de presión en la superficie de la membrana (dU/dp [mV/mbar]) y esto es convertido en potencial zeta (ver Fig. 8.7).



Fig.8.7. Medidor potencial Z SurPASS electrokinetic analyzer (Anton Paar GmbH).

El medidor está equipado con una celda para membranas planas de tamaño 2 x 1cm (Fig. 8.8) pero debido a que las membranas AFC son tubulares se optó por medirlas en su forma original siendo introducidas en un tubo flexible de goma. En este tubo se aplicó una pinza con el fin de conseguir la caída de presión necesaria entre los medidores del aparato (Fig. 8.9).

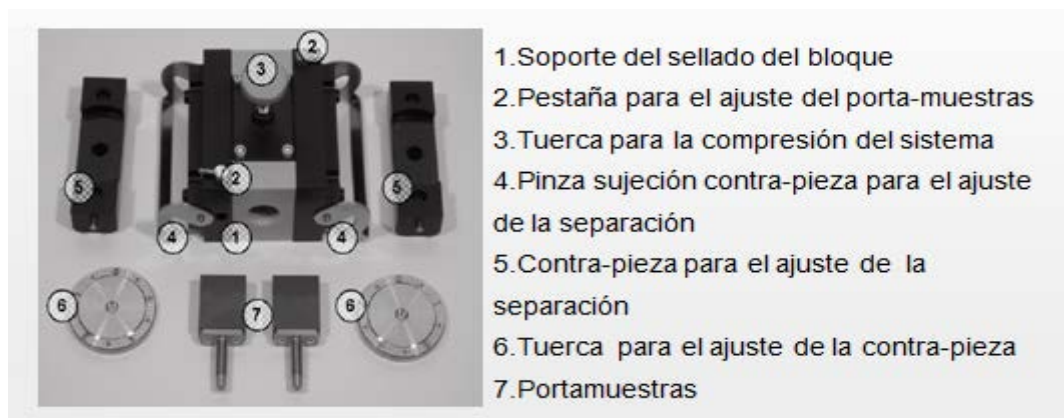


Fig.8.8. Celda porta-muestras para membranas planas.

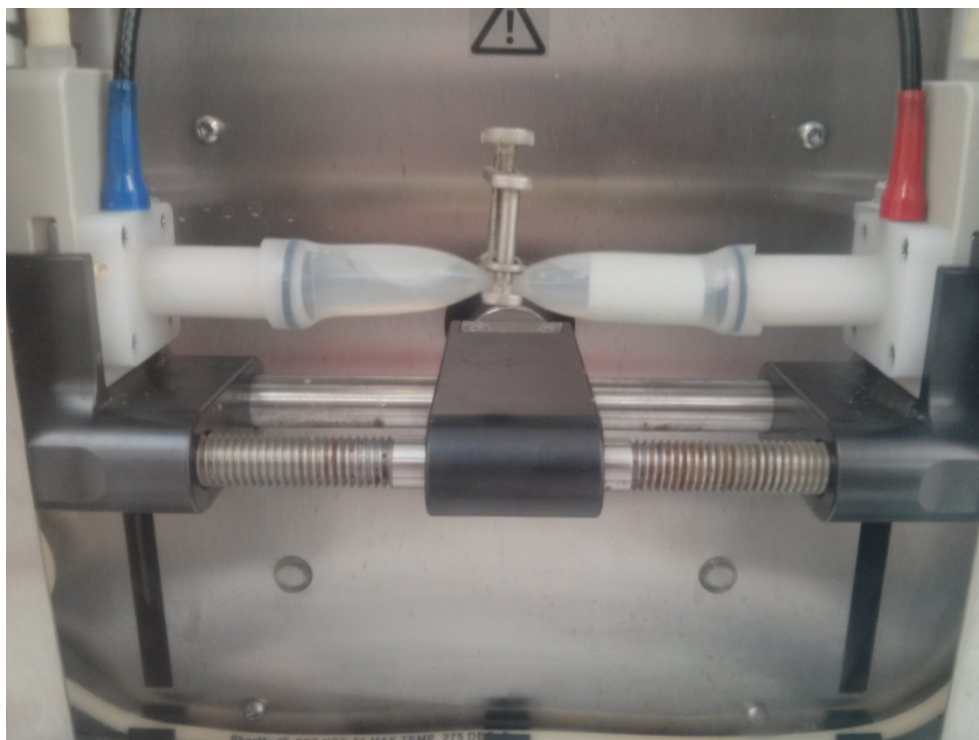


Fig.8.9. Porta-muestras para membranas tubulares.

Las membranas ensayadas fueron la AFC30, AFC40 y AFC80. Se optó por realizar las medidas de potencial a distintos pH con el fin de determinar el punto isoeléctrico de las membranas así como los valores de PZ a cada punto. En todos los barridos de pH realizados se comenzó de pH básicos a ácidos variando entre cada punto 0.5 unidades de pH. Para la variación de pH se utilizó ácido clorhídrico 0.1 M y en el caso de KCl y CaCl₂ se utilizaron gotas de hidróxido sódico 0.1 M para pasar la disolución del pH de disolución a un valor de 9.

En todas las membranas se realizó la medida de potencial zeta en el barrido de pH y concentraciones de sales que se muestran en la Tabla 8.4.

Tabla 8.4. Tipo de sales e intervalo de pH's utilizados en la determinación del potencial "z".

| Sal | Concentraciones | Rango de pH |
|---|---|---|
| Cloruro Potásico (KCl) | 10 ⁻³ M | Desde pH 9 a pH 2 |
| Cloruro Cálxico (CaCl ₂) | 10 ⁻³ M | Desde pH 9 a pH 2 |
| Cloruro de plomo (PbCl ₂) | 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 5.5x10 ⁻³ y 10 ⁻² M | Desde pH de disolucion (aprox 5,5) a pH 2 |
| Cromato Potásico (K ₂ CrO ₄) | 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 5.5x10 ⁻³ y 10 ⁻² M | Desde pH de disolucion (aprox 8) a pH 2 |

8.3.4. Composición de la capa activa: Análisis XPS.

8.3.4.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS

La técnica de XPS para el análisis químico fue introducida por primera vez por el físico sueco Kai Siegbahn, que recibió el premio nobel en 1981 por su trabajo Sieghban llamó a esta técnica ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) (Siegbahn, 1981).

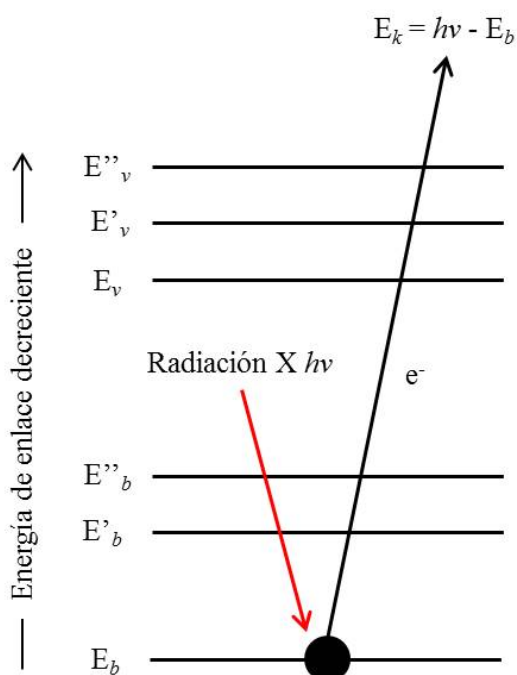


Fig. 8.10. Representación esquemática del proceso físico implicado en la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, es una técnica muy útil para la determinación de la composición atómica superficial de materiales. Además de dar información acerca de la composición atómica de la muestra, con esta técnica también es posible conocer la estructura y grado de oxidación de los compuestos examinados. En la Fig.8.10 se puede ver una representación esquemática del proceso que ocurre durante la irradiación de rayos X sobre una muestra, donde E_b , E'_b y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles energéticos de los electrones de las capas más externas o de valencia (Skoog et al., 2001).

El fundamento físico en el que se basa esta técnica es que cuando se irradia un haz de rayos X monocromáticos de energía $h\nu$ sobre una muestra, se produce la emisión de electrones con una energía cinética determinada, E_k , la cual puede relacionarse con la energía de enlace del electrón a través de la siguiente ecuación (efecto fotoeléctrico):

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (8.6)$$

donde w es la función trabajo del espectrómetro (Stöcker, 1996).

Cada elemento da lugar a un único espectro, de modo que los picos espectrales de una mezcla corresponden aproximadamente a la suma de los picos individuales de cada uno de los componentes. Cada pico se asocia a un tipo de átomo presente en la muestra analizada y, normalmente, se refiere al átomo y nivel energético de procedencia, indicando símbolo y tipo de nivel. La radiación penetra en la materia del orden de 1-10 μm , el recorrido libre medio de los fotoelectrones es muy pequeño, entre 0.4 y 4 nm antes de sufrir alguna colisión inelástica con los átomos del sólido (los fotoelectrones producidos de las capas más externas sufren colisiones inelásticas que provocan una pérdida de energía suficiente para que no puedan abandonar la superficie de la muestra), así los electrones que provienen de la muestra proceden únicamente de las capas atómicas más superficiales, de tal forma que la técnica proporciona información química de las primeras capas superficiales del sólido. Cuando se analizan muestras aislantes, la muestra se va cargando positivamente como consecuencia de la emisión de fotoelectrones durante la medida al no poder recuperar la neutralidad por una conexión a tierra. El resultado es que los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra y su energía cinética se reduce:

$$E_k = h\nu - E_b - w - C \quad (8.7)$$

donde C es el potencial de carga debido a este efecto. Los picos se desplazan hacia una energía de enlace mayor. Normalmente se requiere el uso de algún patrón interno para calibrar la energía de ligadura. El pico C1s ($E_b = 284,6$ eV), que aparece en todas las muestras por presencia de hidrocarburos adsorbidos del ambiente y sobre todo de la cámara de análisis del espectrómetro, es la referencia utilizada.

Los componentes de un espectrómetro de XPS son: (i) fuente de rayos X, (ii) dispositivo para contener la muestra, (iii) analizador multicanal, (iv) detector multicanal y (v) un procesador de la señal y un dispositivo de lectura.

Las fuentes de rayos X más empleadas son tubos de blancos de magnesio (Mg K α , 1253.6 eV) o aluminio (Al K α , 1486.3 eV) que actúan como filtros adecuados ya que estos elementos tienen unas anchuras de banda estrechas (0.8 a 0.9 eV). Los dispositivos que contienen la muestra a analizar deben estar fijos y lo más cerca posible de la fuente de rayos X. Además, el vacío que debe haber en el compartimento donde se analizan las muestras suele estar entre 10^{-7} y 10^{-10} Pa, para evitar así la contaminación de la superficie con oxígeno o agua que haya podido adsorber la muestra. Los analizadores de la mayoría de los equipos suelen ser semiesféricos, ya que facilitan que los electrones se muevan siguiendo una trayectoria curva. Los detectores multicanal más empleados consisten en tubos de vidrio que han sido dopados con plomo o vanadio. Al aplicar a estos materiales un potencial de varios kilovoltios se produce una cascada de 10^6 a 10^8 electrones por cada electrón incidente (Skoog et al., 2001).

El equipo utilizado para el análisis de muestras ha sido un espectrómetro *ESCAPROBE P* de *Omicrom* (Fig.8.11), equipado con un analizador de electrones semiesférico *EA-125*, con 7 canales (energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. El equipo posee una cámara de pretratamiento a atmósfera y temperatura controladas.



Fig. 8.11. Espectrómetro ESCAPROBE P de Omicrom

Para realizar el análisis de los soportes y catalizadores sintetizados, se prepararon previamente pastillas para proporcionar una superficie plana y homogénea y evitar así el arrastre del material en la etapa de desgasificación. El porta muestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde la muestra se desgasifica hasta alcanzar un vacío próximo a 10^{-4} Pa, y por último se transfiere a la cámara de análisis en donde la presión residual se mantiene por debajo de 10^{-9} Pa. Los análisis, tanto de los soportes como de los catalizadores fueron, realizados con radiación procedente de una fuente con ánodo de magnesio. Para el registro de los espectros, se utilizó un paso de energía de 20 eV, y se acumularon espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos. El equipo está dotado con una toma de tierra que libera la acumulación de cargas positivas durante la adquisición de los espectros de las muestras conductoras. Para muestras aislantes el equipo cuenta con un cañón de electrones que hace de neutralizador.

Como ha sido dicho con anterioridad, usando esta técnica es posible realizar un análisis semicuantitativo de la superficie de un sólido, a partir de las áreas de los picos resultantes, e identificar los estados químicos a partir de las posiciones exactas, separaciones y perfiles espectrales. Para ello, se integraron las áreas de los picos fotoeléctricos después de suavizar el espectro cuando fue necesario, sustraer la línea base (sustracción del tipo Shirley y no lineal), y de ajustarlos con una mezcla de funciones Gaussianas-Lorentzianas. Como patrón de referencia de los desplazamientos de los picos por el efecto de carga se usó el pico correspondiente a C1s ($E_b = 284.6$ eV). El programa empleado para realizar los análisis fue el CASA XPS.

La determinación semicuantitativa de los elementos en superficie se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{M_a}{M_b} = \frac{(I_a/Fs_a)}{(I_b/Fs_b)} \quad (8.8)$$

donde I_i es el área del pico fotoeléctrico del elemento i y Fs_i es el factor de sensibilidad de ese pico, que depende de varios factores del elemento, como radio iónico y orbital de salida del electrón, así como de una serie de factores del instrumento, como su geometría y flujo de rayos X. Se tomaron los factores de sensibilidad de 1, 2.85 y 1.77 para las transiciones C1s, O1s y N1s respectivamente, en el análisis de los espectros de los soportes y catalizadores sintetizados.

8.3.2. Parámetros estructurales: Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica, que fue inventado en 1986 (Binning et al., 1986) facilita la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En este instrumento, un estilete con un elemento en voladizo, flexible y sensible a la fuerza, barre la superficie de la muestra de acuerdo con un patrón. La fuerza que actúa entre el voladizo y la superficie de la muestra causa diminutas desviaciones en aquel, que se detectan mediante un sistema óptico. El movimiento de la punta, o a veces de la muestra, se logra mediante un tubo piezoeléctrico. Durante un barrido se mantiene constante la fuerza sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia abajo de la misma, que entonces proporciona la información topográfica.

En la Fig. 8.12, se muestra un esquema representativo de un microscopio de fuerza atómica (Skoog et al. 2008).

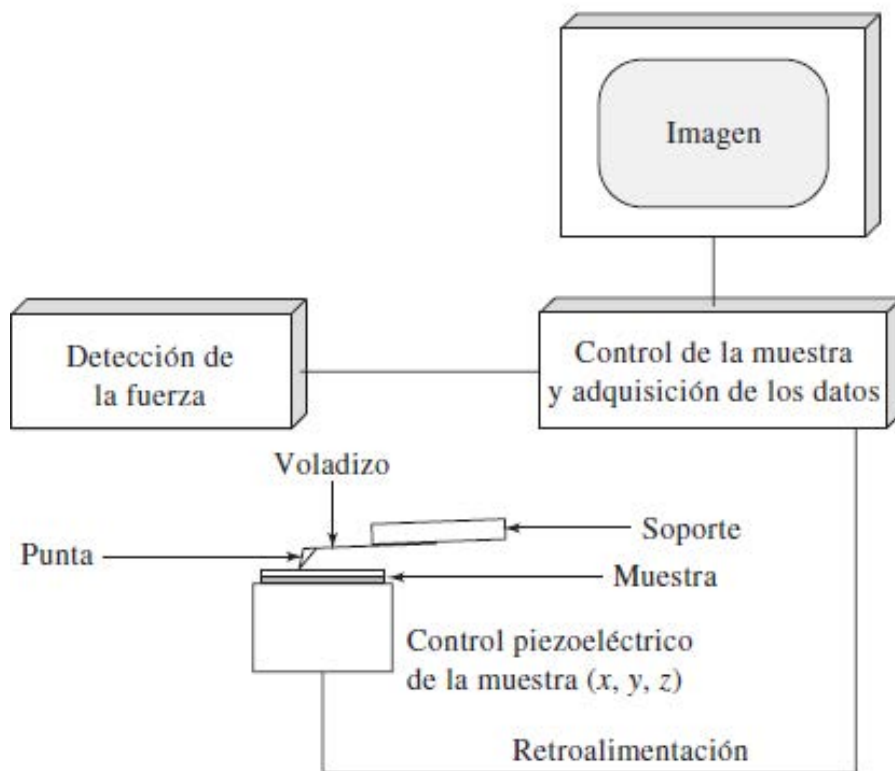


Fig. 8.12. Esquema representativo de un microscopio AFM.

Las Fig. 8.13 y 8.14 muestran de forma esquemática el método que comúnmente se utiliza para detectar la desviación del elemento en voladizo que sujeta la punta. Un rayo láser es reflejado por dicho elemento hacia un fotodiodo que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces la fuerza que se aplica en la punta de tal manera que esta permanezca constante. Se pueden llegar a detectar deflexiones de 0.1 nm o menos cuando la punta barre la superficie de la muestra. El sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra en las direcciones x, y y z bajo la punta (Skoog ert al. 2008). La Fig. 8.15 muestra un ejemplo de punta de AFM.

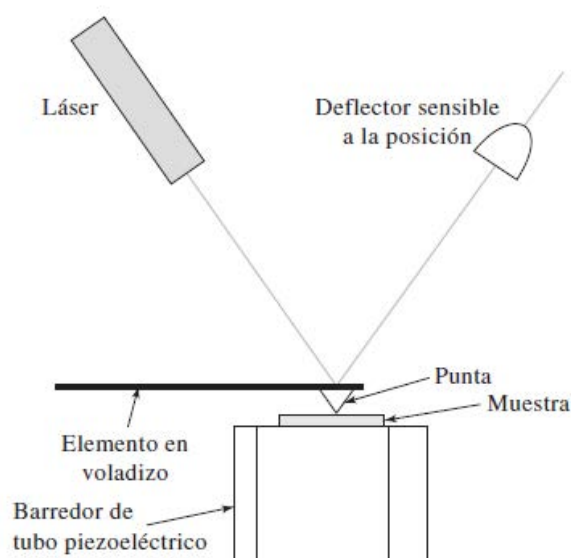


Fig. 8.13. Vista lateral de un detector óptico de la deflexión del haz

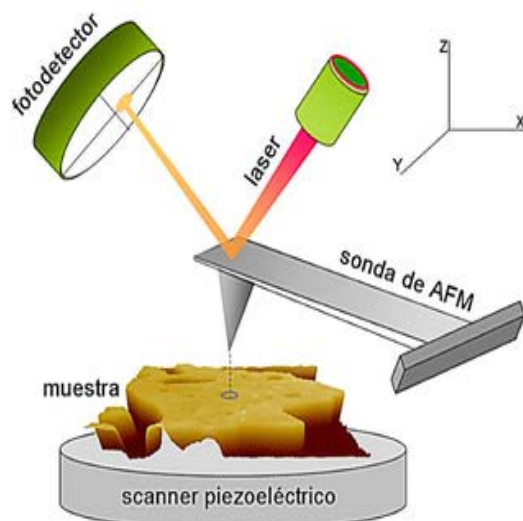


Fig. 8.14. Esquema de un scanner piezoeléctrico, con la sonda de AFM , el emisor laser y el fotodetector. <http://www.pardell.es/microscopia--atomica--afm-.html>.

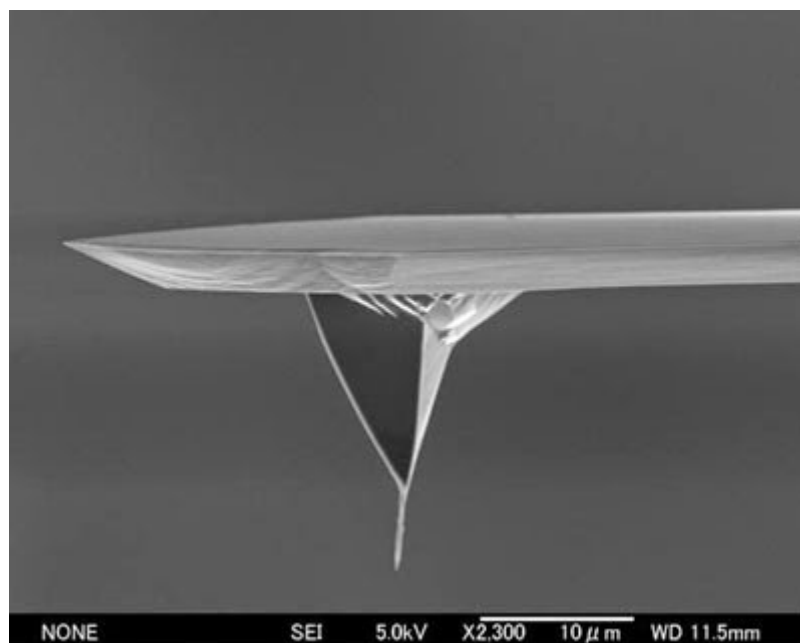


Fig. 8.15. Ejemplo de punta de AFM. <http://senananojean.blogspot.com.es/>

Con la Microscopía de Fuerza Atómica, AFM, podemos estudiar la topografía de la superficie de las membranas limpias, así como de las sucias. La Microscopía de Fuerza Atómica se ha realizado con un microscopio de exploración Nanoscope Multimode IIIa de Digital Instruments (Veeco Metrology Inc., Santa Bárbara, CA). Se han utilizado dos escáneres: el escáner J con un rango de exploración lateral máximo (x, y) de 115 μm y un rango máximo vertical (z) de 5,5 μm para las imágenes más grandes; Y el escáner E para las áreas más pequeñas analizadas (rangos horizontales y verticales de 10 μm y 2,5 μm respectivamente).

En el modo de operación de contacto intermitente, la punta y el soporte en voladizo se hacen oscilar cerca de su frecuencia de resonancia. En este caso, no es la deformación en voladizo la que se mide (como en las técnicas convencionales de AFM: métodos de contacto y sin contacto), sino el cuadrado medio de la amplitud de oscilación del voladizo una vez que se ha excitado en resonancia con un Conductor piezo-eléctrico. El desfase que aparece en la resonancia puede ser detectado para dar las llamadas imágenes de contraste de fase, donde los dominios con diferentes propiedades viscoelásticas pueden ser fácilmente detectados. En cualquier caso, el modo repiqueteo (amplitu modulada-tapping) es una técnica especialmente útil porque limita la posibilidad de dañar tanto la punta como la muestra debido a su contacto porque es sólo intermitente.

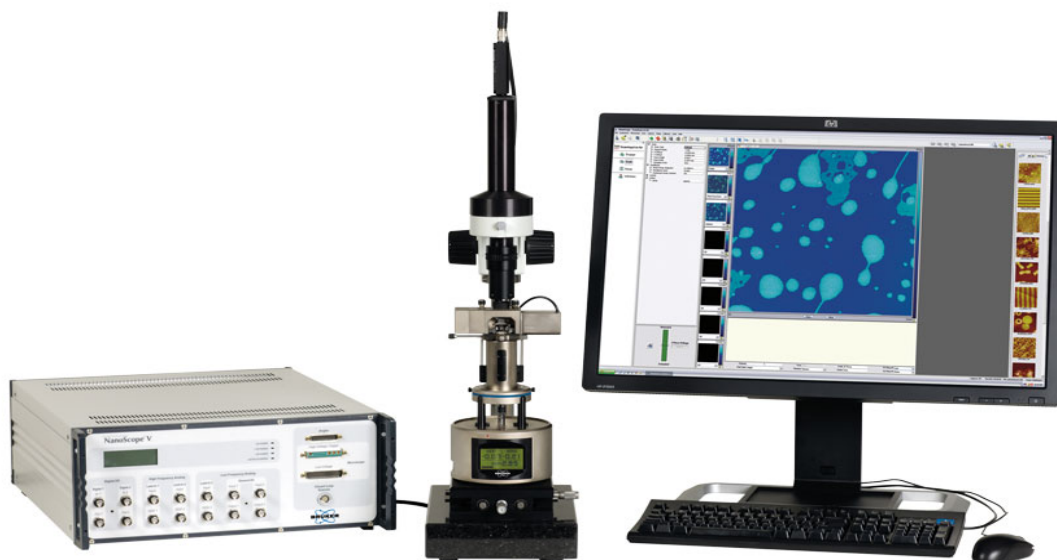
En ambas técnicas (tapping y modo de contacto), las mediciones se han realizado en condiciones de atmósfera abierta y en modo repulsivo. Además, la punta entra siempre en la capa de condensación (contaminación, humedad, etc.) porque la resistencia requerida se ajusta adecuadamente para superar las fuerzas capilares que aparecen en dicha capa. El estado de la punta se ha probado antes y después de cada tipo de experimento, y no se han detectado variaciones significativas. La prueba se ha realizado midiendo muestras de calibración estándar.

El modo de “tapping”(repiqueteo o de amplitu modulada) proporciona imágenes de mejor calidad que el modo sin contacto, pero también está libre de los artefactos típicos obtenidos con el método de contacto convencional. Sin embargo, para las imágenes más pequeñas, utilizadas para determinar la distribución del tamaño de poro, se ha utilizado el modo de operación de contacto con un retroceso muy bajo para medir las alturas mediante la deflexión en voladizo en lugar del movimiento vertical del escáner que soporta la muestra. Este método permite un aumento en la velocidad de exploración (sin daños en la punta y / o superficie) que reduce el ruido y mejora la resolución real para alcanzar incluso el rango atómico. Este procedimiento sólo se puede utilizar para superficies relativamente planas. Para las zonas de exploración más grandes, debido a la alta rugosidad, el sistema de retroalimentación debe actuar para evitar el colapso de la punta de la superficie y, por consiguiente, el modo de derivación debería ser preferible debido a las fuerzas de fricción que disminuirían drásticamente la resolución en el modo de contacto.

El modo “tapping” se ha realizado utilizando las sondas OlympusTM OMCL-AC160TS-W con una constante de muelle de 40 N / m. La frecuencia de accionamiento se determinó mediante un ajuste automático de alrededor de 350 kHz a una amplitud objetivo de 2V. Las velocidades de la punta se ajustaron de acuerdo con la rugosidad de la muestra y el tamaño de la imagen. El radio de curvatura de esta punta es inferior a 10 nm. Para la operación en modo de contacto se han utilizado puntas de silicona Nanosensor[®] del tipo CONTR # 19809. Su constante de fuerza es 0,12 N / m con un radio de curvatura inferior a 10 nm. En ambos casos se ha probado el estado de la punta antes y después de

cada experimento y no se han detectado variaciones significativas. El ensayo se ha realizado midiendo las muestras de calibración estándar recomendadas.

En la Fig. 8.15 se muestra un equipamiento típico de AFM (Veeco)



<http://nanoscience.asrc.cuny.edu/tool/bruker-multimode-8-afm/http://ir.veeco.com>



<http://mmrc.caltech.edu/AFM%20MultiMode/MM%20AFM.html>

Fig. 8.15. Equipamiento típico de AFM (Veeco)

Se han adquirido imágenes de los modos tapping (imágenes topográficas y de contraste de fase) para cada muestra y se concentran en áreas distribuidas aleatoriamente sobre ellas. Todas las imágenes se han adquirido con 512 puntos por línea de exploración y con 512 líneas. Las imágenes se han analizado utilizando el comando Spectrum 2D, función que transforma imágenes mediante la aplicación de una transformada de Fourier rápida 2D (FFT), para pasar o eliminar frecuencias específicas de las imágenes. Esta modificación es necesaria para eliminar el ruido eléctrico y algunas otras vibraciones parasitarias (que afectan especialmente a las imágenes de alta resolución). La adquisición y el tratamiento de la imagen se ha realizado con Nanoscope Software, versión 5.12 rev. B.

Las distribuciones de tamaño de los poros se han obtenido mediante análisis de imágenes por ordenador (CIA) a partir de las mismas imágenes. El análisis de imagen se llevó a cabo mediante el software Jandel® ScanPro (versión 3.00.0030), con el fin de estudiar la distribución del tamaño de los poros. Cada fotografía se digitalizó con una resolución de 1024 x 768 píxeles, asignando a cada uno un nivel de gris que varía de 0 (negro) a 255 (blanco). A continuación, se aplicó una ecualización de campo claro a cada campo de imagen para eliminar los cambios de parásitos en los niveles de grises debido a la flexión desigual. Una vez eliminados los efectos de flexión, se extendió el espectro gris de imagen para conseguir el máximo contraste y definición. A continuación, las imágenes fueron redefinidas de acuerdo con un nivel de umbral de gris asignado en el que cada píxel se asignó a 1 y el resto a 0. La imagen binaria resultante se mejoró raspando píxeles aislados, de tal manera que todos los restantes 1 en la matriz fueron Se supone que pertenece a un poro. Finalmente, los bordes de los poros se suavizaron con el fin de reducir la influencia del tamaño finito de los píxeles y la baja definición. Por supuesto, una selección correcta del umbral de nivel de gris es fundamental para identificar correctamente y con precisión los poros. Habitualmente se analiza el espectro gris y el umbral se centra en el valle pico a pico de las distribuciones casi bimodales obtenidas. Desafortunadamente, a veces los espectros son tan planos que esta técnica es sólo de relativa ayuda para hacer una selección de umbral correcta. En cualquier caso, la inspección a simple vista facilita el proceso de selección de varios candidatos de umbral razonable

cuyos resultados se promedian. Como ejemplo se muestran algunos de los resultados de la AFM de la membrana AFC30. En la Fig.8.16(a) se muestra una imagen topográfica de la superficie y en la Fig. 8.16(b) la distribución del tamaño de poro para dicha membrana.

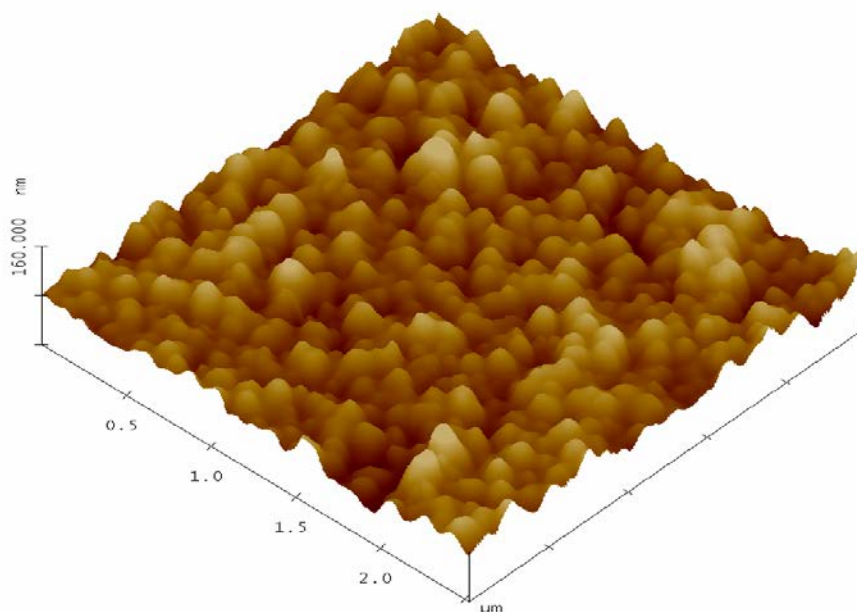


Fig. 8.16(a). Imagen 3D, que muestra la topografía de la superficie de la membrana AFC30.

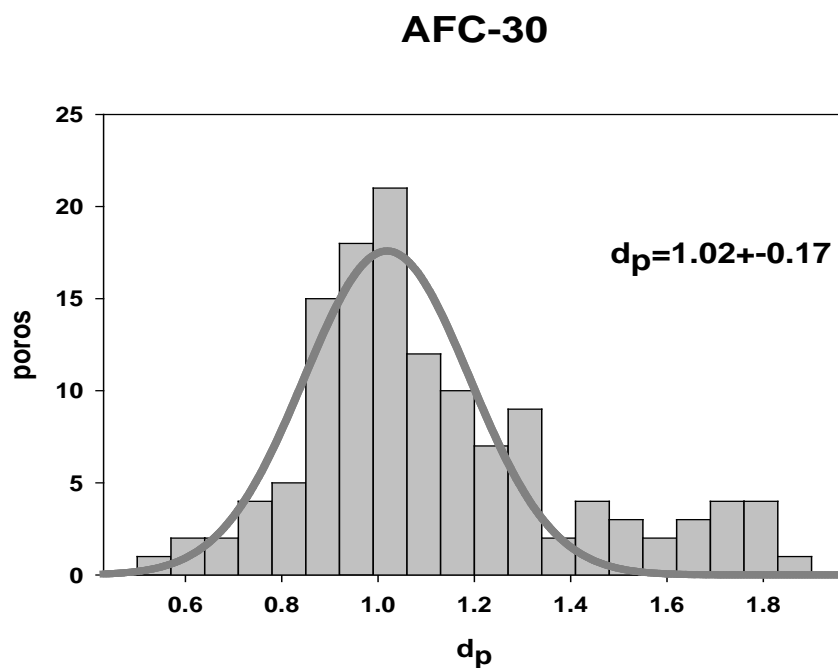


Fig. 8.16(b).Distribución del tamaño de poro de la membrana AFC30.

8.4. Diseño de Experimentos

En la presente Tesis Doctoral se utilizó la herramienta MINITAB 15 de diseño factorial, para obtener las gráficas de contorno, los efectos de las variables de operación, así como la superficie respuesta tridimensional de los efectos de las variables sobre el flujo de permeado (J_v) y el rechazo ($R, \%$). Asimismo también se obtuvieron las ecuaciones de diseño que relacionan los anteriores parámetros (J_v y R) con las variables de operación, presión (P), concentración (c) y caudal de operación (Q_c). Esto permite estimar dichos parámetros en cualquier intervalo de valores.

Dentro de las opciones del paquete estadístico, se eligió el modelo de diseño *Box-Behnken*, cuyos detalles de funcionamiento se explican en el Capítulo 7.

8.5. Métodos analíticos y Toma de muestra

Para la medición de pH y conductividad se usó un medidor digital multiparamétrico modelo HQ40D con sondas para pH (PHC 101) y conductividad (CDC401) *IntelliCAL Hach Compay* (Loveland, USA). La precisión del medidor es de $\pm 0,002$ para el pH y $\pm 0,5 \%$ para la conductividad. La concentración de los electrolitos en disolución simple (NaCl , CaCl_2 y Na_2SO_4) de las muestras de tanque y permeado, utilizados en los ensayos de caracterización de las membranas, se determinó mediante medidas de la conductividad de dichas disoluciones, siendo estas refrendadas mediante medidas puntuales por ICP-OES.

El Cr (VI) fue analizado utilizando el método espectrofotométrico de la 1,5-diphenylcarbazide. Para las muestras de los permeados de muy baja concentración, también se aplicó la cromatografía iónica (**Ion Chromatography** (IC), así como el método del ICP (inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) para mejorar el límite de detección. Se siguieron las recomendaciones recogidas en APHA, AWWA, WEF (2005); U.S.EPA, (Edgell et al, 1991) y (Laurie McNeill et al, 2012).

El Pb (II) fue analizado utilizando el método del ICP (inductively coupled plasma). Se siguieron las recomendaciones recogidas en APHA, AWWA, WEF (2005); U.S.EPA (2003).

Para las determinaciones analíticas de Cr(VI) y Pb(II) se contó con la colaboración de Laboratorios externos acreditados especialistas en trazas.

CAPITULO IX-I

Caracterización de las membranas

AFC80, AFA40 y AFC30

CAPÍTULO IX-I

Resultados y Discusión

9.1 Caracterización de las membranas AFC80, AFC40, AFC30

La caracterización macroscópica tiene por objeto conocer los parámetros que definen el comportamiento de las membranas, que son la permeabilidad (el flujo de permeado (J_P , L/m².h), la selectividad [rechazo R(%)] y la constante de permeabilidad para el agua destilada (A_W , L/m²h.bar). Las representación gráfica de las curvas R/ J_P , así como el estudio del comportamiento salino implicado en los procesos de transporte con disoluciones salinas (van der Horst et al 1995), permiten tener una perspectiva de las futuras aplicaciones industriales de las membranas de Nanofiltración (NF).

La caracterización de las membranas de nanofiltración (NF) a nivel de aplicación en la planta piloto industrial, se hará en base a los siguientes parámetros: permeabilidad para el agua destilada A_W , flujo de permeado (J_W) y rechazo R (%):{ $[(1-(C_P/C_F)]*100$ }, donde C_P es la concentración de un determinado componente en el permeado y C_F su concentración en la corriente de alimentación. Con la finalidad de optimizar el proceso de nanofiltración, el flujo de permeado y rechazo son obtenidos en diferentes condiciones de temperatura (T), presión (P), pH y caudal de alimentación (Qf). Este planteamiento permitirá diseñar futuras aplicaciones de las referidas membranas (Alkhatim et al., 1998).

9.1.1. Productividad (Permeabilidad)

9.1.1.1 Membrana AF80^{PCI}

Estado inicial de las membranas

Antes de la realización de cualquier experimento, es conveniente conocer el estado de las membranas. Para ello se obtiene el flujo de permeado frente a la presión, en un ciclo ascendente y descendente. Si el espacio comprendido entre las dos curvas es significativo (presencia de histéresis), indicaría la presencia de ensuciamiento de las membranas, lo que obligaría a iniciar un ciclo de limpieza. Si por el contrario, las dos curvas se superponen, indicaría que las membranas están limpias. La Fig. 9.1, indica es correcto estado de las membranas.

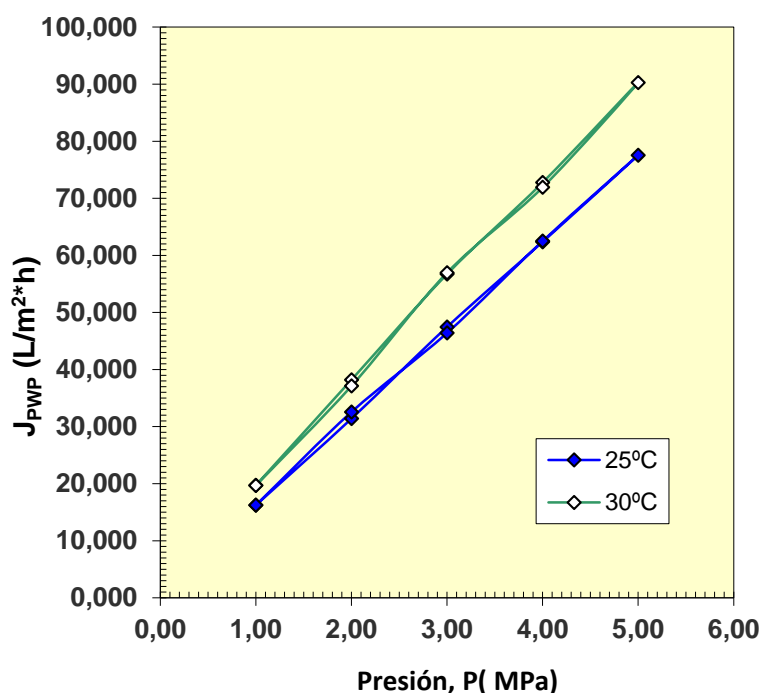


Fig.9.1. Test del estado inicial de las membranas. Ciclo ascendente y descendente. Membrana AFC80. Caudal de alimentación $Q_c = 1000 \text{ L/h}$; $v = 2,180 \text{ m/s}$; $T^a = 25 \text{ y } 30^\circ\text{C}$.

Evolución del flujo de permeado con el tiempo

El presente ensayo se hace después de conocer el estado de las membranas y antes del inicio de las diferentes experiencias. Tiene por objeto ver la estabilidad de la respuesta del flujo de permeado frente al tiempo. Con ella se puede evaluar el tiempo que necesita la membrana en estabilizarse, en unas determinadas condiciones de temperatura, presión y velocidad de circulación. Esta información también es relevante para determinar el tiempo mínimo que debemos utilizar para hacer la toma de muestra entre dos experiencias consecutivas, cuando se cambian las condiciones de operación en una determinada experiencia.

Los resultados se muestran en la Fig.9.2. y vemos como el flujo de permeado disminuye ligeramente al comienzo, estabilizándose al cabo de unos 10 minutos. Por lo tanto, este es el tiempo de espera mínimo entre dos experiencias consecutivas.

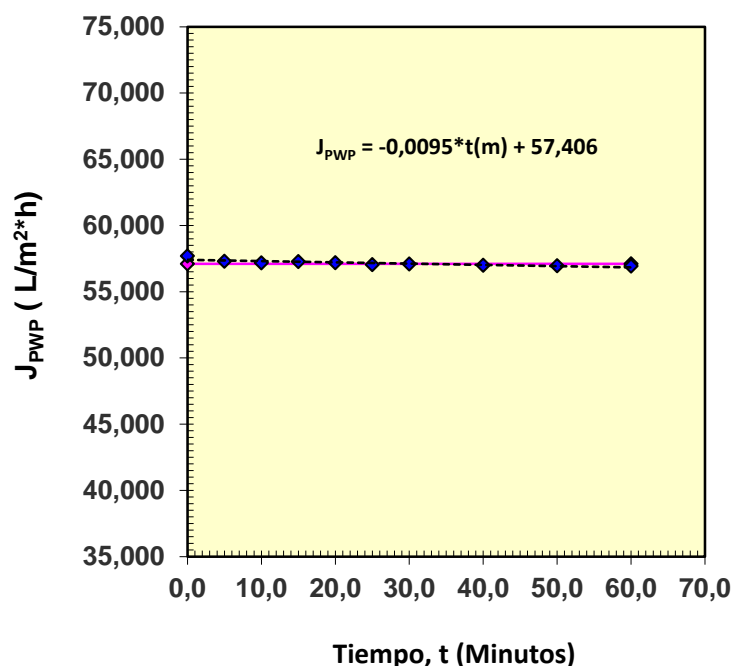


Fig. 9.2. Evolución del flujo de permeado J_{PWP} frente al tiempo de operación. Membrana AFC 80. $T^a=25^{\circ}C$; $Q_C=1000L/h$; $v=2,180$ m/s.

Test de permeabilidad para el agua destilada (AD-PWP)

El test de permeabilidad para el agua destilada (AD-Pure Water Permeability), se realiza utilizando como alimentación del sistema agua destilada y con él se estudia la evolución del flujo de permeado J_{PWP} frente a la presión, en diferentes condiciones experimentales, de temperatura y velocidad de circulación.

De acuerdo con la geometría cilíndrica de la membrana, los caudales de circulación (Q_C) por el interior de la membrana, de 1600 L/h; 1000 L/h y 400 L/h, se corresponden con una velocidad lineal sobre la superficie de la membrana de 3,489 m/s; 2,180 m/s y 0,872 m/s, respectivamente.

La evolución del flujo de permeado frente a la presión a diferentes temperaturas para la membrana AFC80, se muestran en la Fig. 9.3.

Se observa una variación lineal, de J_{PWP} vs. P , que está de acuerdo con la ecuación del flujo [1]:

$$J_P = A (\Delta P - \Delta \pi) \tag{1}$$

donde ΔP representa la diferencia de presión transmembranar y $\Delta \pi$ la diferencia de presión osmótica a ambos lados de la membrana.

Para el agua destilada $\Delta \pi = 0$.

La pendiente de dichas líneas a cada temperatura, representa por definición la constante de permeabilidad para el agua destilada A_w en dichas condiciones experimentales, que es una característica específica de cada membrana.

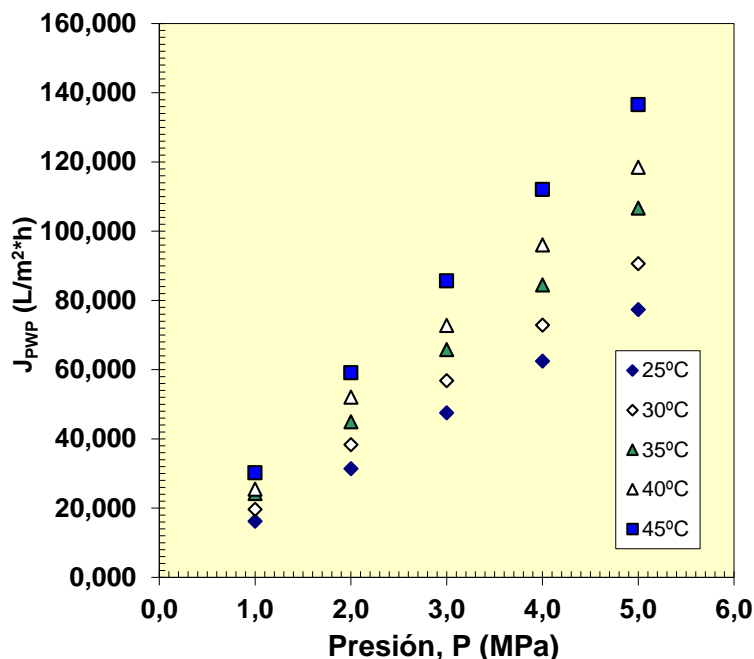


Fig. 9.3. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente a la presión P a diferentes temperaturas. Membrana AFC80. T^a (25-45 °C); $Q_c= 1000L/h$; $v= 2,180$ m/s.

También se observa un aumento significativo del flujo de permeado con el incremento de la temperatura a igualdad de presión de operación, esto se debe a la disminución de la viscosidad del agua, por lo que la productividad de la membrana se incrementará.

Los efectos del incremento de la velocidad de circulación sobre el flujo de permeado se muestran en las Fig. 9.4; 9.5 y 9.6. También se observa una relación lineal de P_{PWP} vs. P , a cada velocidad de circulación y el flujo de permeado aumenta ligeramente a medida que la velocidad se incrementa. Este fenómeno se

explica por el aumento de la turbulencia en el interior de la membrana, lo que facilita el transporte convectivo del agua a su través.

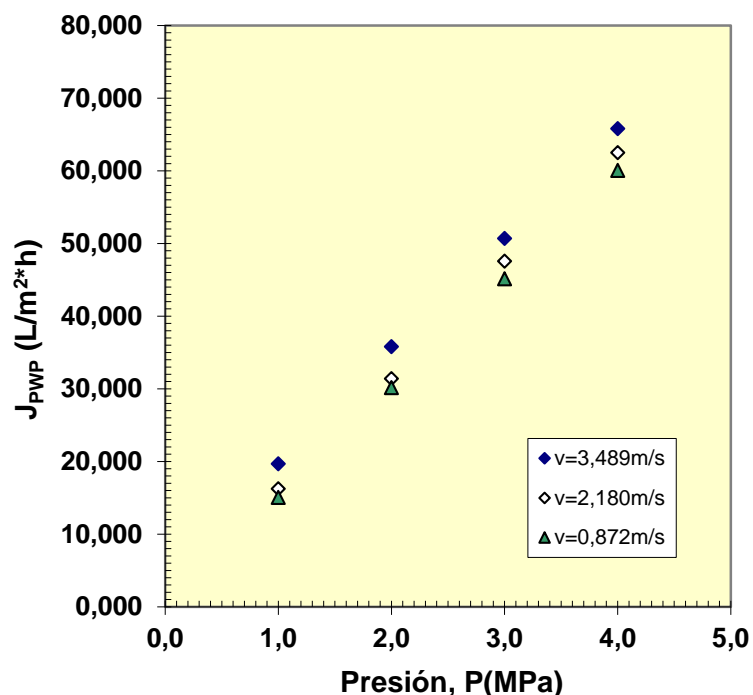


Fig.9.4. Evolución del flujo de permeado J_{PWP} frente a la presión P a diferentes velocidades de circulación. Membrana AFC80. $T^a=25^{\circ}C$.

Como puede observarse en la Fig. 9.5, el flujo de permeado aumenta ligeramente con la velocidad de circulación del fluido sobre la superficie de la membrana y es muy dependiente de la presión de trabajo.

Idénticos resultados se obtienen al relacionarlo con el Reynolds, que aun siendo el régimen turbulento, el flujo de permeado se incrementa siempre al aumentar aquel, ya que se favorece el transporte convectivo del agua a través de la membrana (Fig. 9.6).

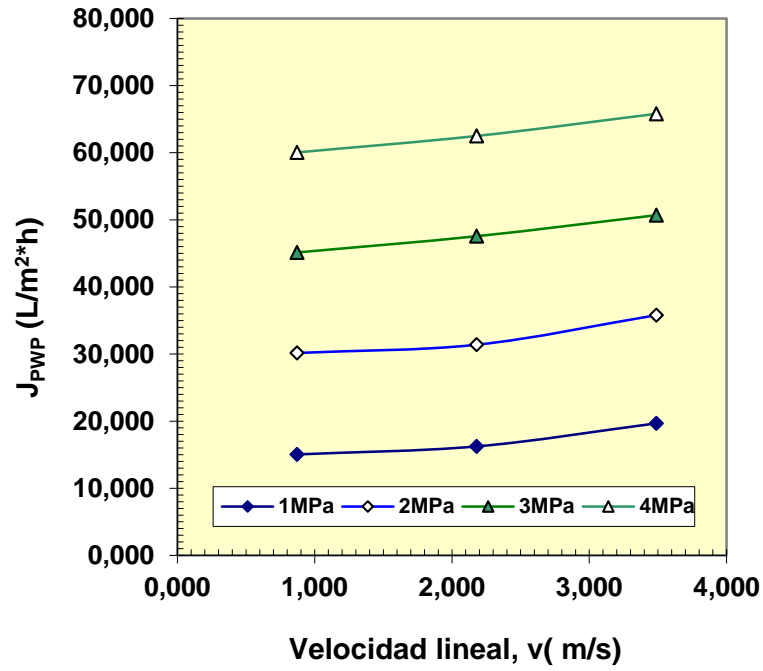


Fig. 9.5. Evolución del flujo de permeado J_{PWP} frente a la velocidad de circulación, a diferentes presiones. Membrana AFC80. $T^a=25^{\circ}C$.

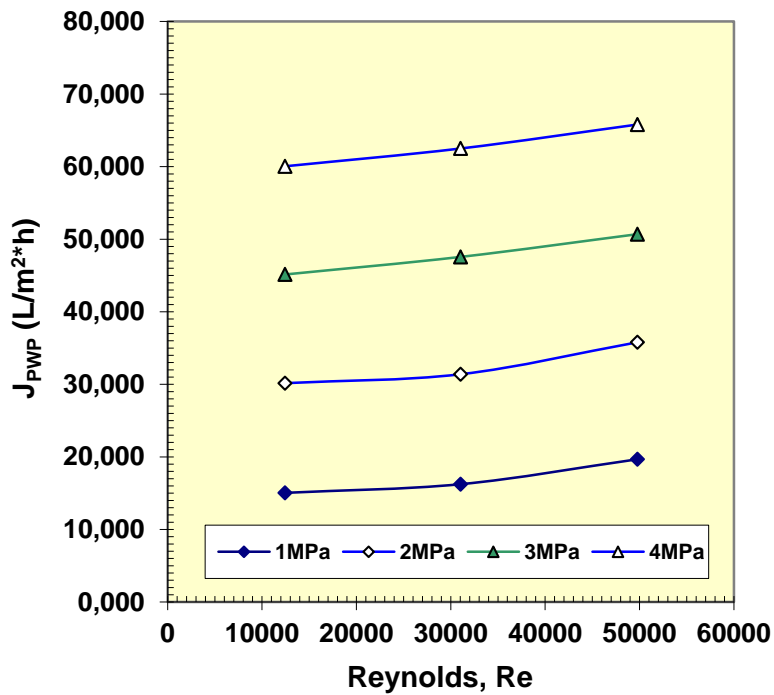


Fig. 9.6. Evolución del flujo de permeado J_{PWP} frente al Reynolds a diferentes presiones. Membrana AFC80. $T^a=25^{\circ}C$.

Constante de permeabilidad para el agua destilada A_w

A continuación vamos a ver su evolución con la temperatura y la velocidad de circulación.

La constante de permeabilidad para el agua destilada (A_w), es un parámetro característico de las membranas y tiene unidades $L/m^2 \cdot h \cdot MPa$. Su significado es la pendiente de la representación de J_{PWP} frente a la presión, a cada temperatura de trabajo (Fig. 9.3), o bien J_{PWP} vs. presión, a cada velocidad de circulación (Fig.9.4). Su evolución con la temperatura puede verse en la Fig.9.7. Según los datos obtenidos para la membrana AFC 80 tiene una variación de $0,61 L/m^2 \cdot h \cdot MPa \cdot ^\circ C$

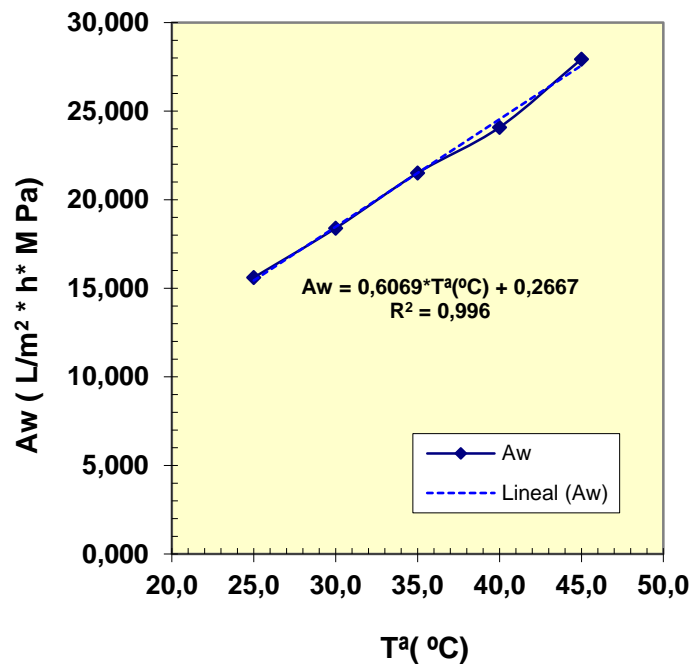


Fig. 9.7. Evolución de la constante de permeabilidad A_w frente a la temperatura. Membrana AFC 80. $Q_c=1000L/h$; $v= 2,180 m/s$

La variación de la constante de permeabilidad con la temperatura, sigue una tendencia creciente y lineal. Al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad de agua, lo que origina un aumento del flujo de permeado a cada presión de trabajo.

Por lo que respecta a su variación con la velocidad de circulación, la tendencia es similar. Al aumentar la velocidad de circulación se incrementa el régimen turbulento, lo que provoca también un aumento del flujo de permeado, como puede verse en la Fig.9.8., obteniéndose un valor para A_w de 0,71 $L/m^2 \cdot h \cdot MPa \cdot m \cdot s^{-1}$.

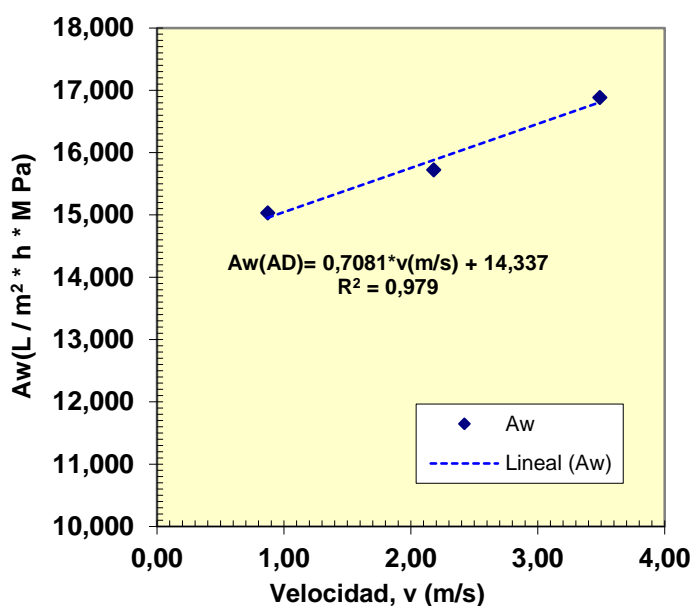


Fig. 9.8. Evolución de la constante de permeabilidad A_w frente a la velocidad de circulación. Membrana AFC 80. $T^a=25^{\circ}C$.

9.1.1.2 Membrana AF40^{PCI}

A continuación se muestran los resultados para la membrana **AF40^{PCI}** con la misma secuencia de experiencias. Las tendencias en los resultados obtenidos, son similares a los encontrados para la membrana AFC80.

Estado inicial de las membranas

Las curvas J_{PWP} vs. P no presentan histéresis, lo indica que las membranas están limpias (Fig. 9.9).

Estabilidad con el tiempo

La evolución del flujo de permeado con el tiempo de operación en la membrana AFC40, se representa en la Fig. 9.10.

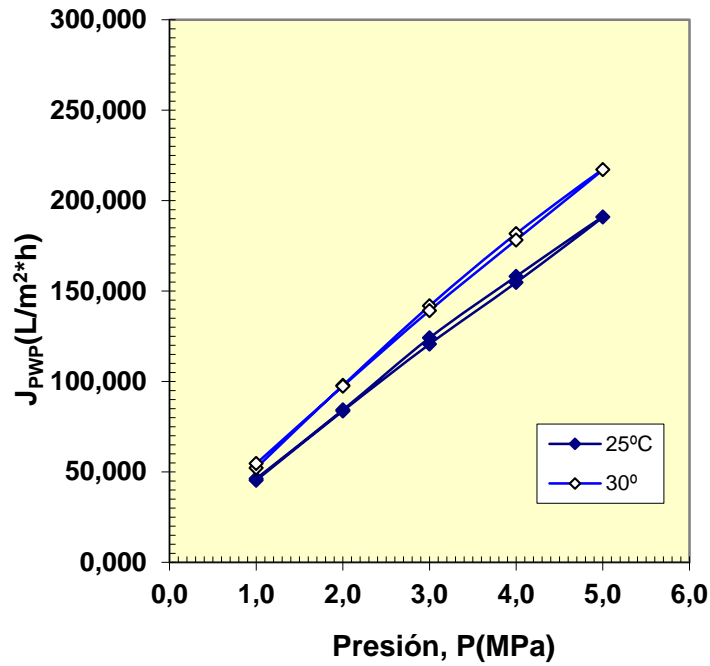


Fig.9.9. Test del estado inicial de las membranas. Ciclo ascendente y descendente. Membrana AFC40. Caudal de alimentación $Q_c= 1000\text{L/h}$; $v=2,180\text{ m/s}$; $T^a = 25\text{ y }30^\circ\text{C}$.

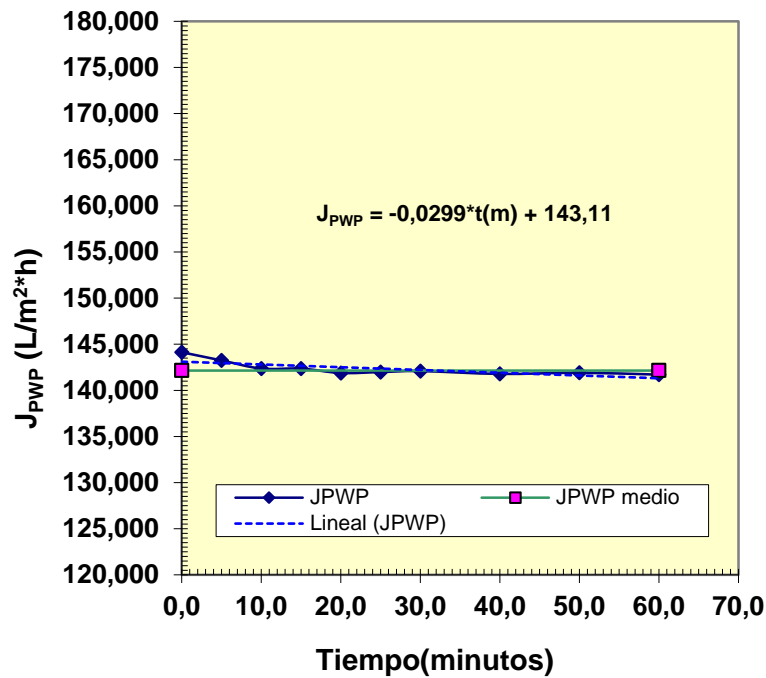


Fig. 9.10. Evolución del flujo de permeado J_{PWP} frente al tiempo de operación. Membrana AFC 40. $T^a=25^\circ\text{C}$; $Q_c=1000\text{L/h}$; $v=2,180\text{ m/s}$.

Los resultados muestran un descenso del flujo de permeado durante los diez primeros minutos, estabilizándose posteriormente, como ocurría en la membrana AFC80.

Test de permeabilidad para el agua destilada (AD-PWP)

La evolución del flujo de permeado frente a la temperatura para la membrana AFC 40, se recoge en la Fig.9.11. Los efectos del incremento de la velocidad de circulación sobre el flujo de permeado se muestran en las Figs. 9.12; 9.13 y 9.14. La explicación de los resultados obtenidos son similares a los ya comentados anteriormente para la membrana AFC80.

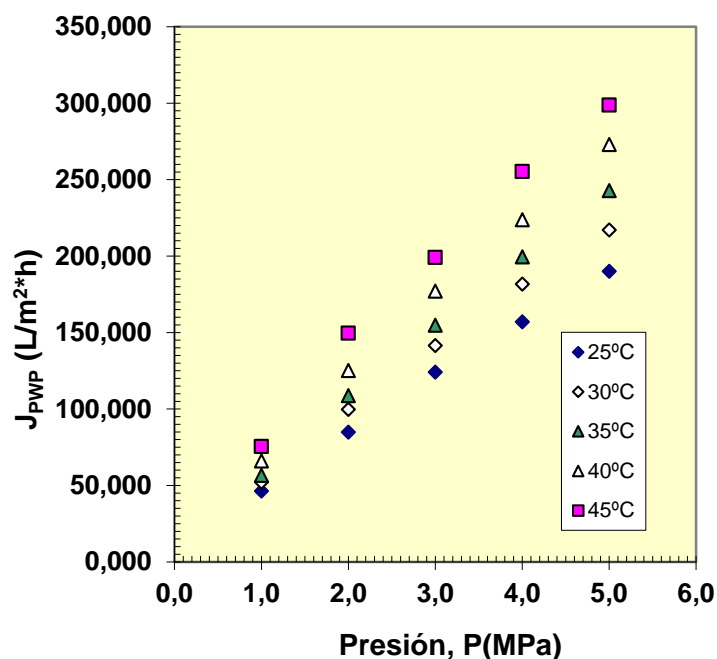


Fig. 9.11. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente a la presión P a diferentes temperaturas. Membrana AFC40. T^a (25-45 °C); $Q_c= 1000L/h$; $v= 2,180 m/s$.

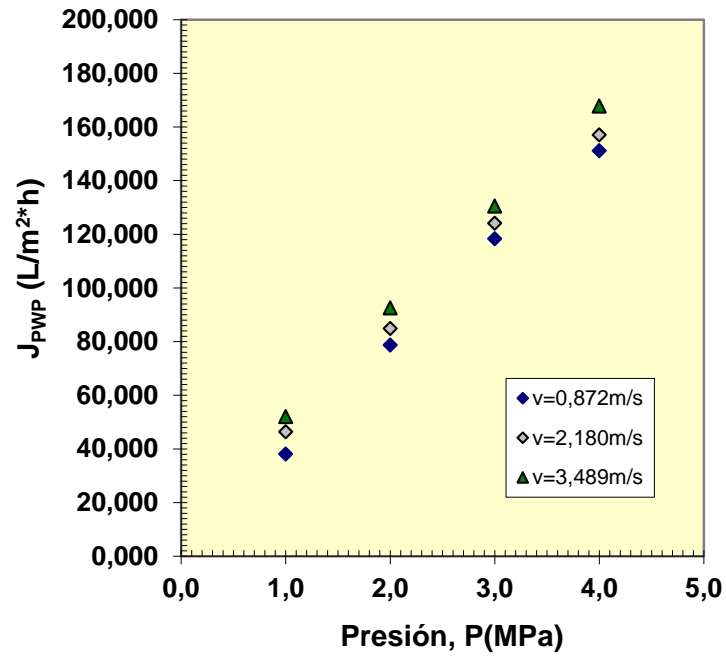


Fig. 9.12. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente a la presión P a diferentes velocidades de circulación. Membrana AFC40. $T^a=25^\circ\text{C}$.

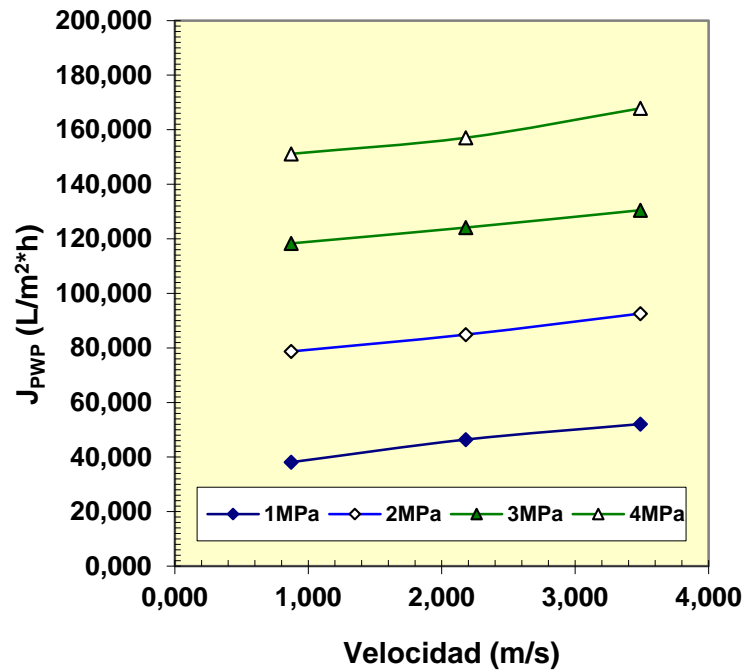


Fig. 9.13. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente a velocidad de circulación a diferentes presiones de operación. Membrana AFC40. $T^a=25^\circ\text{C}$.

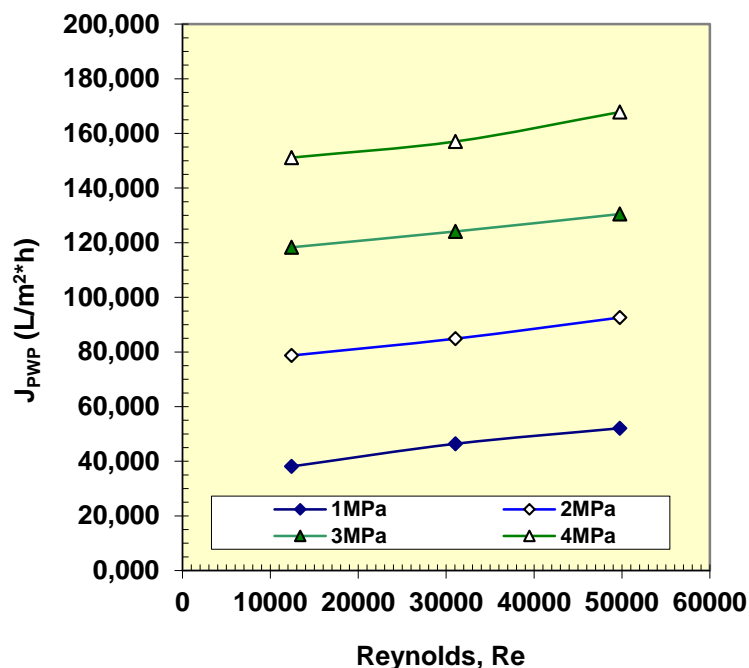


Fig. 9.14. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente al Reynolds a diferentes presiones de operación. Membrana AFC40. $T^a=25^{\circ}C$.

Constante de permeabilidad (A_w)

La constante de permeabilidad para el agua destilada (A_w), es un parámetro característico de las membranas y tiene unidades L/m²*h*MPa. Para la membrana AFC 40, su evolución con la temperatura puede verse en la (Fig. 9.15) y con la velocidad de circulación en la Fig. 9.16.

Los resultados obtenidos sigue la misma tendencia que los encontrados en la membrana AFC80, pero sus valores son más elevados. Esto puede ser una consecuencia del mayor tamaño de poro de la membrana AFC40.

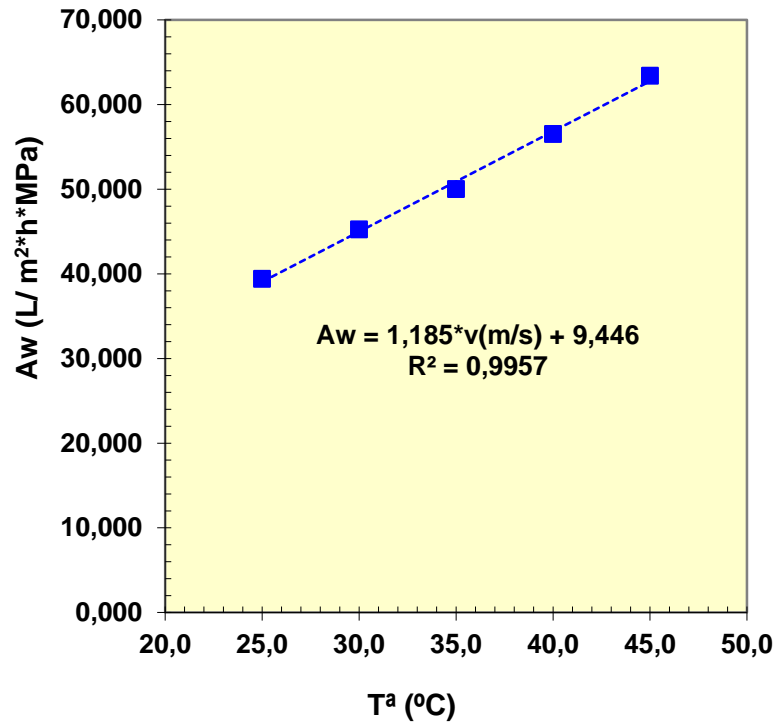


Fig. 9.15. Evolución de la constante de permeabilidad A_w frente a la temperatura. Membrana AFC 40; $Q_c = 1000$ L/h ; $v = 2,180$ m/s

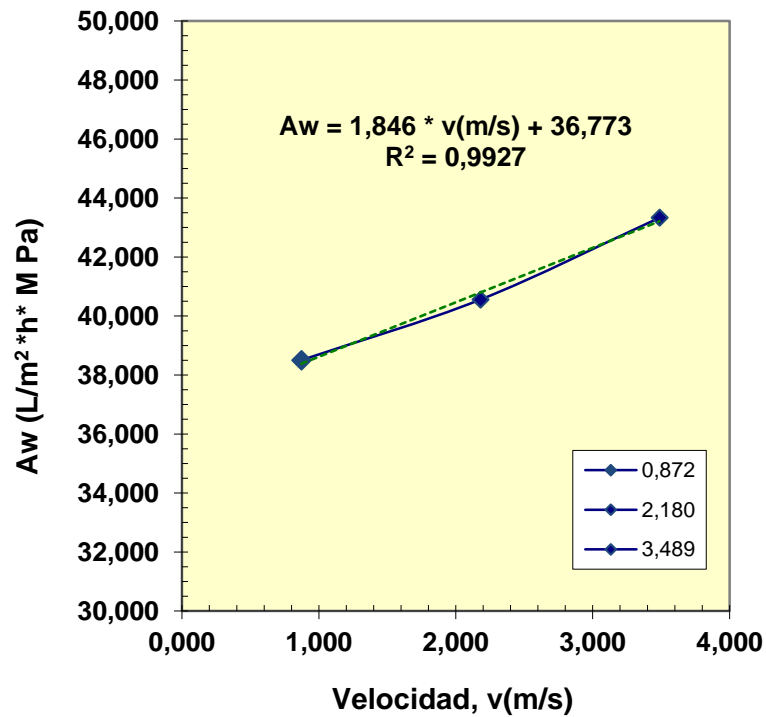


Fig. 9.16. Evolución de la constante de permeabilidad A_w frente a la velocidad de circulación. Membrana AFC 40. $T^a = 25^\circ\text{C}$

9.1.1.3 Membrana AF30^{PCI}

A continuación se muestran los resultados para la membrana **AF30^{PCI}** con la misma secuencia de experiencias. Las tendencias en los resultados obtenidos, son similares a los encontrados para la membrana AFC80 y AFC 40.

Estado inicial de las membranas

Las curvas J_{PWP} vs. P no presentan histéresis, lo indica que están limpias (Fig. 9.17).

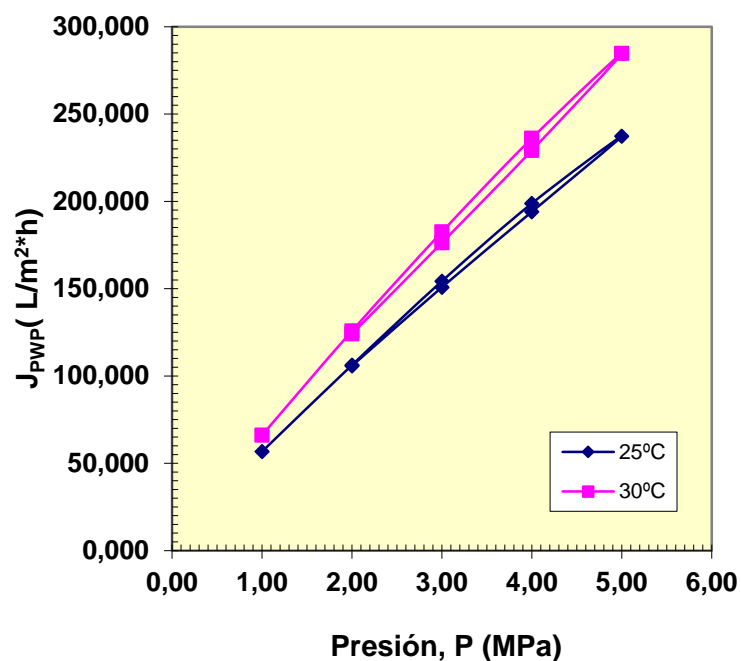


Fig.9.17. Test del estado inicial de las membranas. Ciclo ascendente y descendente. Membrana AFC30. Caudal de alimentación $Q_c = 1000 \text{ L/h}$; $v = 2,180 \text{ m/s}$; $T^a = 25 \text{ y } 30^\circ\text{C}$.

Estabilidad con el tiempo

La evolución del flujo de permeado con el tiempo de operación en la membrana AFC30, se representa en la Fig. 9.18. Los resultados muestran un descenso del

flujo de permeado durante los diez primeros minutos, estabilizándose posteriormente, como ocurría en la membrana AFC 40 y AFC 80.

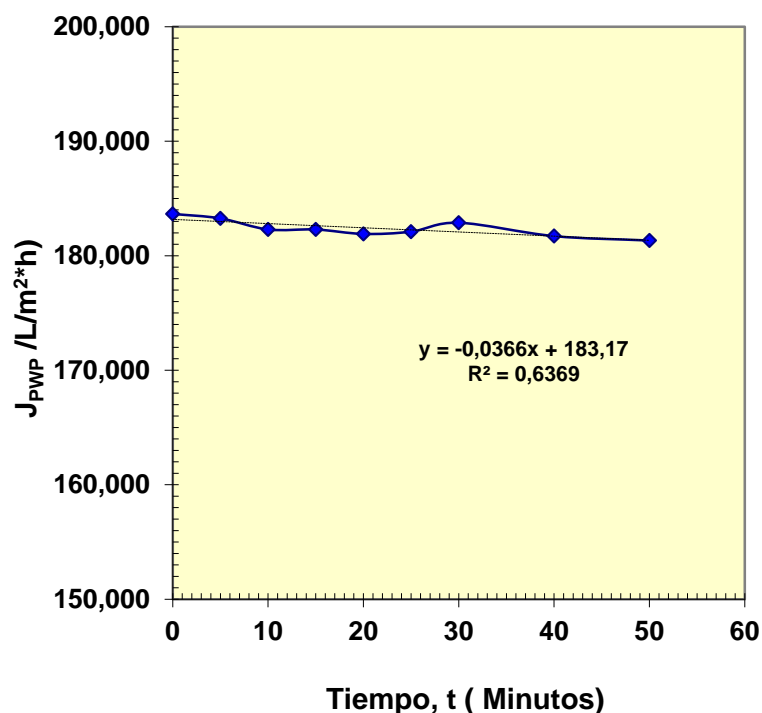


Fig. 9.18. Evolución del flujo de permeado J_{PWP} frente al tiempo de operación. Membrana AFC 30. $T^a=25^{\circ}\text{C}$; $Q_C=1000\text{L/h}$; $v=2,180\text{ m/s}$.

Test de permeabilidad para el agua destilada (AD-PWP)

La evolución del flujo de permeado frente a la temperatura para la membrana AFC 30, se recoge en la Fig.9.19. Se observa una variación lineal a cada temperatura de trabajo, lo cual está de acuerdo con la ecuación de flujo [1]. Al mismo tiempo para la misma presión, el valor de J_{PWP} se incrementa con la elevación de la temperatura, como consecuencia de la disminución de la viscosidad.

Los efectos del incremento de la velocidad de circulación sobre el flujo de permeado, se muestran en las Figs. 9.20; 9.21 y 9.22. La explicación de los resultados obtenidos son similares a los ya comentados anteriormente para la membrana AFC80 y AFC40.

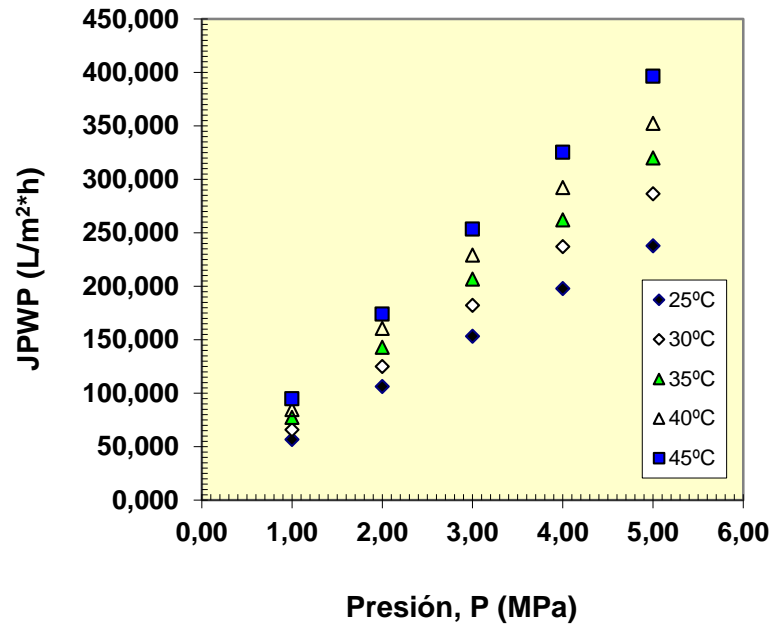


Fig. 9.19. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente a la presión P a diferentes temperaturas. Membrana AFC30. T^a (25-45 °C); $Q_C= 1000L/h$; $v= 2,180$ m/s.

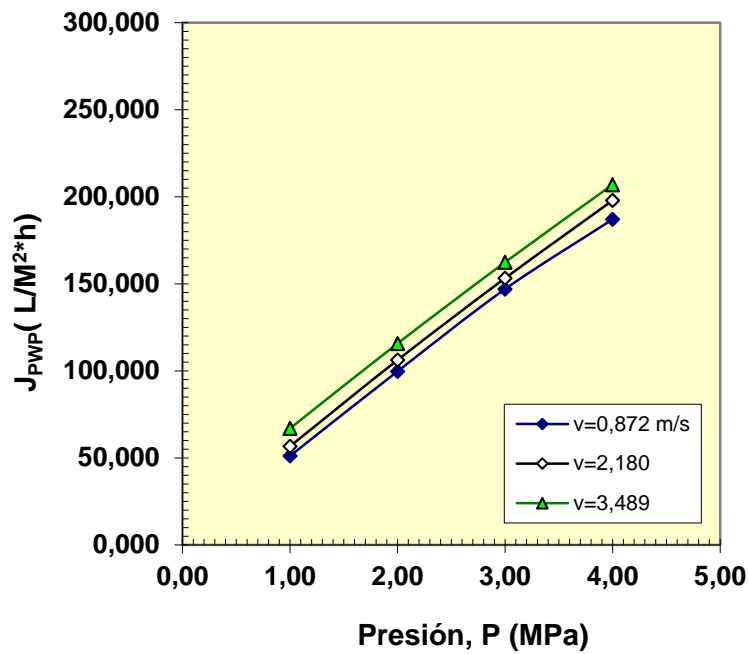


Fig. 9.20. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente a la presión P a diferentes velocidades de circulación. Membrana AFC40. $T^a=25^\circ C$.

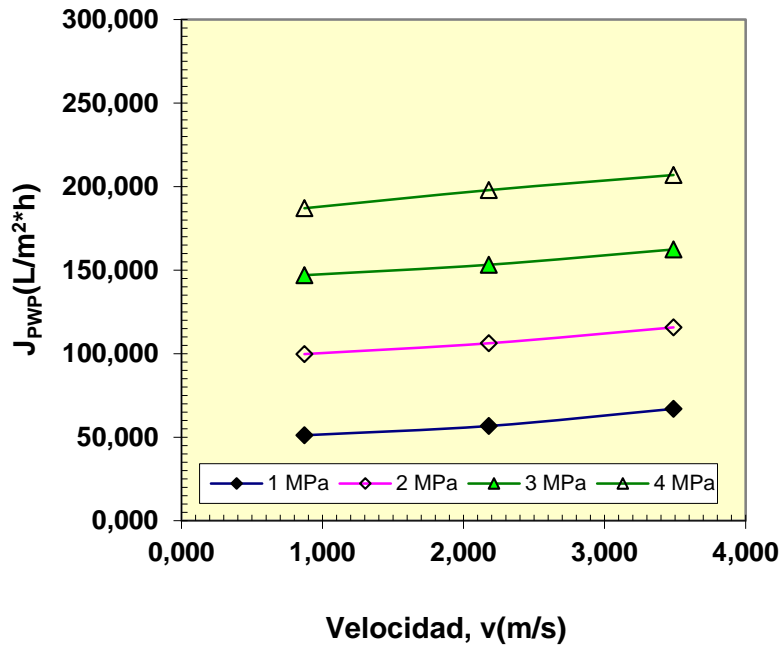


Fig. 9.21. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente a velocidad de circulación a diferentes presiones de operación. Membrana AFC30. $T^a=25^{\circ}C$.

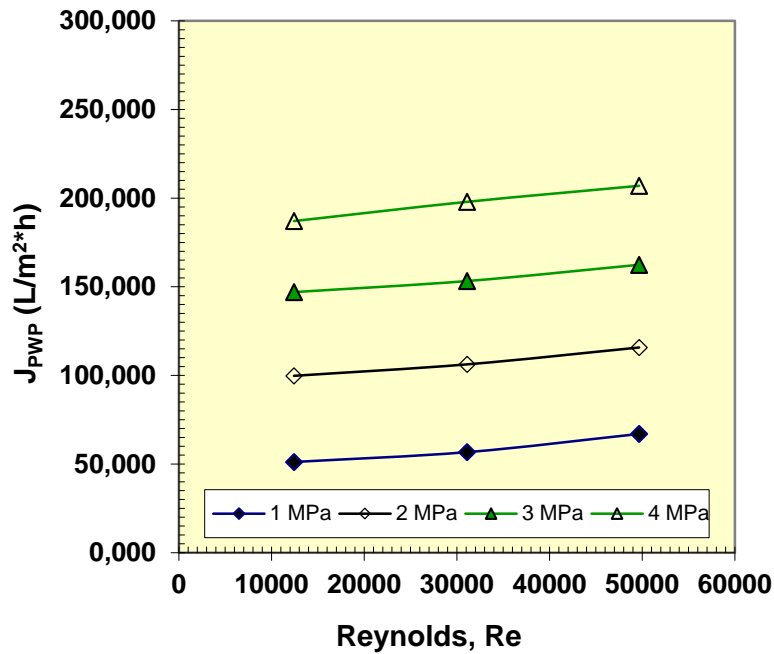


Fig. 9.22. Permeabilidad del agua destilada J_{PWP} frente al Reynolds a diferentes presiones de operación. Membrana AFC30. $T^a=25^{\circ}C$.

Constante de permeabilidad (A_w)

La constante de permeabilidad para el agua destilada (A_w), es un parámetro característico de las membranas y tiene unidades $L/m^2 \cdot h \cdot MPa$. Su evolución con la temperatura y la velocidad de circulación para la membrana AFC30, puede verse en la Fig. 9.23 y Fig. 9.24 respectivamente.

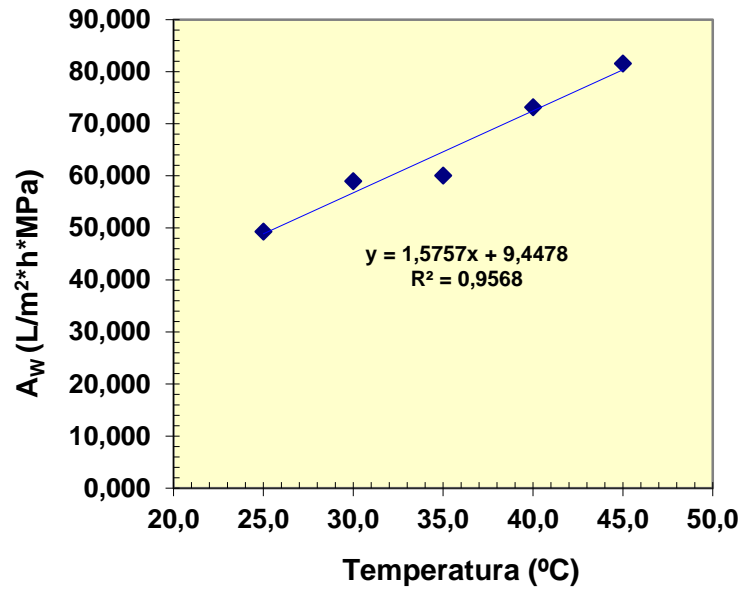


Fig. 9.23. Evolución de la constante de permeabilidad A_w frente a la temperatura. Membrana AFC 30 ; $v=2,180$ m/s; $T^a=25^{\circ}C$

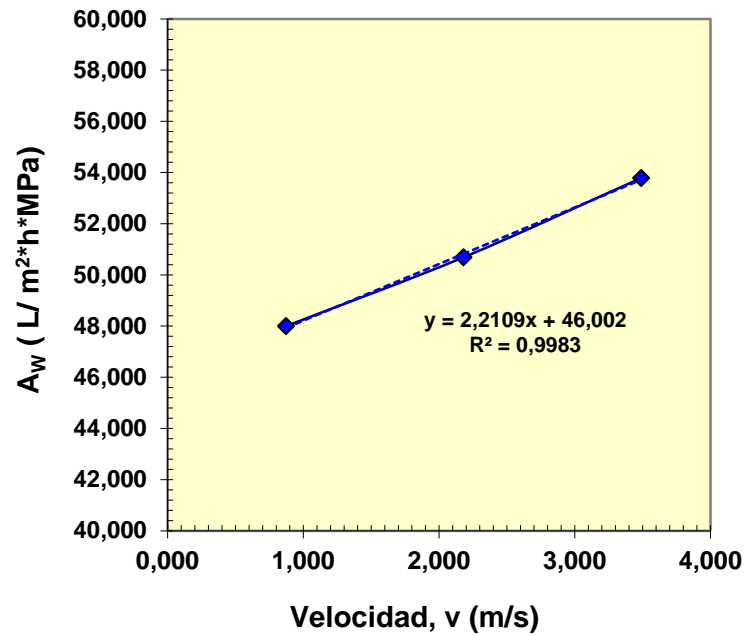


Fig. 9.24. Evolución de la constante de permeabilidad A_w frente a la velocidad de circulación. Membrana AFC 30. $T^a=25^{\circ}C$

Los resultados obtenidos siguen la misma tendencia que los encontrados para las membranas AFC 80 y AFC 40, pero sus valores son más elevados en idénticas condiciones experimentales. Esto puede ser una consecuencia del mayor tamaño de poro de la membrana AFC 30.

9.1.1.4 Análisis comparativo de las tres membranas: AFC80, AFC40, AFC30

Con el objeto de analizar los resultados obtenidos para las tres membranas de Nanofiltración (NF) estudiadas, se procede a realizar un estudio comparativo de las mismas, utilizando como criterio el flujo de permeado para el agua destilada (J_{PWP}) y la constante de permeabilidad A_w .

Análisis comparativo del Flujo de permeado (J_{PWP}) (Productividad)

Se estudió la variación del flujo de permeado con la presión, la temperatura y la velocidad de circulación, ya que son estas las variables susceptibles de ser modificadas. La evolución de J_{PWP} frente a la presión de trabajo, se hizo a un caudal constante $Q_c = 1000$ L/h, que se corresponde con una velocidad de circulación $v = 2,180$ m/s, siendo el régimen turbulento y a una temperatura de operación de 25°C.

Los resultados obtenidos para el conjunto de las tres membranas se recogen en la Fig. 9.25. Se observa una variación lineal, que se corresponde con el comportamiento esperado a partir de la ecuación de flujo [1]. Los resultados para las membranas AFC30 y AFC40 se aproximan bastante y están muy alejados de la membrana AFC80, que es la membrana de menor productividad.

La evolución del flujo de permeado J_{PWP} con la temperatura para las tres membranas ensayadas, se recoge en la Fig. 9.26. Dichos valores se obtuvieron realizando los ensayos con un caudal de concentrado $Q_c = 1000$ L/h, que se corresponde con una velocidad superficial del fluido de 2,180 m/s y a una presión de operación de 3MPa.

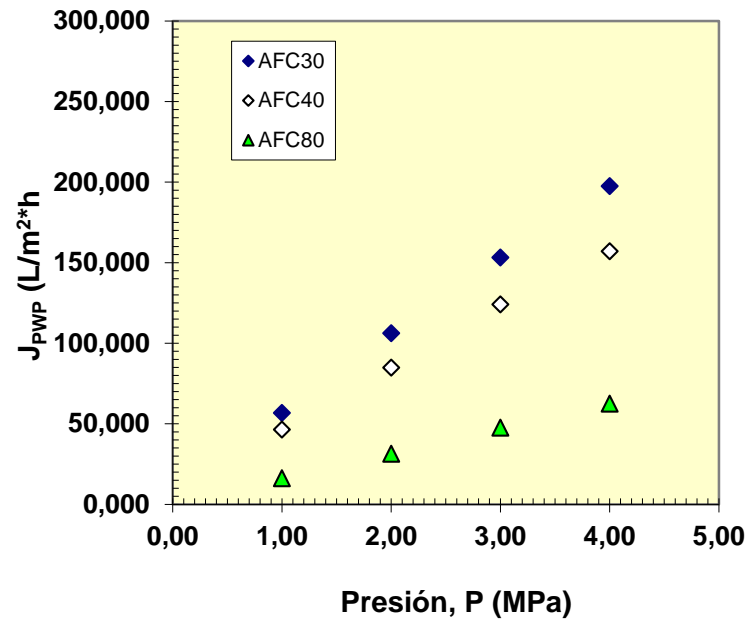


Fig. 9.25. Evolución del flujo de permeado frente a la presión de trabajo, para las tres membranas ensayadas. $Q_c = 1000 \text{ L/h}$; $v = 2,180 \text{ m/s}$; $T^a = 25^\circ\text{C}$.

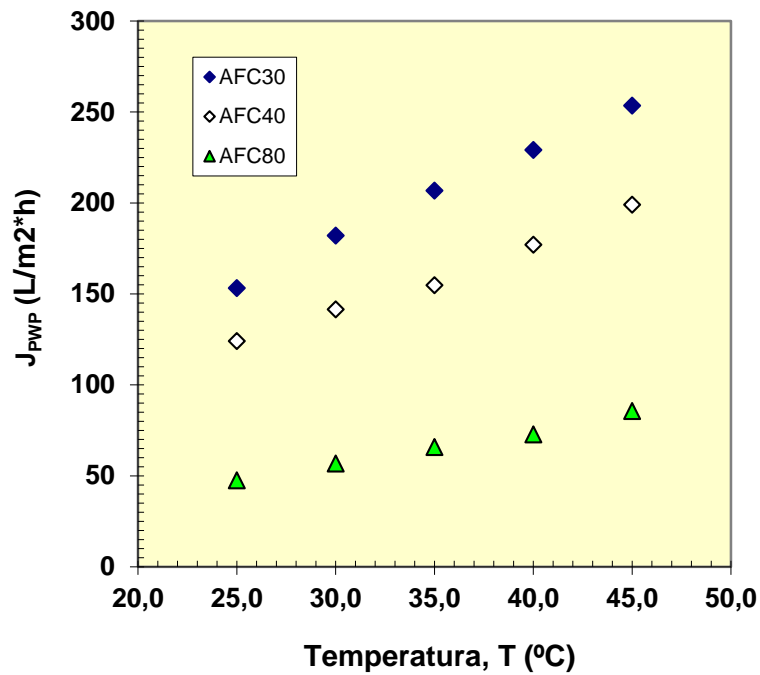


Fig. 9.26. Evolución del flujo de permeado frente a la temperatura de operación, para las tres membranas ensayadas. $Q_c = 1000 \text{ L/h}$; $P = 3 \text{ MPa}$.

La Fig.9.27, representa la evolución del flujo de permeado J_{PWP} con la velocidad de circulación para las tres membranas ensayadas. Dichos valores se obtuvieron realizando los ensayos a una presión de operación de 3MPa y a la temperatura de 25°C.

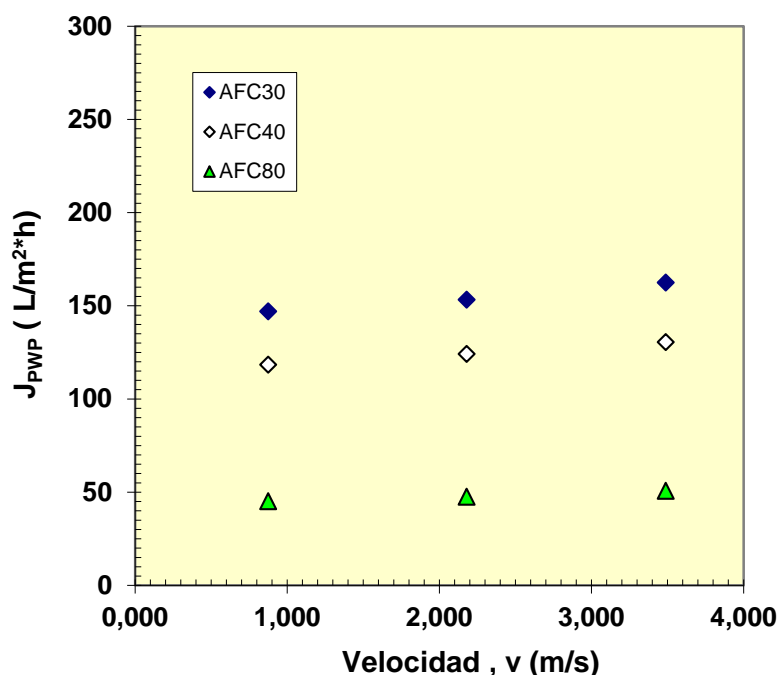


Fig. 9.27. Evolución del flujo de permeado frente a la velocidad de circulación para las tres membranas ensayadas. $T^a = 25^{\circ}\text{C}$; $P = 3\text{MPa}$.

Los resultados obtenidos para el flujo de permeado (J_{PWP}) a todas las presiones, temperaturas y velocidad de circulación y en las condiciones experimentales ensayadas, siguen la secuencia:

$$J_{PWP}(\text{AFC30}) > J_{PWP}(\text{AFC40}) > J_{PWP}(\text{AFC80})$$

En cuanto a los efectos de las variables de operación, Presión (P), Temperatura (T^a) y Velocidad (v), sobre el flujo de permeado, vemos que el valor medio del cociente del (valor máximo/valor mínimo)_{medio} del J_{PWP} para todas las membranas en relación con la " P ", " T^a " y " v " sigue la secuencia siguiente:

$$P(3,57) > T(1,68) > v(1,11)$$

Análisis comparativo de la constante de permeabilidad (A_w)

La evolución de la permeabilidad para el agua destilada (A_w), en relación con la temperatura y la velocidad se recogen en las Fig. 28 y Fig. 29.

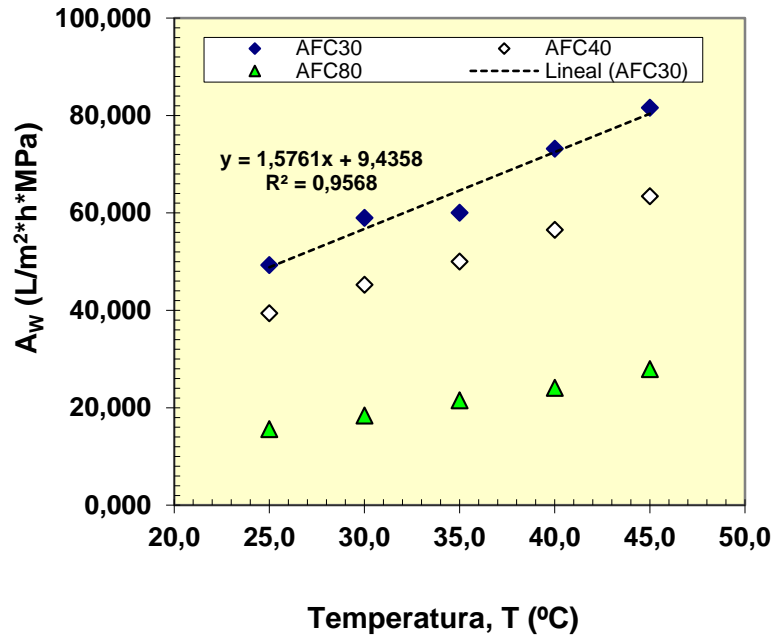


Fig. 28. Evolución de la constante de permeabilidad A_w con la temperatura para las tres membranas ensayadas.

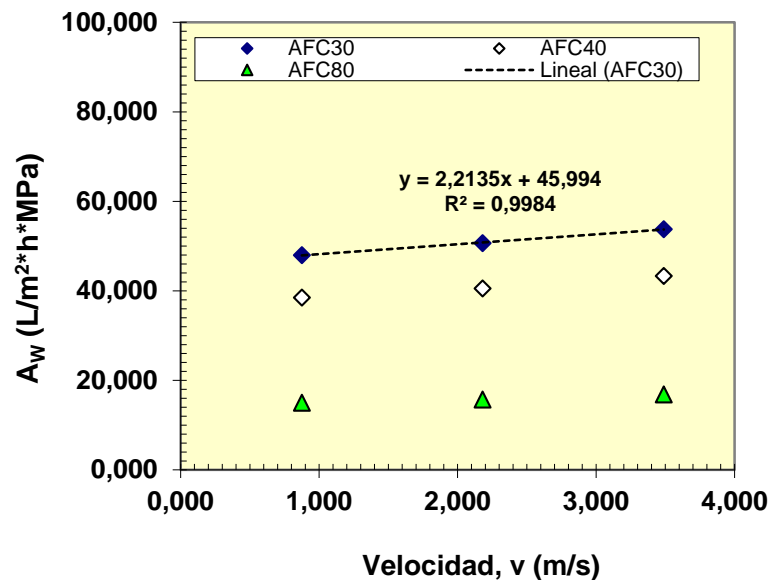


Fig. 28. Evolución de la constante de permeabilidad A_w con la velocidad de circulación para las tres membranas ensayadas. T^a 25 $^{\circ}C$.

Energía de activación (E_a)

Los resultados obtenidos para la energía de activación se representan en la Fig. 9.29.

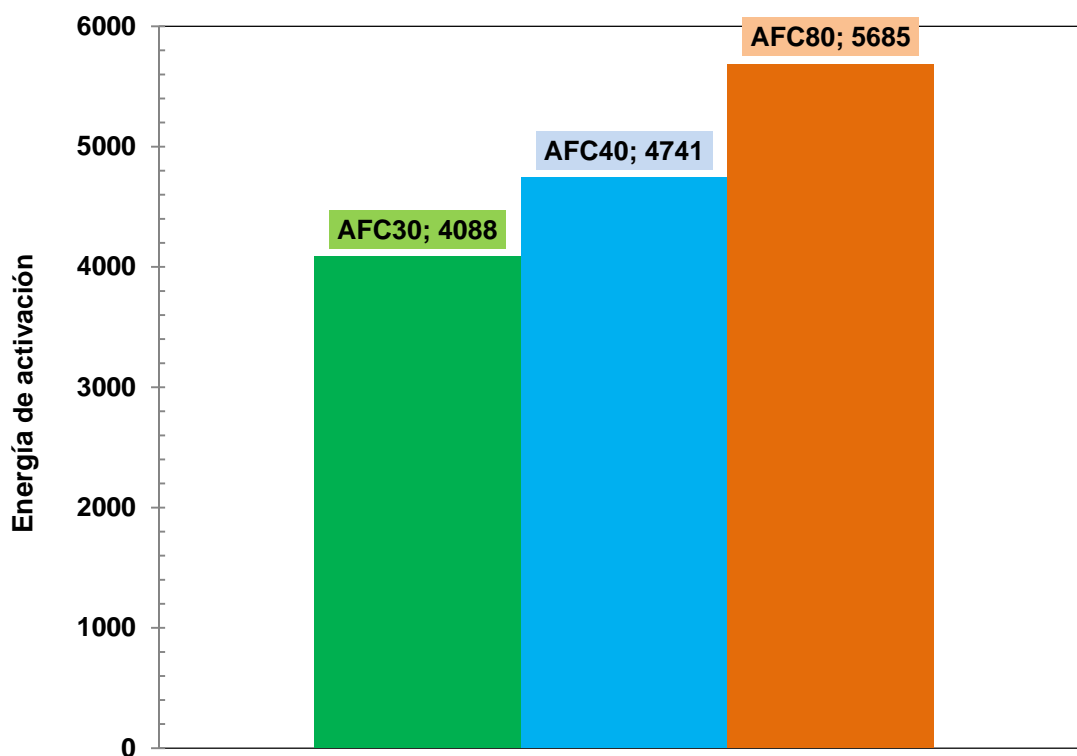


Fig. 9.29. Energía de activación para las diferentes membranas ensayadas.

Análisis comparativo global

En lo referente a la permeabilidad desde un punto de vista general, los resultados obtenidos ponen de manifiesto, que la productividad sigue la secuencia:

$$J_{PWP} (AFC30) > J_{PWP} (AFC40) > J_{PWP} (AFC80)$$

siendo la membrana más productiva la AFC30 y la variable de operación que tiene más efecto sobre el flujo de permeado (J_{PWP}) es la presión (P), seguida de la temperatura (T^a) y la velocidad (v).

En cuanto a los efectos de las variables de operación, Temperatura (T^a) y Velocidad (v), sobre la constante de permeabilidad A_w , vemos que el valor medio del cociente del (valor máximo / valor mínimo)_{medio} de A_w para todas las membranas a cada temperatura “ T^a ” y velocidad de circulación “ v ”, sigue la secuencia siguiente:

$$T^a(1,68) > v(1,15)$$

Esto también indica que la variable que más afecta a la constante de permeabilidad es la temperatura seguida de la velocidad de circulación.

Los valores para la constante de permeabilidad para las tres membranas ensayadas, a la temperatura de 25°C se recogen en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1.1. Valores de A_w a 25°C

| A_w (L / m ² *h*MPa) | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| T^a (°C) | AFC30 | AFC40 | AFC80 |
| 25 | 49,266 | 39,405 | 15,610 |

La energía de activación (E_a) sigue la secuencia:

$$E_a \text{ AFC30} < E_a \text{ AFC40} < E_a \text{ AFC80}$$

Estos resultados son coincidentes con la productividad encontrada para las diferentes membranas, lo cual muestra una excelente correlación entre la energía de activación y la permeabilidad.

Finalmente podemos constatar, que las diferencias significativas entre las diferentes membranas (AFC30, AFC40 y AFC80) en relación con el flujo de permeado (J_{PWP}), la constante de permeabilidad (A_w) y la energía de activación (E_a), se correlacionan muy bien con la secuencia del radio de poro (r_p) de las membranas, obtenido por AFM (que será discutido más adelante):

$$(r_p) \text{ AFC30} (0,51\text{nm}) > (r_p) \text{ AFC40} (0,44\text{nm}) > (r_p) \text{ AFC80} (0,38\text{nm})$$

9.1.2 Selectividad

La selectividad es la capacidad que tiene las membranas de separar diferentes componentes, en este caso sistemas salinos. Se expresa mediante el parámetro denominado Rechazo (R,%) que por definición es:

$$R (\%) = [(C_f - C_p) / C_f] * 100 = [1 - (C_f / C_p)] * 100 \quad [2]$$

Donde C_f y C_p representan la concentración de la especie química en la alimentación y en el permeado respectivamente.

Las experiencias se han realizado utilizando sales del tipo 1:1 (NaCl); 2:1 (CaCl_2) y 1:2 (Na_2SO_4), primeramente en disoluciones simples y posteriormente usando mezcla de sales. En las experiencias con sales simples se utilizaron disoluciones aproximadamente isotónicas de NaCl (0.01M); CaCl_2 (0,0073) y Na_2SO_4 (0,00769 M). Para todos los sistemas salinos, se obtuvo el flujo de permeado (J_p) y el Rechazo en diferentes condiciones experimentales.

9.1.2.1. Experiencias con disoluciones simples

9.1.2.1.1. Membrana AFC80

Disolución NaCl (0,01M)

La evolución del flujo de permeado (J_p) con la presión de trabajo, así como el rechazo salino, a tres diferentes caudales puede verse en la Fig.9.1.30; 9.1.31; 9.1.32 y 9.1.33.

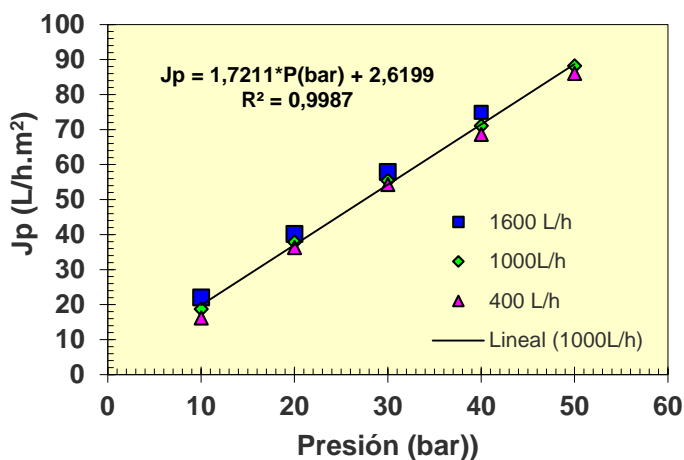


Fig. 9.1.30. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80 Disolución de trabajo NaCl 0,01 M. Temperatura, $T^a = 30^\circ\text{C}$.

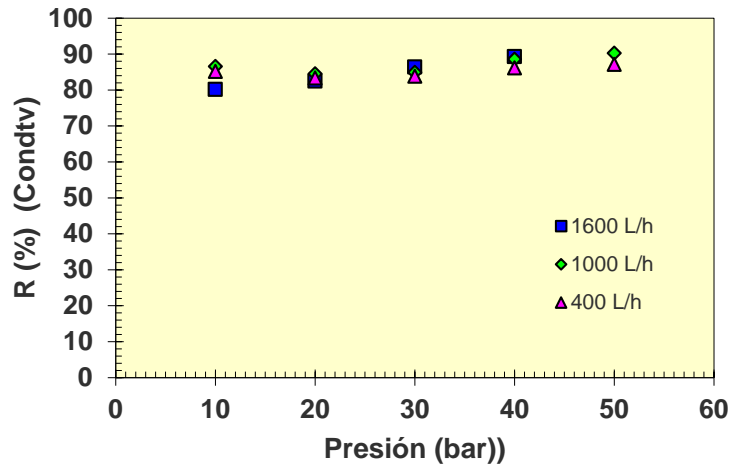


Fig. 9.1.31. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo NaCl 0,01 M. Tª = 30°C.

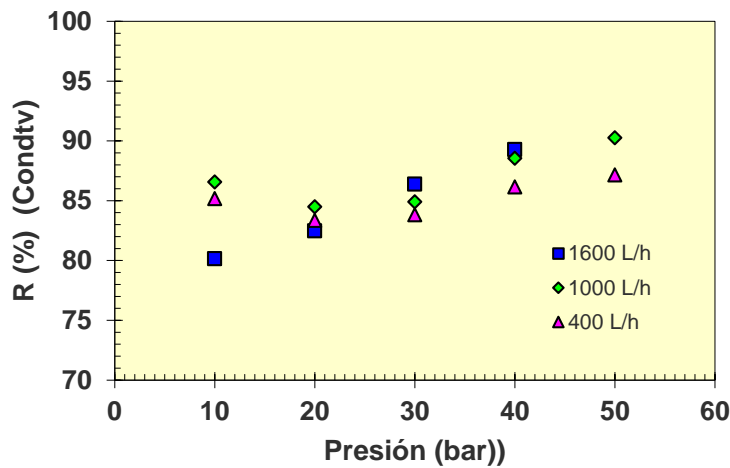


Fig. 9.1.32. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo NaCl 0,01 M. Tª = 30°C.

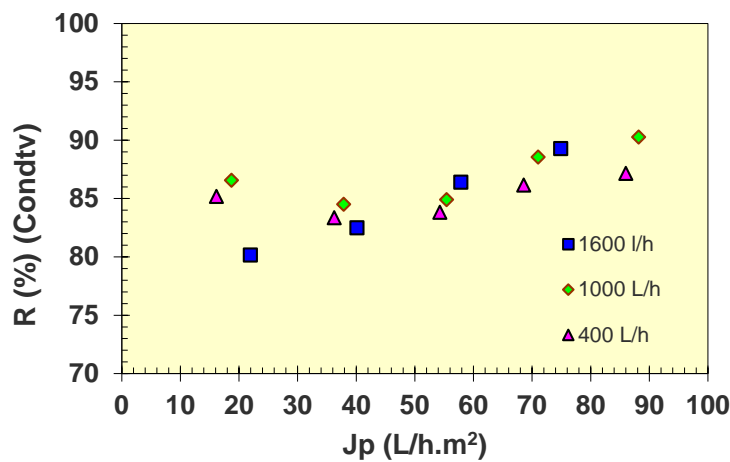


Fig. 9.1.33. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo NaCl 0,01 M. Tª = 30°C.

Disolución CaCl₂ (0,0073 M)

La evolución del flujo de permeado (Jp) con la presión de trabajo, así como el rechazo salino, a tres diferentes caudales puede verse en la Fig.9.1.34; 9.1.35; 9.1.36 y 9.1.37.

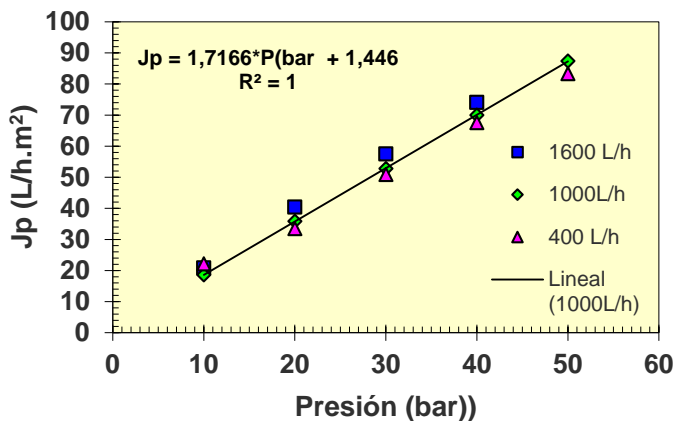


Fig. 9.1.34. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo CaCl₂ 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

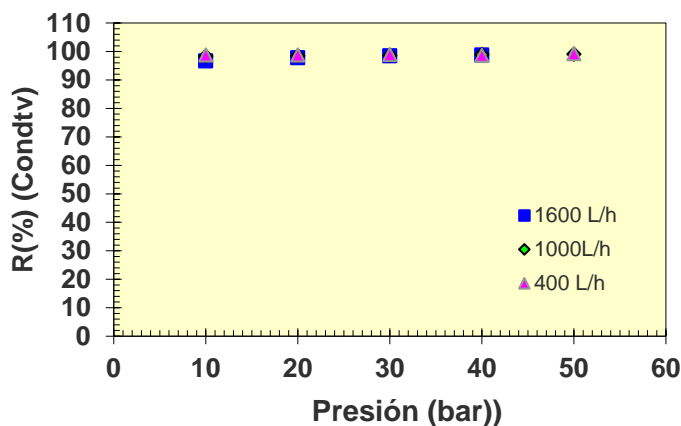


Fig. 9.1.35. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo CaCl₂ 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

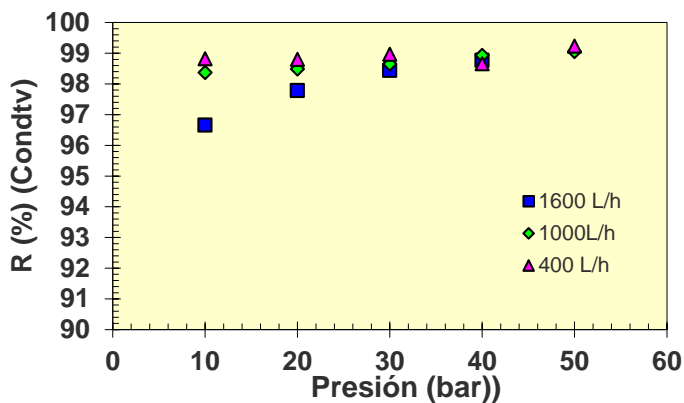


Fig. 9.1.36. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo CaCl₂ 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

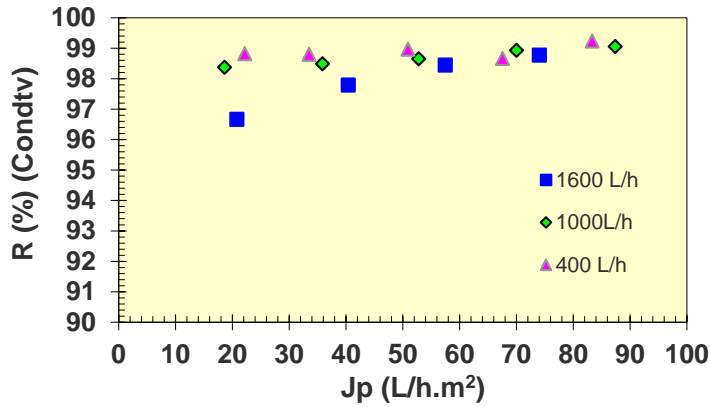


Fig. 9.1.37. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo CaCl_2 0,0073 M. $T^a = 30^\circ\text{C}$.

Disolución Na_2SO_4 (0,00769 M)

La evolución del flujo de permeado (J_p) con la presión de trabajo, así como el rechazo salino, a tres diferentes caudales puede verse en la Fig.9.1.38; 9.1.39; 9.1.40 y 9.1.41

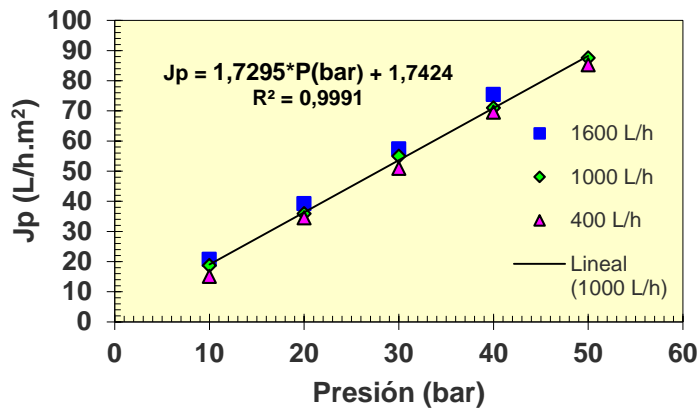


Fig. 9.1.38. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo Na_2SO_4 0,00769 M. Temperatura, $T^a = 30^\circ\text{C}$.

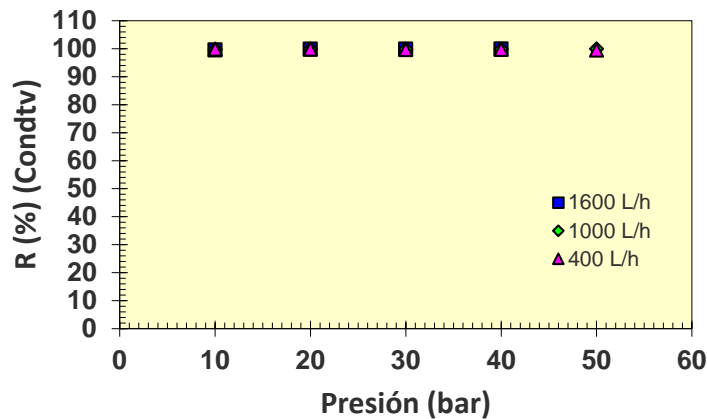


Fig. 9.1.39. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80 Disolución de trabajo Na_2SO_4 0,00769 M; Temperatura, $T^a = 30^\circ\text{C}$.

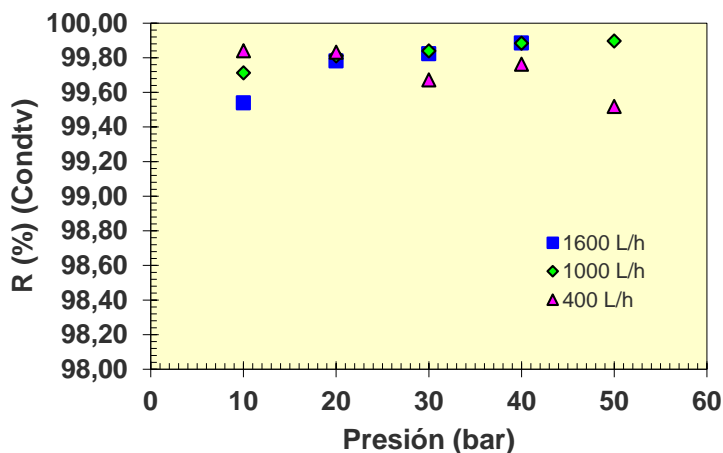


Fig. 9.1.40. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC80 Disolución de trabajo Na_2SO_4 0,00769 M; Temperatura, $T^a = 30^\circ\text{C}$.

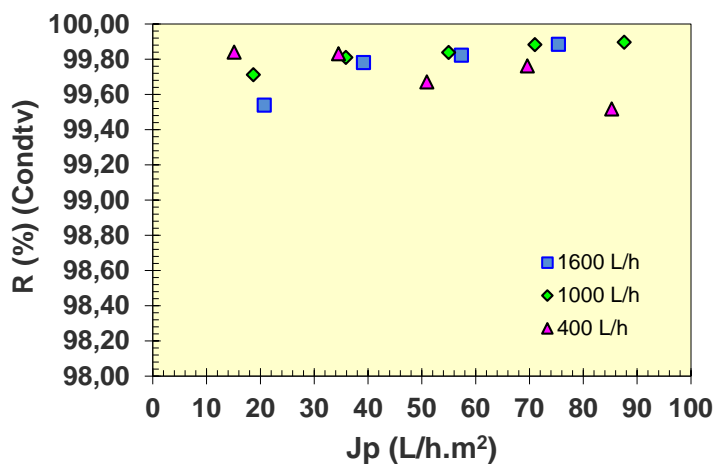


Fig. 9.1.41. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC80 Disolución de trabajo Na_2SO_4 0,00769 M; Temperatura, $T^a = 30^\circ\text{C}$.

9.1.2.1.2. Membrana AFC40

Disolución NaCl (0,009M)

La evolución del flujo de permeado (J_p) con la presión de trabajo, así como el rechazo salino, a tres diferentes caudales puede verse en la Fig.9.1.42; 9.1.43; 9.1.44.

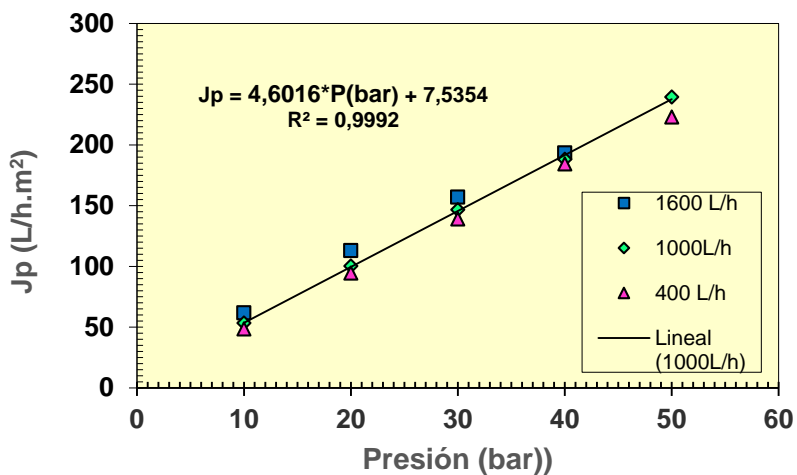


Fig. 9.1.42. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo NaCl, 0,01 M. Temperatura, Tª = 30°C.

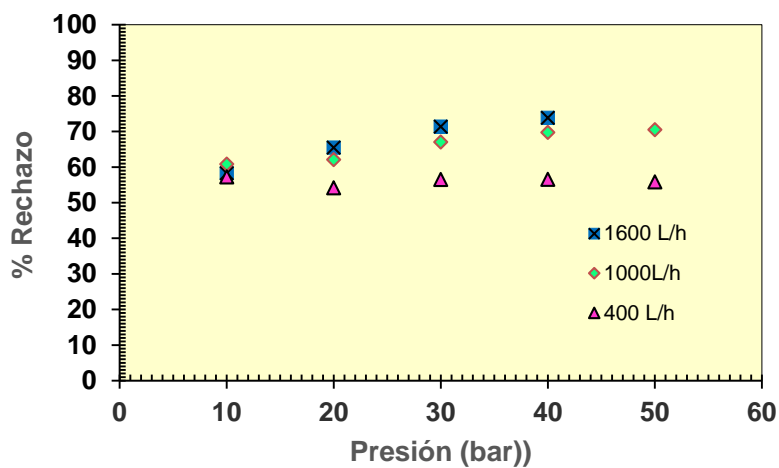


Fig. 9.1.43. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo NaCl, 0,01 M; Temperatura, Tª = 30°C.

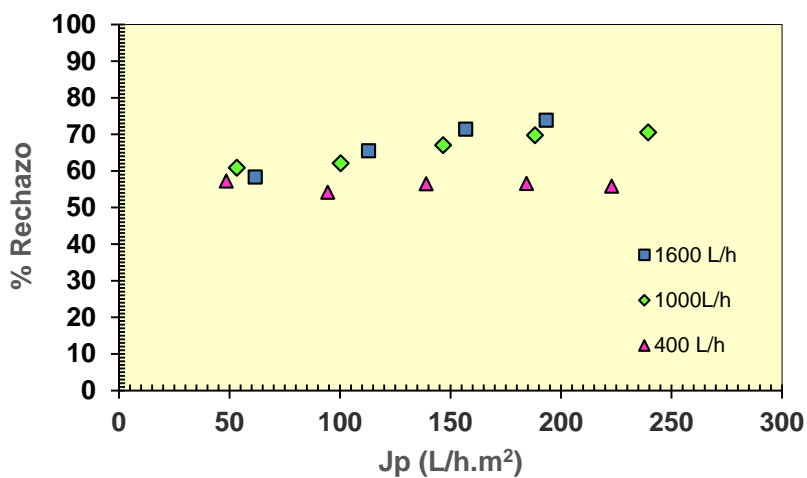


Fig. Fig. 9.1.44. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC80. Disolución de trabajo NaCl, 0,01 M; Temperatura, Tª = 30°C.

Disolución CaCl₂ (0,0073 M)

La evolución del flujo de permeado (Jp) con la presión de trabajo, así como el rechazo salino, a tres diferentes caudales puede verse en la Fig.9.1.45; 9.1.46; 9.1.47.

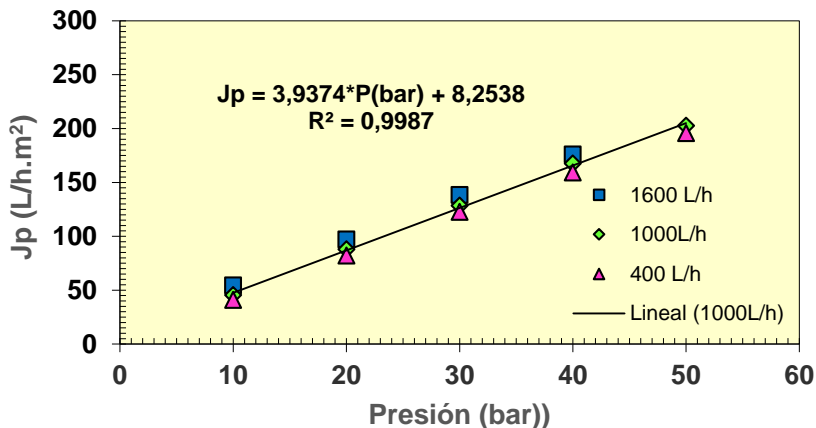


Fig. 9.1.45.. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo CaCl₂, 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

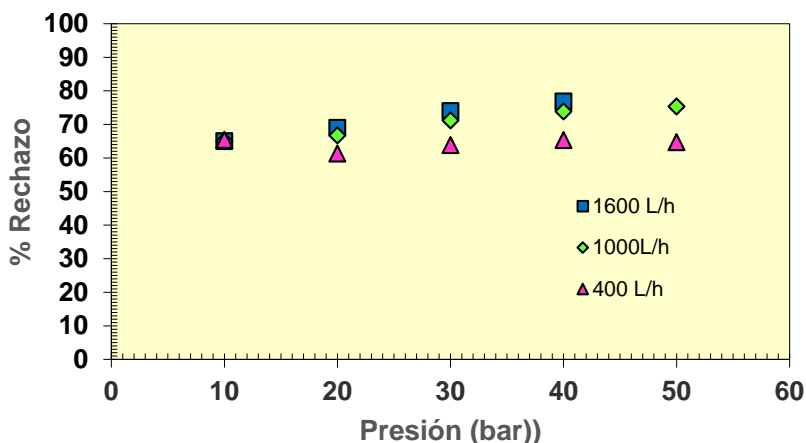


Fig. 9.1.46. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo CaCl₂, 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

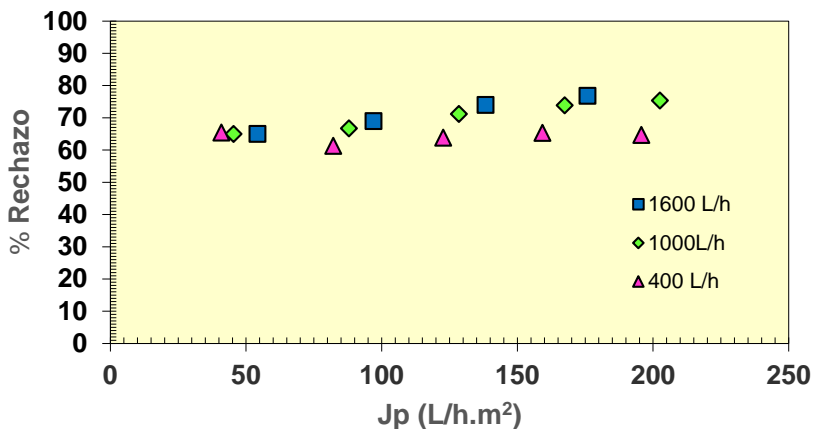


Fig. 9.1.47. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo CaCl₂, 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

Disolución Na_2SO_4 (0,00769 M)

La evolución del flujo de permeado (J_p) y el rechazo salino (R, %), con la presión de trabajo, a tres caudales diferentes, puede verse en las Fig.9.1.48; 9.1.49; 9.1.50.

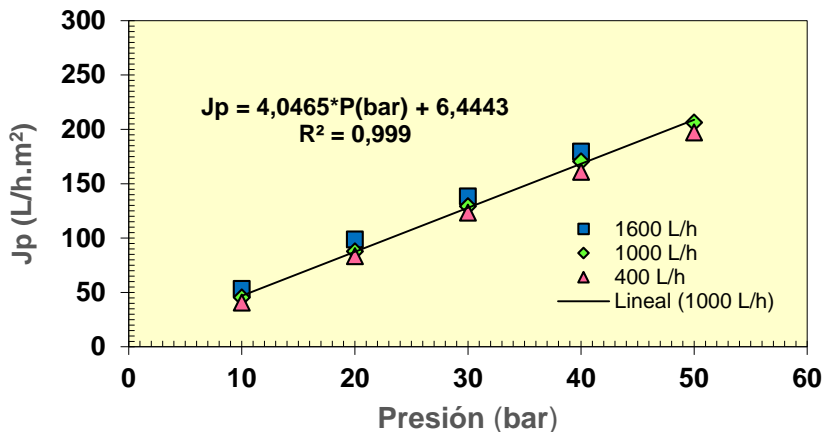


Fig. 9.1.48. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo Na_2SO_4 0,00769 M. Temperatura, $T^a = 30^{\circ}C$.

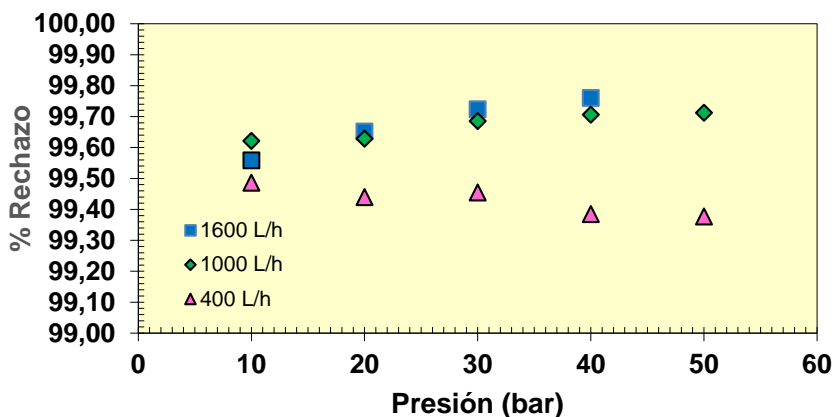


Fig. 9.1.49. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo Na_2SO_4 0,00769 M. Temperatura, $T^a = 30^{\circ}C$.

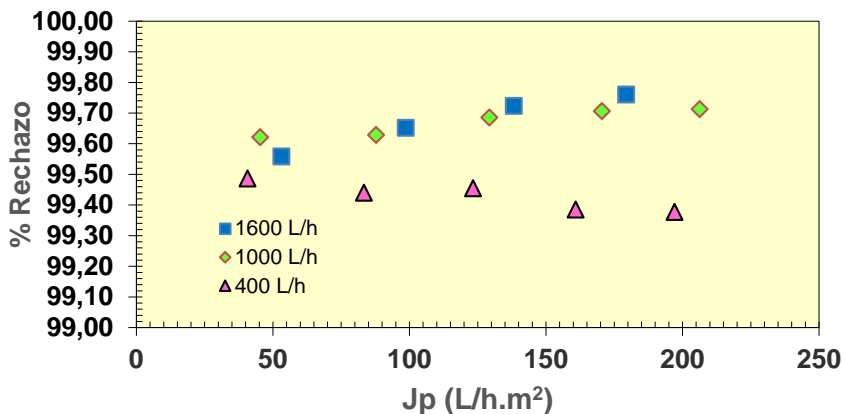


Fig. 9.1.50. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC40. Disolución de trabajo Na_2SO_4 0,00769 M. Temperatura, $T^a = 30^{\circ}C$.

9.1.2.1.3. Membrana AFC30

Disolución NaCl (0,01M)

La evolución del flujo de permeado (J_p) y el rechazo salino (R , %), con la presión de trabajo, a tres caudales diferentes, puede verse en las Fig.9.1.51; 9.1.52; 9.1.53.

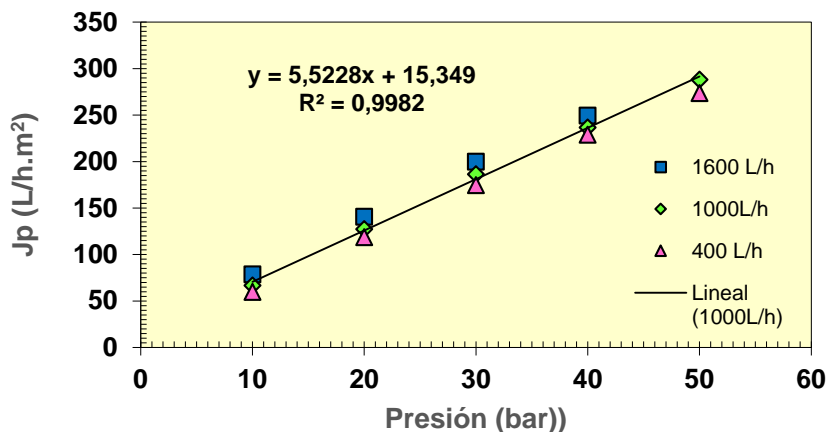


Fig. 9.1.51. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo NaCl 0,01 M. Temperatura, $T^a = 30^{\circ}C$.

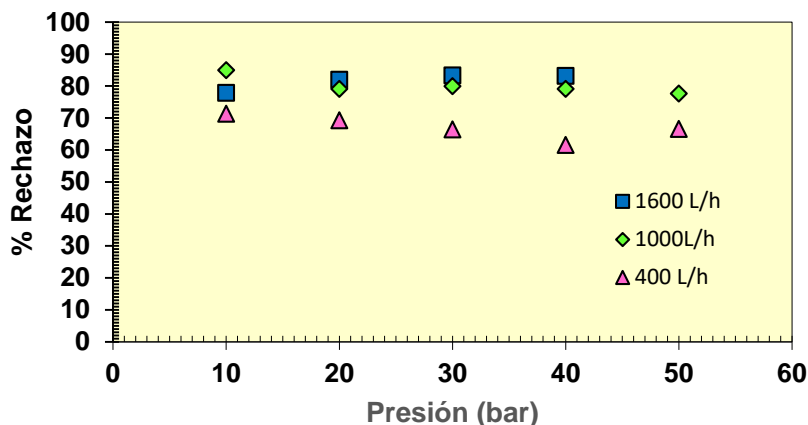


Fig. 9.1.52. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo NaCl 0,01 M. Temperatura, $T^a = 30^{\circ}C$.

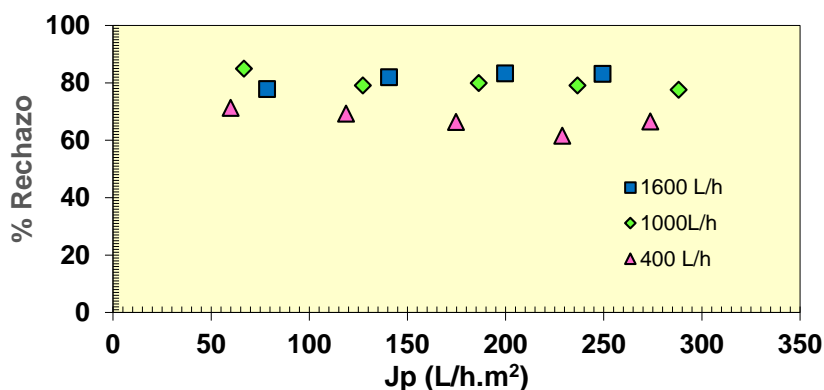


Fig. 9.1.53. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo NaCl 0,01 M. Temperatura, $T^a = 30^{\circ}C$.

Disolución CaCl₂ (0,0073 M)

La evolución del flujo de permeado (Jp) y el rechazo salino con la presión, a tres caudales diferentes, puede verse en las Fig.9.1.54; 9.1.55; 9.1.56.

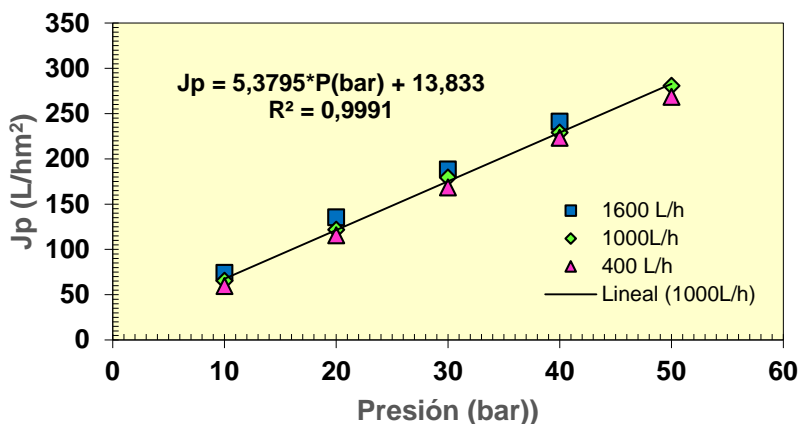


Fig. 9.1.54. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo CaCl₂ 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

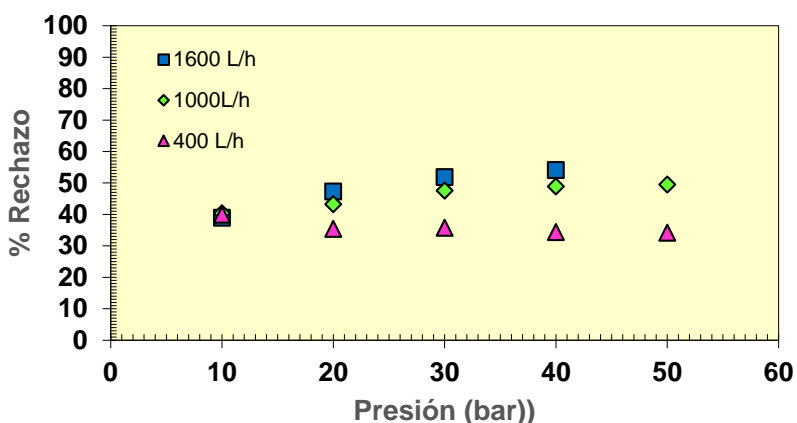


Fig. 9.1.55. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo CaCl₂ 0,01 M. Temperatura, T^a = 30°C.

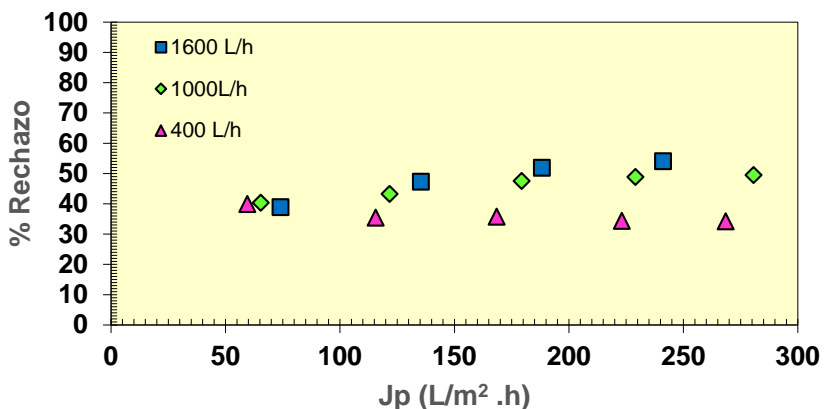


Fig. 9.1.56. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo CaCl₂ 0,0073 M. Temperatura, T^a = 30°C.

Disolución Na₂SO₄ (0,00769 M)

La evolución del flujo de permeado (Jp) y el rechazo salino (R, %), con la presión de trabajo, a tres caudales diferentes, puede verse en la Fig.9.1.57; 9.1.58; 9.1.59.

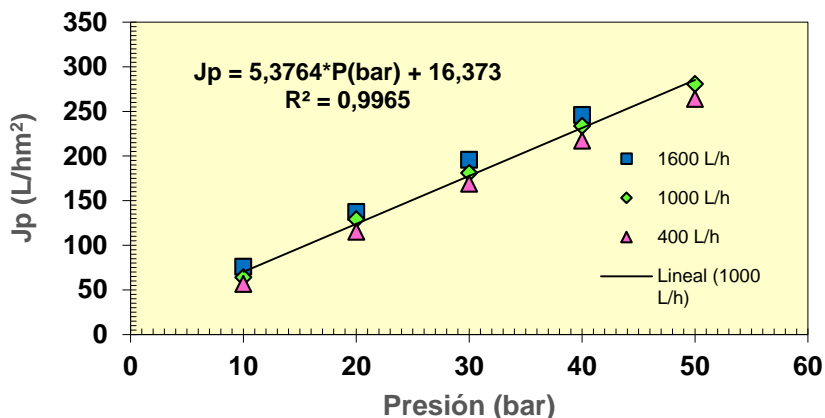


Fig. 9.1.57. Evolución del flujo de permeado frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo Na₂SO₄ 0,00769 M. Temperatura, Tª = 30°C.

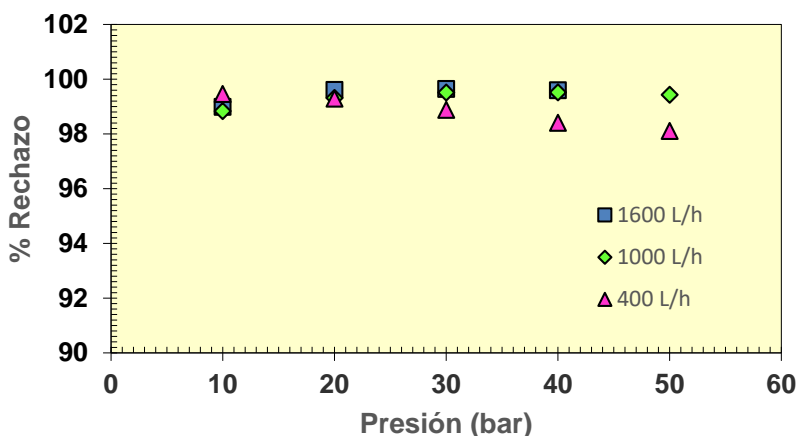


Fig. 9.1.58. Evolución del rechazo frente a la presión, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo Na₂SO₄ 0,00769 M. Temperatura, Tª = 30°C.

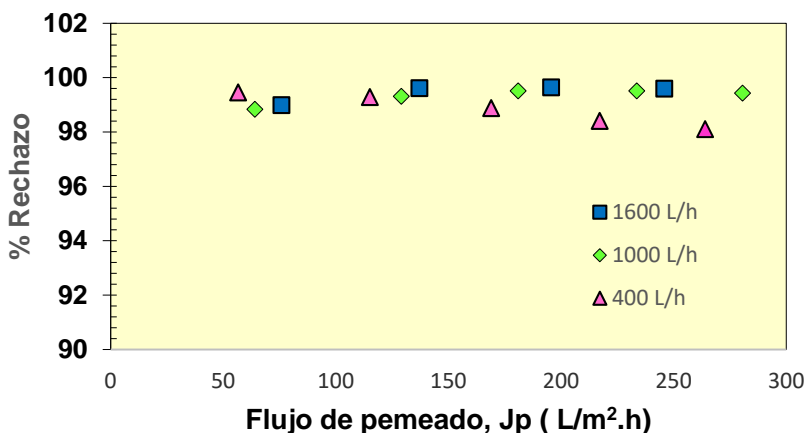


Fig. 9.1.59. Evolución del rechazo frente al flujo de permeado, a tres caudales. Membrana AFC30. Disolución de trabajo Na₂SO₄ 0,00769 M. Temperatura, Tª = 30°C.

9.1.2.2 Análisis comparativo de las tres membranas: AFC80, AFC40, AFC30

A diferencia de las membranas de ósmosis inversa, las membranas de Nanofiltración pueden tener carga positiva o negativa dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales de la capa activa de la membrana. Esto hace que los efectos sobre el flujo de permeado (J_p) y el rechazo salino (R , %), sean muy diferentes en función del tipo de membrana y sal utilizadas. Ambos parámetros J_p y R dependen en líneas generales de las variables de operación:

- Presión
- Temperatura
- Concentración de la alimentación

Los efectos *cualitativos* de cada una de dichas variables individuales cuando las demás se mantienen constantes, para las membranas de Nanofiltración y Osmosis inversa, pueden verse en la Fig.9.1.60 (a),(b),(c). En la práctica los efectos de las variables se superponen (Filmtec (DOW), 2015).

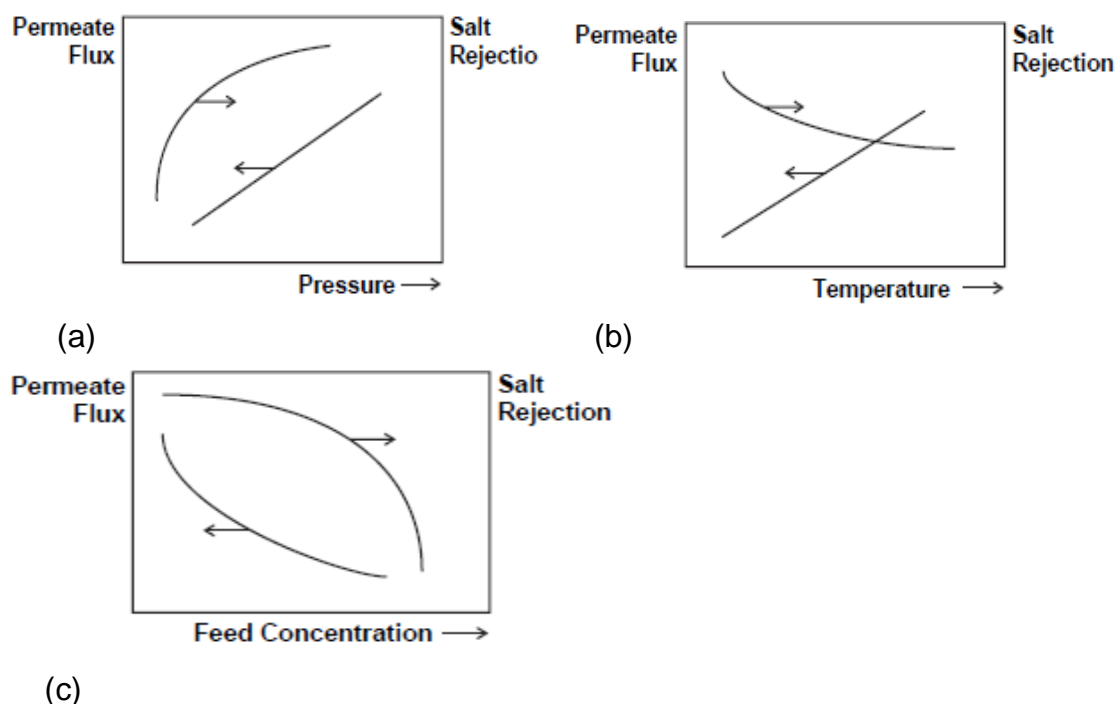


Fig. 9.1.60. Efectos de las variables de operación: (a) Presión; (b) Temperatura; (c) Concentración de la alimentación, sobre el Flujo de permeado (J_p) y Rechazo salino. Fuente : Filmtec (DOW). <http://www.filmtec.com>

Presión

Con el aumento de la presión efectiva de la alimentación, el flujo de permeado aumentará y el contenido en sólidos totales (TDS) en el permeado disminuirá (aumenta el rechazo) como se muestra en la Figura 9.1.60(a).

Temperatura

Si la temperatura aumenta, el flujo de permeado y el paso de sal aumentarán (disminuye el rechazo) y todos los demás parámetros se mantienen constantes, [véase la Fig.9.1.60 (b)].↑↓

Concentración de sal de agua de alimentación

La Fig.9.1.60 (b) muestra el impacto de la concentración de sal de la alimentación en el flujo de permeado y el rechazo, disminuyendo ambos parámetros.

Los anteriores efectos se resumen en la Tabla 9.1.1

Tabla 9.1.2. Resumen de los efectos de las variables de operación sobre las membranas de ósmosis inversa (OI/RO) y nanofiltración (NF)*

| Variable | Efecto sobre el Jp | Efecto sobre el R (%) |
|-------------------------|---------------------------|------------------------------|
| P, presión | ↑ | ↑ |
| T, temperatura | ↑ | ↓ |
| C, concentración | ↓ | ↓ |

* ↑ Efecto positivo ↓ Efecto negativo

En líneas generales, la productividad (Jp) de las membranas de nanofiltración es mayor y el rechazo salino menor (R,%), en relación con las membranas de ósmosis inversa.

En el caso que nos ocupa, los ensayos se realizaron a temperatura constante de 30°C y a concentración constante, empleando tres disoluciones aproximadamente isotónicas (NaCl 0,01M ; CaCl₂ 0,0073 M y Na₂SO₄ 0,00769 M). Se ensayaron diferentes presiones y caudales de alimentación.

Análisis comparativo del Flujo de permeado (J_P) (Productividad)

De acuerdo con la ecuación del flujo [1]

$$J_P = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad [1]$$

el flujo de permeado es directamente proporcional a la presión de operación y disminuirá con el incremento de la presión osmótica.

En todos los ensayos realizados, para todas las membranas (AFC30, AFC40 y AFC80) y todas las disoluciones utilizadas (NaCl, CaCl₂ y Na₂SO₄), se puede observar una relación lineal entre el flujo de permeado frente a la presión. Este resultado es concordante con la ecuación [1], teniendo en cuenta que las disoluciones empleadas son diluidas.

Los flujos de permeado (productividad) varían sensiblemente entre las diferentes membranas, encontrándose la siguiente secuencia:

$$J_p (AFC30) > J_p (AFC40) > J_p (AFC80)$$

Estos resultados concuerdan con el tamaño de poro de las membranas que sigue la misma secuencia (ver apartado 9.1.1.4). Análogos resultados se encontraron para la permeabilidad para el agua destilada. La tabla 9.1.2 recoge los resultados obtenidos para el J_p , referido a todas las membranas y sales estudiadas. Las condiciones experimentales fueron: temperatura, T^a= 30°C; presión, P= 30 bar; velocidad de circulación v= 2,180 m/s, equivalente a un caudal Q_c= 1000 L/h.

Tabla 9.1.3. Valores del J_p (L/m².h) para todas las membranas y sistemas salinos ensayados.

| Membrana | NaCl (0,01 M) | CaCl ₂ (0,0073M) | Na ₂ SO ₄ (0,00769M) |
|--------------|----------------|-----------------------------|--|
| AFC30 | 186,343 | 179,386 | 180,941 |
| AFC40 | 146,627 | 128,472 | 129,298 |
| AFC80 | 55,437 | 52,790 | 54,983 |

La tabla 9.1.4 recoge los resultados obtenidos para la pendiente de la gráfica, J_p vs. P (constante A) referido a todas las membranas y sales estudiadas. Los sistemas salinos empleados son aproximadamente isotónicas. Las condiciones experimentales fueron: temperatura, $T^a= 30^{\circ}\text{C}$; presión, $P= 30$ bar; velocidad de circulación $v= 2,180$ m/s, equivalente a un caudal $Q_c= 1000$ L/h.

Tabla 9.1.4. Valores de la pendiente A ($\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$) para todas las membranas y sistemas salinos ensayados.

| Membrana | NaCl (0,01 M) | CaCl ₂ (0,0073M) | Na ₂ SO ₄ (0,00769M) |
|----------|----------------|-----------------------------|--|
| AFC30 | 5,523 | 5,380 | 5,376 |
| AFC40 | 4,602 | 3,937 | 4,046 |
| AFC80 | 1,721 | 1,717 | 1,729 |

Vemos la gran concordancia de los valores de la pendiente de las diferentes sales para una misma membrana, habida cuenta que las concentraciones son aproximadamente isotónicas, con diferencias $< 2\%$. Las pequeñas diferencias observadas en los resultados para la membrana AFC40 con la disolución de NaCl, se debe a que en este caso la disolución utilizada fue de 0,009 M, frente a los otros casos de 0,01 M

Análisis comparativo del Rechazo salino (Selectividad)

Como ya se ha comentado anteriormente, en el rechazo salino de las membranas de ósmosis inversa (OI/RO) y nanofiltración (NF) influyen las condiciones de operación, tales como la presión, la temperatura, la concentración, así como la velocidad de circulación en el interior de la membrana. En el caso particular de las membranas de nanofiltración, al tener carga, los efectos se ven alterados, ya que no es sólo el efecto tamiz (tamaño de la especie iónica- tamaño de poro) es el responsable del paso de la sal a través de la membrana, dependiendo del tamaño de poro de la misma, sino que es necesario considerar la interacción entre la sal y la capa activa de la membrana. Así por ejemplo, para las membranas de NF con carga superficial negativa (-), atraerán hacia sí, los cationes (+) y repelerán a los correspondientes aniones (-). El resultado global dependerá por lo tanto de la variable de operación estudiada, el diámetro de poro de la membrana, el tamaño

de la especie iónica y la interacción del soluto con la carga de la capa activa de la membrana de NF.

Como vemos pues .en el caso de las membranas de NF, la situación del rechazo de las especies iónicas se presenta como un problema muy complejo. Por este motivo se ensayaron disoluciones simples de forma individual para analizar separadamente los efectos de las variables de operación sobre el rechazo. A tal fin se utilizaron especies tipo 1: 1 (NaCl); 2:1 (CaCl₂) y 1:2 (Na₂ SO₄).

Los resultados de los rechazos salinos obtenidos a 30°C y con un caudal de 1000L/h, equivalente a una velocidad sobre la superficie de la membrana de 2,180 m/s (régimen turbulento), se recogen en la Tabla 9.1.5.

Tabla 9.1.5. Rechazo salino de las especies indicadas para las membranas de NF utilizadas. Temperatura, T^a=25°C. Q_c= 1000L/h; v= 2,180 m/s.

| | Rechazo (R,%) | Rechazo (R,%) | Rechazo (R,%) |
|----------|---------------|------------------------------|---|
| Membrana | NaCl (0,01 M) | CaCl ₂ (0,0073 M) | Na ₂ SO ₄ (0,00769 M) |
| AFC30 | 79,93 | 47,54 | 99,51 |
| AFC40 | 67,08 | 71,20 | 99,69 |
| AFC80 | 84,91 | 98,65 | 99,84 |

Para explicar estos resultados anteriores debemos tener en cuenta, el radio del poro, el tamaño de cada especie iónica, así como la carga de la membrana

La secuencia del radio del poro de las membranas es la siguiente:

$$(r_p) \text{ AFC30 } (0,51nm) > (r_p) \text{ AFC40 } (0,44nm) > (r_p) \text{ AFC80 } (0,38nm)$$

La secuencia del radio hidratado y el radio iónico de los correspondientes iones es :

$$r_{\text{hidratado}} \text{ Ca}^{2+} (0,412 \text{ nm}) > r_{\text{hidratado}} \text{ SO}_4^{=} (0,379 \text{ nm}) > r_{\text{hidratado}} \text{ Na}^+ (0,358 \text{ nm})$$

$$r_{\text{iónico}} \text{ SO}_4^{=} (0,29 \text{ nm}) > r_{\text{iónico}} \text{ Ca}^{2+} (0,100 \text{ nm}) \approx r_{\text{iónico}} \text{ Na}^+ (0,102 \text{ nm})$$

El carácter negativo de capa activa de las membranas sigue la secuencia AFC30> AFC40>AFC80

(a) Análisis del rechazo de la misma especie iónica en diferentes membranas

NaCl R (AFC80) > AFC 30 > AFC40

La inversión del rechazo de la membrana AFC 30, de mayor tamaño de poro respecto a la AFC40, se explica por los efectos repulsivos de la carga de la membrana sobre el ión Cl^- , lo que provoca un rechazo mayor al esperado por la simple consideración del radio de poro.

CaCl₂ R (AFC80) >> AFC 40 >> AFC30

La secuencia guarda relación directa con el tamaño de poro. El valor bajo del rechazo de la sal en la membrana AFC30 (47,54) respecto a las otras membranas, puede explicarse por el efecto de atracción de la capa activa muy negativa, sobre el ión Ca^{2+} . La misma explicación sirve para justificar las diferencias encontradas entre la membrana AFC40 respecto a la AFC80.

Na₂SO₄ R (AFC80) > R (AFC 40) > R (AFC30)

La secuencia de rechazo y sus altos valores, guarda relación directa con el tamaño de poro y el tamaño del ión SO_4^{2-} . El elevado valor para la membrana AFC30, puede explicarse por los efectos repulsivos de la capa activa (muy negativa) sobre el anión.

(b) Resultados encontrados para la misma membrana pero con diferentes especies iónicas:

AFC30 R (NaCl) > R (CaCl₂) << R (Na₂SO₄)

La inversión del rechazo del CaCl₂ respecto a la NaCl, se puede explicar por los efectos de atracción de la capa activa, fuertemente negativa sobre el ión Ca^{2+} . Por idénticas razones, los elevados valores del rechazo del Na₂SO₄, se deben al efecto repulsivo sobre el anión SO_4^{2-} .

AFC40 R (NaCl) < R (CaCl₂) << R (Na₂SO₄)

El valor bajo del rechazo del CaCl₂ respecto al Na₂SO₄ puede explicarse por la interacción de la capa activa negativa de la membrana que atrae al ión Ca^{2+} y al mismo tiempo repele al anión SO_4^{2-} .

AFC80 $R(\text{NaCl}) < R(\text{CaCl}_2) < R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$

La secuencia guarda relación directa con el tamaño de poro y el tamaño de los iones correspondientes. En esta membrana (la menos negativa de las tres) los efectos de la carga de la capa activa son menores que en los otros casos. No obstante este hecho explica que el rechazo del CaCl_2 sea ligeramente menor que el sulfato sódico.

9.1.3. Carga de las membranas vs. Rechazo salino: AFC80, AFC30; AFC40

9.1.3.1. Consideraciones sobre la carga de las membranas de nanofiltración

Las membranas de nanofiltración (NF) debido a la composición de la capa activa, cuando se pone en contacto con una disolución salina y en función del pH del medio, puede adquirir carga positiva (+), negativa (-) o neutra (en el punto isoeléctrico). Este comportamiento amplía el campo de posibilidades de este tipo de membranas en relación con su capacidad y versatilidad para realizar separaciones. En este sentido, la capacidad para separar iones es muy alta al mismo tiempo que discrimina compuestos no cargados en función de su tamaño de poro (Ribo et al., 2005).

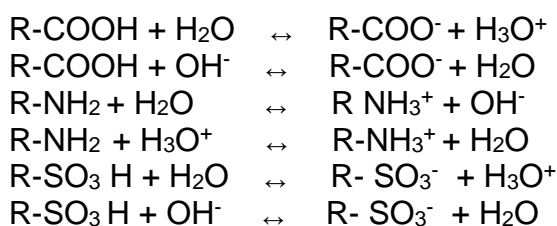
Los mecanismos de separación de electrolitos los podemos resumir en los siguientes (Peeters, et al, 1998; Yaroshchuk and Staude, 1992) :

- Efecto tamiz: tamaño de poro, tamaño del ión (exclusión por tamaño).
- Interacciones electrostáticas entre la membrana y los iones presentes o entre los iones mutuamente (exclusión por la carga).
- Efectos de la difusividad y solubilidad o una combinación ambas.

Además el rechazo salino, depende también del pH y las condiciones de operación: presión (P), temperatura (T^a), velocidad de circulación sobre la superficie de la membrana (efecto convectivo), así como de la concentración de la disolución.

El método más directo para probar la capacidad de separación de las membranas de nanofiltración, es determinar los rechazos salinos, que se asemejan al proceso de separación real (Childress and Elimelech, 1996; Nanda et al., 2008).

La carga que puede adquirir la capa activa de la membrana, dependerá de los grupos funcionales presentes en su composición, tales como carboxílicos (R-COOH), aminos (R-NH₂), y/o sulfónicos (R-SO₃H) y de su grado de disociación en función del pH de la disolución (Clayden et al., 2012 ; Allinger et al., 1976).



Teniendo en cuenta los equilibrios anteriores, un ácido carboxílico se puede disociar en agua para dar un protón y un ión carboxilato. Generalmente los valores de la constante de acidez (K_a) de los ácidos carboxílicos simples son de alrededor de 10⁻⁵.

Para la mayoría de las aminas los valores de K_b son del orden de 10⁻³ y el equilibrio de la reacción de disociación se encuentra desplazado hacia la izquierda. Una amina puede sustraer un protón del agua, formando un ión amonio y un ión hidroxilo. Los grupos sulfónicos son mucho más ácidos que los grupos carboxílicos.

De acuerdo con los equilibrios anteriores, a valores altos de pH (medio básico), una membrana que tenga grupos carboxílicos se cargará negativamente (-); a valores bajos de pH (medio ácido), los grupos amino se protonan y la capa activa de la membrana se cargará positivamente. Las membranas estudiadas son del grupo TFC (Thin Film Composite), membranas compuestas de poliamida aromática, por lo que los grupos de la capa activa serán fundamentalmente del tipo carboxilo y amino. Un ejemplo de lo que sucedería en la superficie del polímero se muestra en la Fig. 9.1.61 (Hu et al. 2012, Pasche et al. 2008)

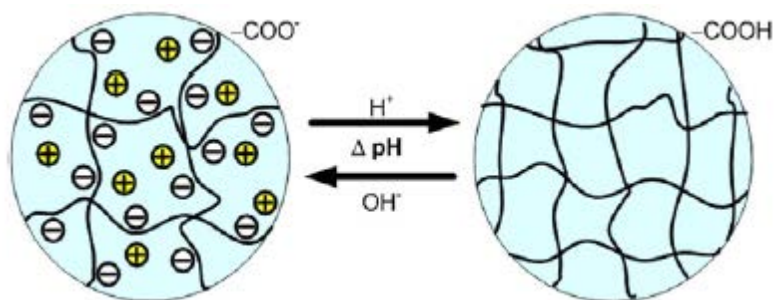


Fig. 9.1.61. Ejemplo de variación de la estructura en función del pH.

Peeters, et al (1998) y Soltanieh and Mouvasi et al (1999) entre otros, utilizan el criterio de la carga de la membrana para su clasificación:

- Negativas (-)
- Positivas(+)
- Bipolares.

Las negativas suelen tener grupos carboxilato ($R-COO^-$), las positivas grupos amonio ($R-NH_3^+$) y las bipolares se pueden formar mediante procesos de adsorción, por ejemplo de grupos sulfónicos sobre membranas positivas o grupos amino sobre membranas negativas (Soltanieh and Mousavi, 1999).

Los efectos de la carga de la membrana sobre el rechazo selectivo de diferentes iones tipos de iones, pueden verse en las Fig. 9.1.62 y 63 (Jirage and Martin, 1999)

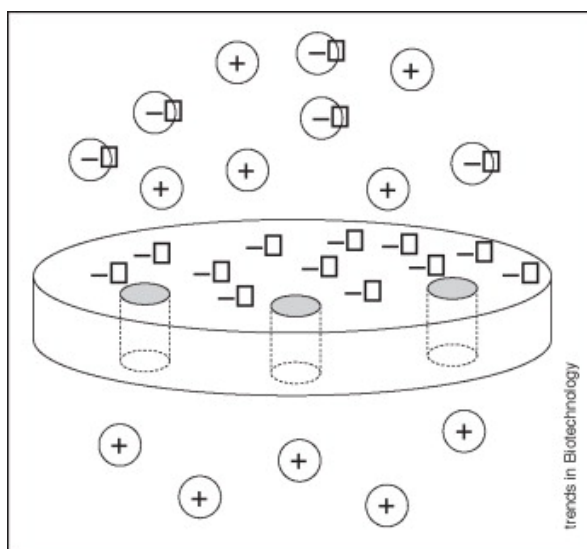


Fig. 9.1.62. Diagrama esquemático de una membrana nanotubular de oro que actúa como selectora de iones.

Aplicando un potencial negativo a la superficie de oro, esta deja pasar los cationes e impide el paso de los aniones. Por el contrario, un potencial positivo dejará pasar a los aniones e impedirá el paso de los cationes.

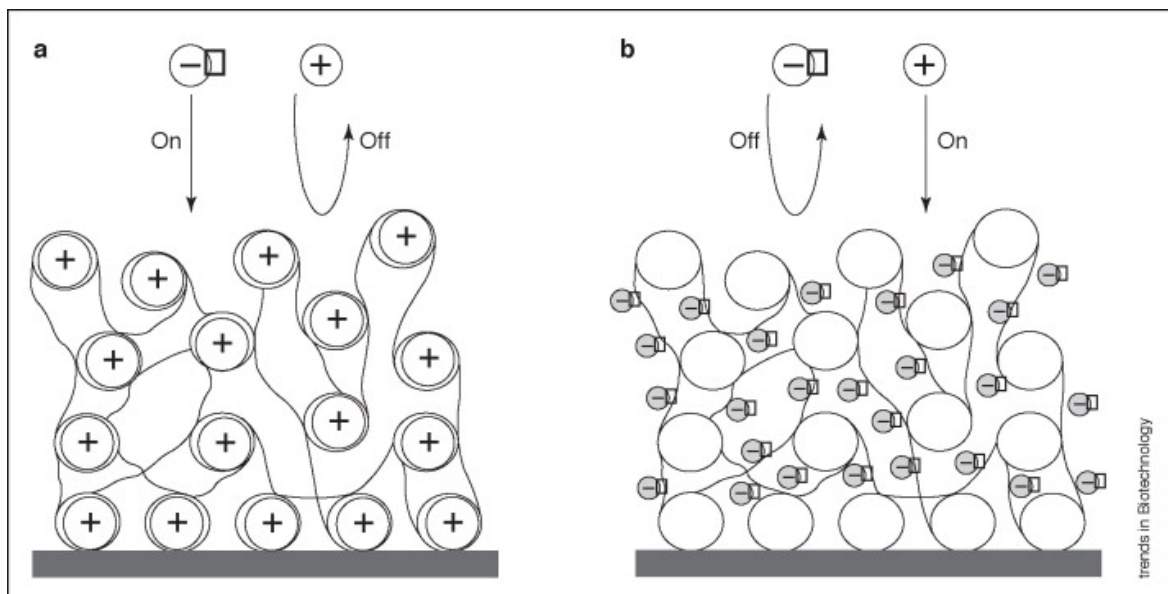


Fig. 9.1.63. Diagrama esquemático del efecto del pH en una membrana compuesta polimérica. (TFC). (a) Bajos pH's. (b) Altos pH's.

A bajos pH's, la capa activa se protona (adquiere carga positiva), deja pasar a los aniones, impidiendo al mismo tiempo el paso de los cationes que son rechazados. A elevados pH's, la superficie del polímero adquiere carga negativa debido a los grupos carboxilo, dejando pasar a los cationes y bloqueando el paso de los aniones.

Por las razones expuestas, la presencia de carga superficial en la capa activa de la membrana, afectará a su permeabilidad y selectividad debido a que la interfase membrana-disolución se verá fuertemente afectada (Kukizaki., 2009).

9.1.3.2. Rechazo salino en relación con la carga de la membrana

Con el objeto de explicar el rechazo salino de una membrana cargada, es preciso considerar previamente lo que ocurre en el entorno de la misma en presencia de iones de distinta naturaleza. Un ejemplo visual lo proporciona el modelo de la doble capa (Fig. 9.1.64, 65).

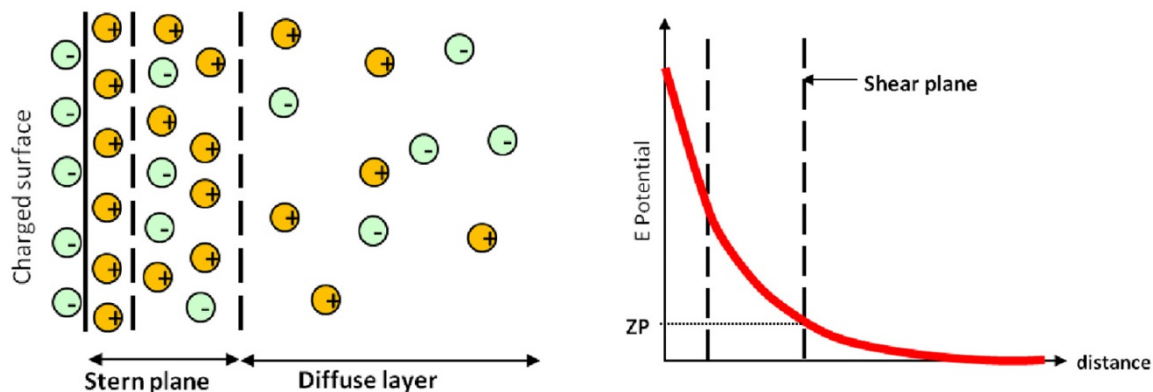


Fig. 9.1.64. Ejemplo de doble capa sobre una superficie con carga negativa. Fuente: Idraflot, 2016.

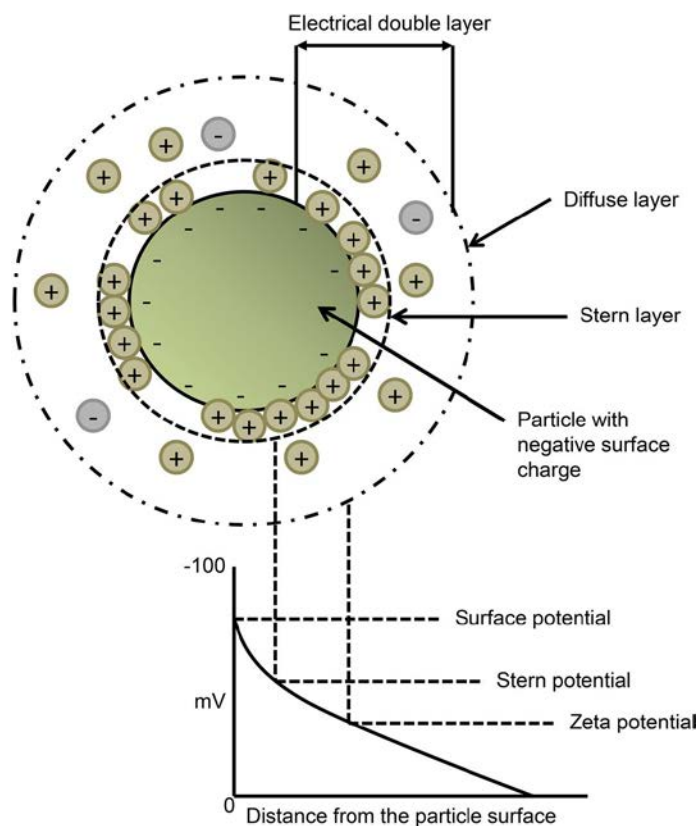


Fig. 9.1.65. Modelo de doble capa alrededor de una partícula cargada. Fuente : Yingchoncharoe et al. (2016).

Cuando una membrana o bien una partícula cargada está rodeada de iones, los que tienen carga opuesta se acumulan alrededor de la superficie cargada. Se forma un gradiente de concentración entre la superficie de la membrana o la partícula y la disolución (doble capa). Esta disposición de doble capa eléctrica alrededor de la superficie, está formada por una capa interna llamada “*capa de Stern*” y una capa externa llamada “*capa difusa*”. Los iones en la capa de Stern están fuertemente unidos a la superficie cargada, mientras que los iones en la

capa difusa están asociados con menos fuerza. Existe un límite teórico dentro de la capa difusa en la que los iones dentro de este límite forman una entidad estable con la superficie cargada, mientras que los iones más alejados del límite permanecen asociados con el fluido. La diferencia de potencial entre el fluido más externo y la capa que contiene iones cargados de forma opuesta que están unidos a la superficie cargada, se denomina “*potencial z*” (ZP) (Martínez et al., 2002)

En el caso concreto de las membranas de nanofiltración (NF), con una capa activa cargada negativamente (-) en presencia de iones, ocurriría un fenómeno semejante.

La membrana negativa (-) atraería a los iones de carga opuesta (+) (*contra-iones*) formando una capa compacta alrededor de su superficie (*capa de Stern*) y el plano que pasa por el centro de carga de estos contra-iones se conoce como *plano de Stern*. Los otros contra-iones presentes en la disolución son también atraídos por la membrana, pero al llegar a la capa Stern serían rechazados por aquella. Estos contra-iones presentes en la disolución forman la llamada *capa difusa* y su concentración disminuye desde la superficie de la membrana hasta alcanzar un equilibrio en seno de la disolución (Hunter, 1981; Dina et al. 2001; Peña, 2010).

Por el contrario, la concentración de co-iones (-) (es decir, iones con la misma carga que la membrana), sobre la superficie de la membrana será menor que en la disolución, al revés de lo que ocurre con los contra-iones (+).

Debido a esta diferencia de concentración de los iones en el entorno de la superficie de la membrana, se genera una diferencia de potencial entre la membrana y la disolución para mantener el equilibrio electroquímico. Este potencial se denomina potencial de Donnan (E_{Don}), de forma que los co-iones son repelidos por la membrana, mientras que los contra-iones son atraídos. De igual forma la diferencia de concentración de los iones entre la membrana y el entorno de la disolución, origina una diferencia de presión osmótica entre la membrana y la disolución. A medida que se asume el equilibrio termodinámico, el potencial de Donnan, E_{Don} , compensará esta diferencia de presión osmótica.

La expresión matemática del potencial Donnan E_{Don} es la siguiente (Peeters, et al. 199):

$$E_{Don} = (RT / z_i F) \ln (c_{i,m} / c_i) \quad (2)$$

Donde R, es la constante de los gases perfectos, T la temperatura absoluta, F la constante de Faraday, z_i la carga del ión y c_i y $c_{i,m}$, son las concentraciones del ión en la disolución y la superficie de la membrana.

El potencial Donnan depende de varios factores tales como: valencia del co-ion; valencia del contra-ion; concentración de carga fija en la membrana, así como la concentración de sal en la disolución (fuerza iónica).

La repulsión de los co-iones desde la superficie de la membrana puede describirse por la exclusión de Donnan y el rechazo del ion co-ion, determina el rechazo de la sal. Al aumentar el potencial Donnan se incrementa el rechazo salino. Una mayor valencia del co-ión y una menor valencia del contra-ión causarán un aumento del potencial de Donnan y, por lo tanto, un aumento en el rechazo y viceversa. Finalmente debemos tener en cuenta, que al incrementarse la concentración de la sal en la disolución (y aumentar la fuerza iónica) y disminuir la carga fija de la membrana, la concentración del co-ión en la membrana aumenta (Ec. 2) y por lo tanto, se producirá una disminución de la exclusión Donnan del co-ion de la membrana, pasando más fácilmente a su través, lo que provocará un descenso del rechazo salino.

9.1.3.3. Clasificación de las membranas por su carga (Serie de Peeters)

En el estudio del rechazo salino en relación con la carga de la membrana, se emplearon disoluciones modelo tipo 1:1 (NaCl), 2:1 (CaCl₂) y 1:2 (Na₂SO₄). Los resultados obtenidos dan una idea general del tipo de carga superficial de la capa activa.

De acuerdo con los criterios de Peeters et al, (1998), las membranas pueden clasificarse en los siguientes grupos:

(1) *Membranas para las que la exclusión Donnan parece desempeñar un papel importante.*

1.a) *Secuencia de rechazo $R (Na_2SO_4) > R (NaCl) > R (CaCl_2)$ (Fig. 9.1.66)*

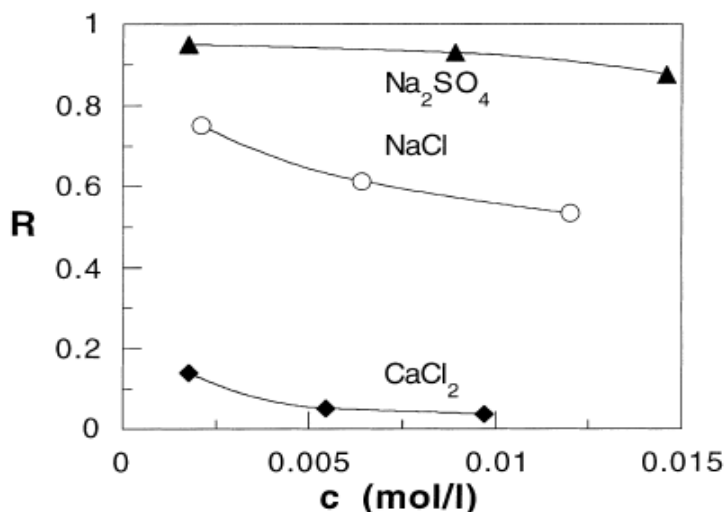


Fig. 9.1.66. Rechazo de las diferentes sales en función de la concentración. Membrana, ASP35 (Advanced Membrane Technology). Diferencia de presión aplicada $\Delta P= 5$ bar.

Esta secuencia es típica de una membrana cargada negativamente. En líneas generales el rechazo disminuye con la concentración.

1.b) *Secuencia de rechazo $R(\text{CaCl}_2) > R(\text{NaCl}) > R(\text{Na}_2\text{SO}_4)$* (Fig. 9.1.67)

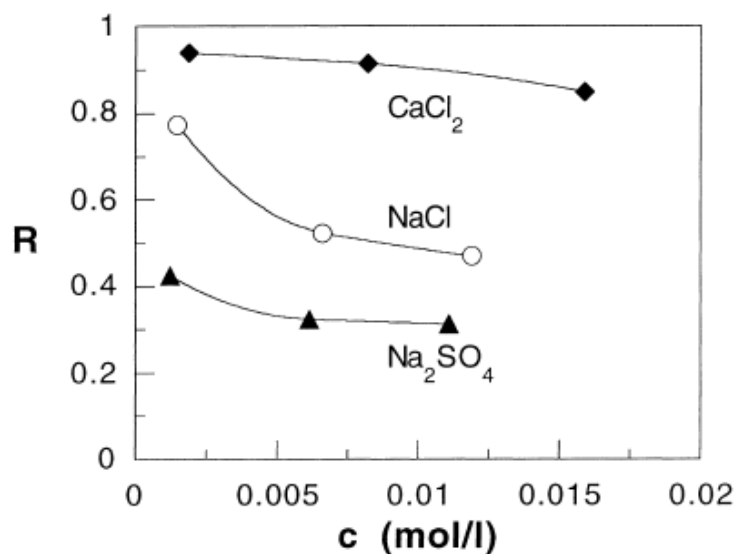


Fig. 9.1.67. Rechazo de las diferentes sales en función de la concentración. Membrana, MPF21 (Kiryat Weidmann). Diferencia de presión aplicada $\Delta P= 5$ bar.

La secuencia de rechazo se invierte en comparación con la del primer tipo de membrana. Esta secuencia es típica para las membranas cargadas positivamente. La retención de este tipo de membrana también disminuye con el aumento de la concentración de sal.

(2) *Membranas para las que la retención se determinó por diferencias en los coeficientes de difusión entre las sales*

Secuencia de rechazo R: $R(\text{Na}_2\text{SO}_4) > R(\text{CaCl}_2) > R(\text{NaCl})$ (Fig. 9.1.68)

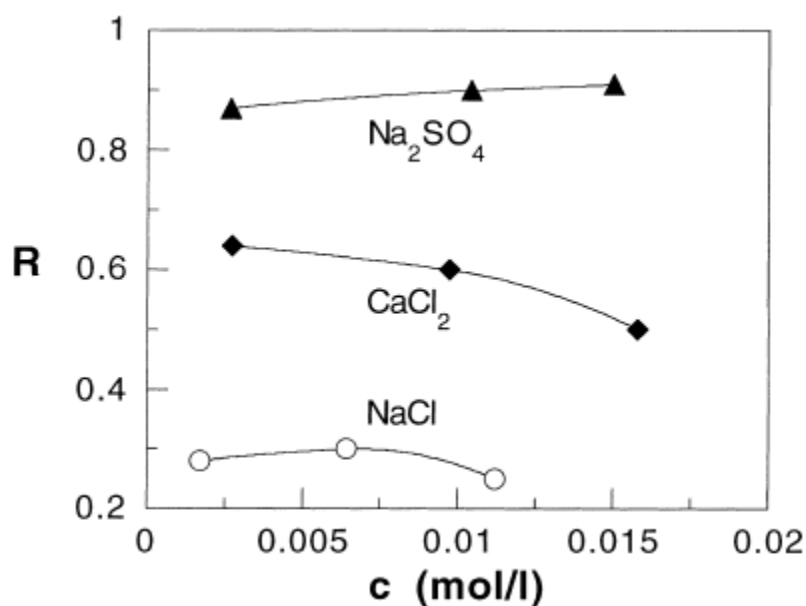


Fig. 9.1.68. Rechazo de las diferentes sales en función de la concentración. Membrana, NF45 (Film Tec-Dow).Diferencia de presión aplicada $\Delta P = 5$ bar.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las tres membranas ensayadas: AFC80, AFC40 y AFC30. En los ensayos se utilizaron disoluciones aproximadamente isotónicas de NaCl (0.01M); CaCl₂ y Na₂SO₄.

Las experiencias fueron realizadas a 30°C y a tres velocidades de circulación, $v = 3,489$ m/s ($Q_c = 1600$ L/h); $v = 2,180$ m/s ($Q_c = 1000$ L/h) y $v = 0,872$ m/s ($Q_c = 400$ L/h).

9.1.3.3.1. Membrana AFC80

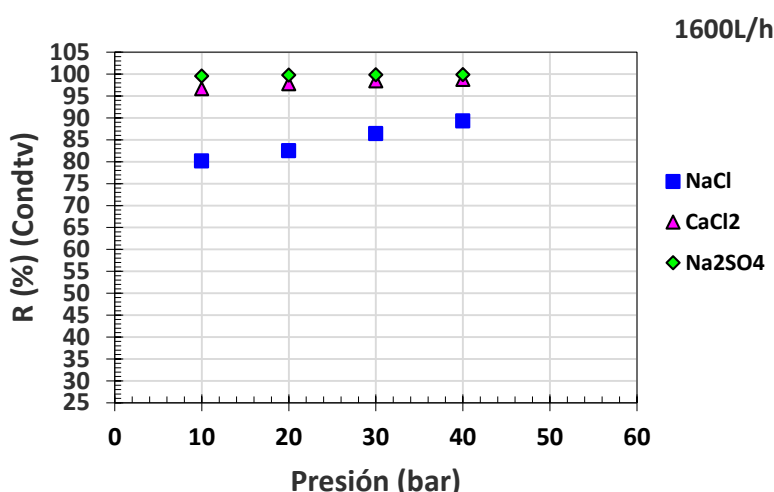


Fig. 9.1.69. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC80^{PCl}. $T^a = 30^\circ\text{C}$, $Q_c = 1600$ L/h ; $v = 3,487$ m/s.

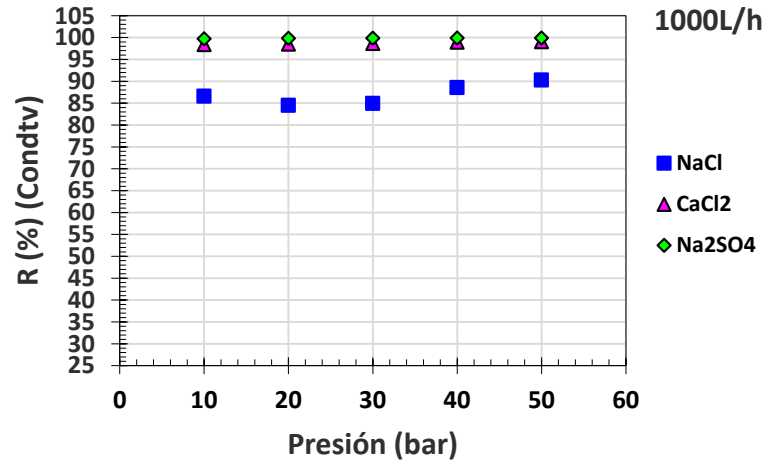


Fig. 9.1.70. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC80^{PCI}. T^a= 30°C, Q_c= 1000 L/h ; v= 2,180 m/s.

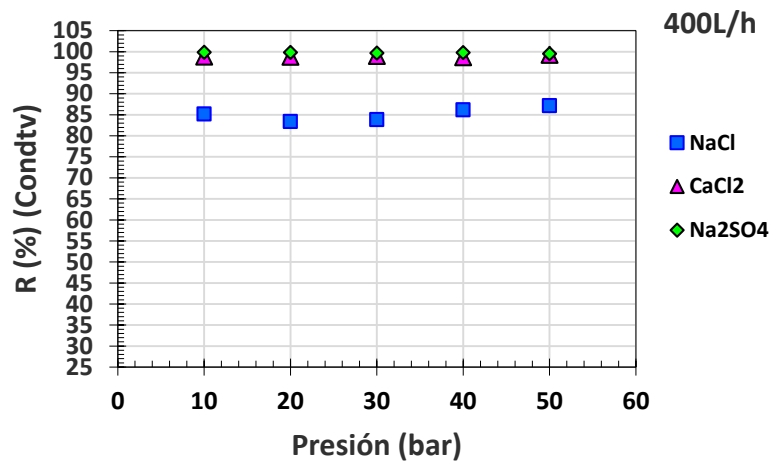


Fig. 9.1.71. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC80^{PCI}. T^a= 30°C, Q_c= 400 L/h ; v= 0,872 m/s.

En todos los casos la secuencia de rechazo R es la siguiente:

$$R (Na_2SO_4) \geq R (CaCl_2) > R (NaCl)$$

Esta secuencia se corresponde con el tipo (2), en la cual la membrana tiene una carga ligeramente negativa, pero donde el rechazo se explica por la diferencia de difusividades de las sales utilizadas, cuya secuencia es inversa, de tal forma que a mayor difusividad menor rechazo.

$$D (NaCl) > D (CaCl_2) > D (Na_2 SO_4) \text{ (ver Anexo)}$$

La secuencia se parece a la membrana NF45 (Fig. 9.1.68), con la gran diferencia que el rechazo para el CaCl_2 es mucho mayor que el del NaCl y se aproxima al del Na_2SO_4 . Esta diferencia de comportamiento podría explicarse por la diferencia del tamaño correspondiente al radio hidratado de Ca^{2+} (0,412 nm), respecto al Na^+ (0,358 nm) y a su menor coeficiente de difusión.

$$r_{\text{hidratado}} \text{Ca}^{2+} (0,412 \text{ nm}) > r_{\text{hidratado}} \text{Na}^+ (0,358 \text{ nm}) ; D (\text{Ca}^{2+}) < D(\text{Na}^+)$$

Resultados parecidos para la membrana NF40 ensayando con MgCl_2 fueron encontrados por Nyström et al (1995).

En todos los casos se observa que el rechazo salino aumenta con la presión de operación debido al aumento del flujo de permeado en cada caso.

En cuanto a los efectos de la velocidad de circulación sobre la superficie de la membrana, no son significativos, ya que en todos los casos el flujo es turbulento:

$$Re \approx 50.000 (v=3,489 \text{ m/s}) ; Re \approx 30.000 (v=2,180 \text{ m/s}) ; Re \approx 12.500 (v=0,879 \text{ m/s})$$

Se observa un ligero descenso de los rechazos para la velocidad de circulación más baja, probablemente debido a los efectos del aumento de la polarización por concentración.

9.1.3.3.2. Membrana AFC40

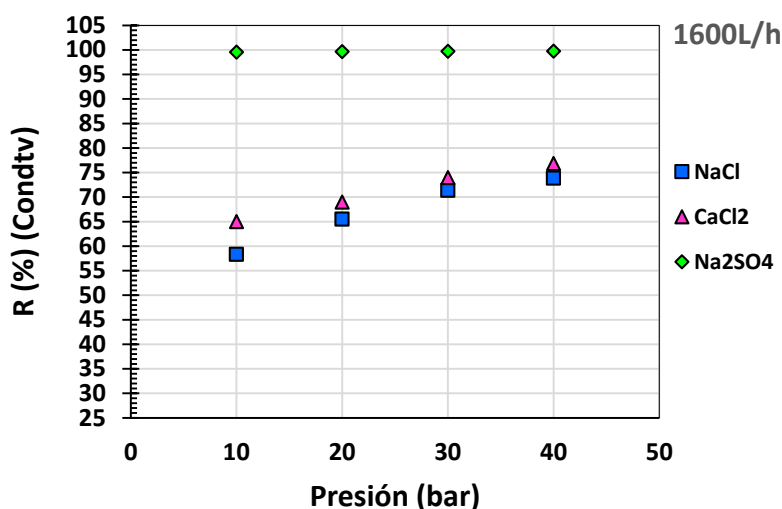


Fig. 9.1.72. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC40^{PCl}. T^a= 30°C, Q_c= 1600 L/h ; v= 3,489 m/s.

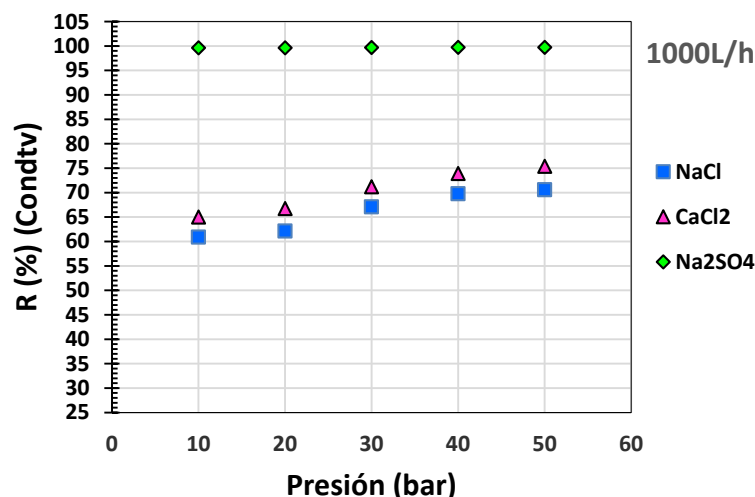


Fig. 9.1.73. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC40^{PCI}. T^a= 30°C, Q_c= 1000 L/h ; v= 2,180 m/s.

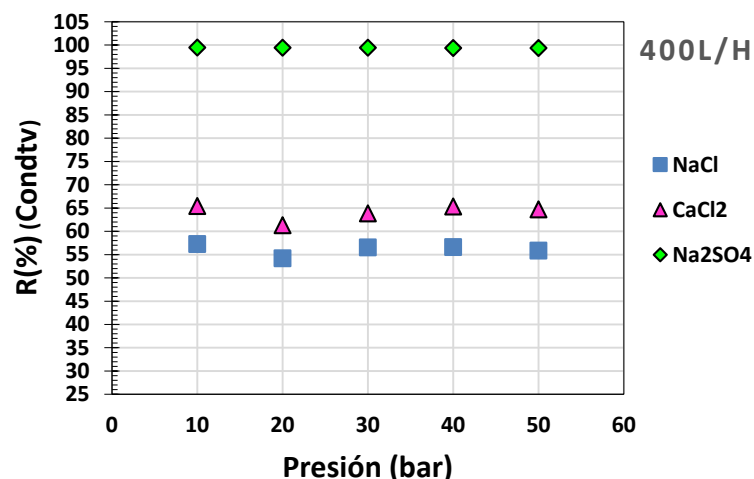


Fig. 9.1.74. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC40^{PCI}. T^a= 30°C, Q_c= 1000 L/h ; v= 2,180 m/s.

En todos los casos la secuencia de rechazo R es la siguiente:

$$R (Na_2SO_4) > R (CaCl_2) \geq R (NaCl)$$

Esta secuencia se corresponde con una membrana de comportamiento intermedio entre el Tipo (1) y el Tipo (2), en la cual la capa activa tiene una carga más negativa que la anterior membrana AFC80. Esto es compatible con el hecho observado del menor rechazo para el CaCl₂ que actuará como contra-ión acercándose a la superficie de la membrana. El rechazo se explica por la diferencia de difusividades de las sales utilizadas, cuya secuencia es inversa, de tal forma que a mayor difusividad menor rechazo.

$$D (NaCl) > D (CaCl_2) > D (Na_2 SO_4) \text{ (ver Anexo)}$$

La secuencia se parece más la membrana NF45 (Fig. 9.1.68) que en el caso anterior, con la diferencia de que el rechazo para el CaCl_2 es ligeramente mayor que el del NaCl y muy alejado del Na_2SO_4 . Esta diferencia de comportamiento podría explicarse por la diferencia del tamaño correspondiente al radio hidratado de Ca^{2+} (0,412 nm), respecto al Na^+ (0,358 nm) y a su menor coeficiente de difusión.

$r_{\text{hidratado}} \text{Ca}^{2+} (0,412 \text{ nm}) > r_{\text{hidratado}} \text{Na}^+ (0,358 \text{ nm}) ; D (\text{Ca}^{2+}) < D(\text{Na}^+)$ (ver Anexo)

En este caso la menor retención para el cloruro de calcio (contra-iones bivalentes, co-ion monovalente) está de acuerdo con el modelo de exclusión Donnan, confirmando así el aumento de la carga negativa respecto a la anterior membrana AFC80.

En todos los casos se observa que el rechazo salino aumenta con la presión de operación debido al aumento del flujo de permeado para los caudales de 1600 L/h y 1000 L/h. Los efectos de la velocidad de circulación sobre la superficie de la membrana, en este caso son más significativos que en el caso de la membrana AFC80. Así se observa, que para la velocidad de circulación menor (0,878 m/s), el rechazo se mantiene prácticamente constante para todas las presiones e inferior al encontrado para las velocidades superiores. De esta forma el rechazo para el NaCl y CaCl_2 baja del intervalo del 60-75% encontrado a altas velocidades, hasta un 65-55 %, para la velocidad menor. Este descenso de los rechazos probablemente son debidos a los efectos del aumento del espesor de la capa de polarización, al disminuir el régimen turbulento.

9.1.3.3.3. Membrana AFC30

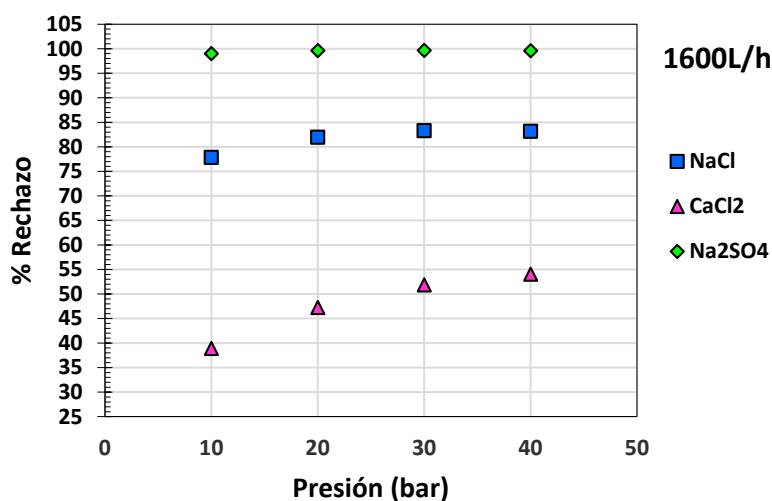


Fig. 9.1.75. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC30^{PCI}. T^a= 30°C, Q_c= 1600 L/h ; v= 3,489 m/s.

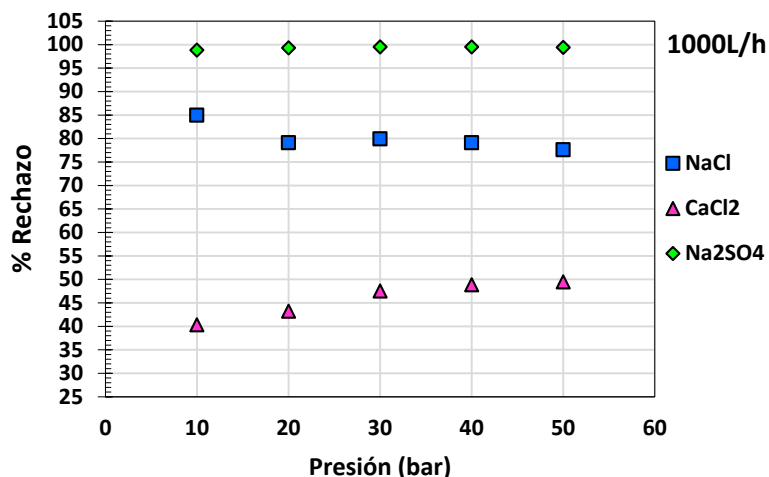


Fig. 9.1.76. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC30^{PCI}. T^a= 30°C, Q_c= 1000 L/h ; v= 2,180 m/s.

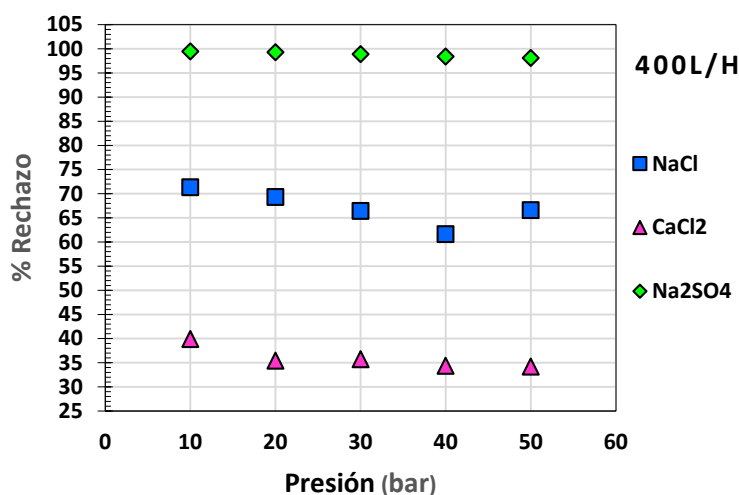


Fig. 9.1.77. Evolución del rechazo con la presión, para las diferentes sales ensayadas. Membrana AFC30^{PCI}. T^a= 30°C, Q_c= 400 L/h ; v= 0,872 m/s.

En todos los casos la secuencia de rechazo R es la siguiente:

$$R (Na_2SO_4) > R (NaCl) > R (CaCl_2)$$

Esta secuencia se corresponde con una membrana cuyo comportamiento es del Tipo (1), en la cual la capa activa tiene una carga típicamente negativa. Esto es compatible con el hecho observado del menor rechazo para el CaCl₂ que actuará como contra-ión acercándose a la superficie de la membrana.

La secuencia se asemeja a la membrana ASP35 (Advanced Membrane Technology (Fig. 9.1.66) en la cual el NaCl, como sal simétrica con dos iones monovalentes (co-ión y contra-ión) tiene un rechazo intermedio entre el Na₂SO₄ y

el CaCl_2 . Este comportamiento se corresponde con una membrana donde el efecto de la exclusión Donnan es predominante.

En este caso la menor retención para el cloruro de calcio (contra-ion bivalente, co-ion monovalente) está de acuerdo con el modelo de exclusión Donnan, confirmando así la carga negativa respecto a las membranas anteriormente estudiadas (AFC80 y AFC40). De acuerdo con este razonamiento, la retención para el anión bivalente Na_2SO_4 es la más alta ya que posee un co-ion bivalente y un contra-ion monovalente. Este tipo de secuencia de retención fue observado por varios autores y también atribuido a la carga negativa de las membranas de nanofiltración utilizados (Simpson et al. 1987).

Los efectos de cribado electrostático unidos a la exclusión Donnan, son el mecanismo que explica el comportamiento del rechazo salino en multitud de membranas de nanofiltración, puesto de manifiesto en multitud de experiencias por varios autores (Szoke, et al. 2003; Teixeira et al. 2005; Tanninen, et al. 2006; Mazzoni et al. 2007)

Para los caudales elevados de 1600 L/h y 1000 L/h, se observa que el rechazo salino aumenta con la presión de operación debido al aumento del flujo de permeado. Los efectos de la velocidad de circulación sobre la superficie de la membrana, sobre el rechazo salino, son más significativos que en el caso de las membranas AFC80 y AFC40, salvo para el sulfato sódico, que debido a su elevado rechazo este se mantiene prácticamente constante. Así se observa, que para la velocidad de circulación menor (0,878 m/s), el rechazo del NaCl se mantiene en un rechazo del 65%, frente al 80% a velocidades más altas. La situación para el CaCl_2 sufre también cambios significativos, pasando de un rechazo del 40% al 55% cuando la presión aumenta de 10 a 50 bar con un caudal de circulación de 1600 L/h. Cuando el caudal es de 1000 L/h el rechazo pasa del 40 al 50%. Por el contrario cuando el caudal es de 400 L/h ($v=0,872$ m/s) se produce un claro descenso del rechazo 40 % al 35% en el mismo intervalo de presiones considerado. Esto supone un descenso del rechazo del 50 % al 35% cuando el caudal de circulación para de 1600 L/h a 400 L/h a la presión de 40 bar. Este

descenso de los rechazos probablemente son debidos a los efectos del aumento del espesor de la capa de polarización (CP), al disminuir el régimen turbulento.

9.1.3.3.4 Resumen de la carga de las membranas

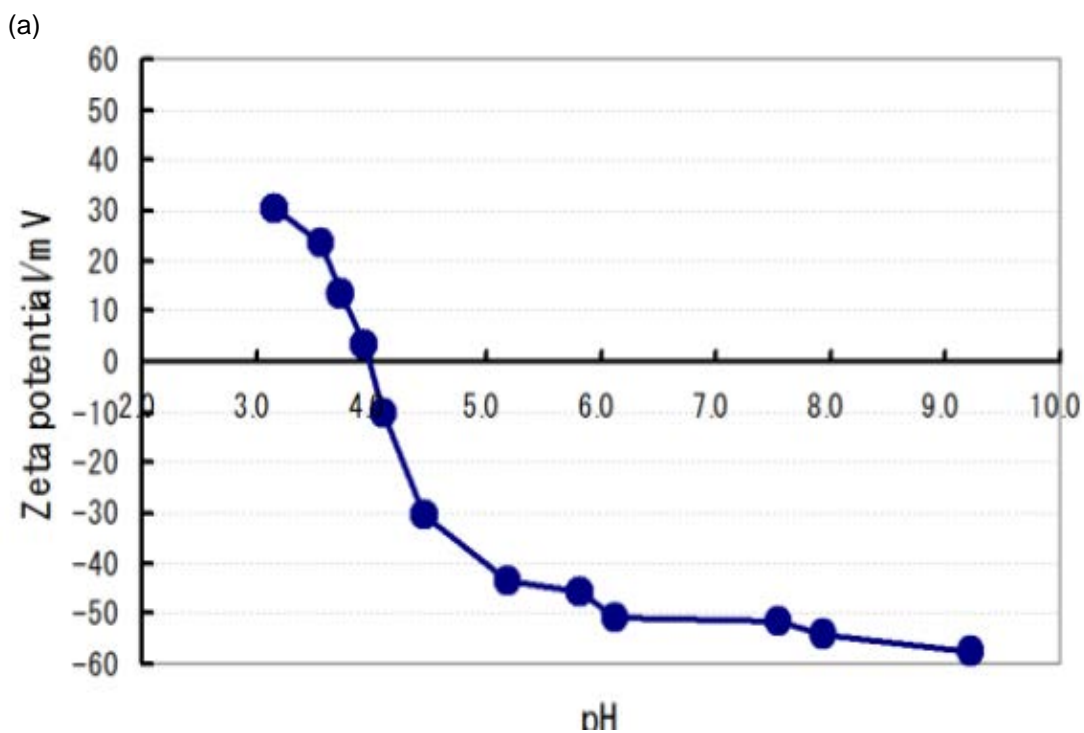
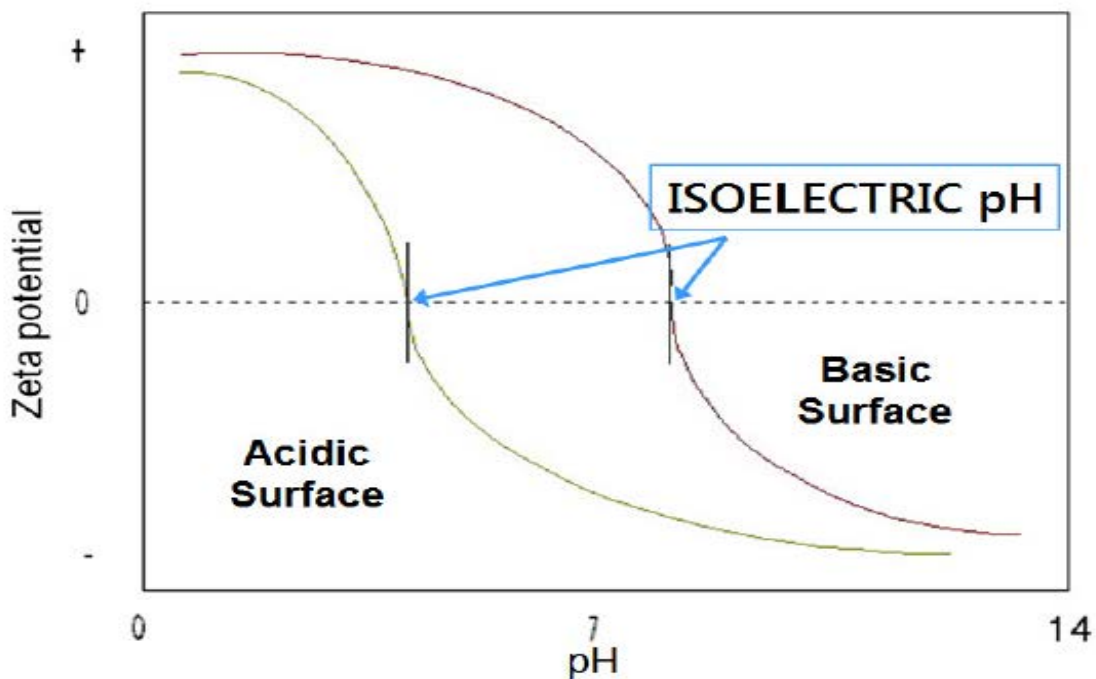
A la vista de los resultados experimentales obtenidos sobre la carga de las membranas utilizando el criterio de Peeters, al (1988) de rechazo salino, podemos concluir que las membranas de nanofiltración (NF) ensayadas tienen carga negativa, con la secuencia de negatividad siguiente de más a menos negativa:

$$\mathbf{AFC30 > AFC40 > AFC80}$$

9.1.4. Potencial “Z”. Punto Isoeléctrico

Con el fin de profundizar en la naturaleza de la carga de las membranas, se determinó el Potencial "z" , con el objeto de conocer el Punto isoelectrico de las mismas y comparar los resultados obtenidos sobre la carga, de acuerdo con la serie de Peeters, analizada anteriormente.

El equipo mide los potenciales electrocinéticos de las membranas a diferentes pHs a partir del cual se define el punto isoelectrico (IEP) de las mismas. IEP significa el valor del pH donde el potencial zeta es cero, lo que significa que la carga neta de la membrana es cero. Cuando el potencial zeta es negativo también la carga de la membrana es negativa y viceversa (Martin et al. 2003). Una imagen de la determinación del Punto isoelectrico puede verse en la Fig. 9.1.78 (a) (b), (Bodycomb, 2016)



(b)

| | Results |
|--------------------|---------|
| Iso-electric point | pH 4.0 |

Fig. 9.1.78. (a) Ejemplo cualitativo del significado del Potencial "z" y el Punto Isoelectrico(IEP). (b) Determinación cuantitativa del IEP.

9.1.4.1. Medidas del potencial zeta en las membranas tubulares AFC

Las medidas del potencial zeta (PZ) en las membranas AFC de la marca PCI Membranes se realizaron en un equipo de medida “*SurPASS electrokinetic analyzer (Anton Paar GmbH)*” que permite analizar el potencial de flujo por unidad de presión en la superficie de la membrana (dU/dp [mV/mbar]) y esto es convertido en potencial zeta.

Las membranas ensayadas fueron la *AFC80*, *AFC40* y *AFC30*. Se optó por realizar las medidas de potencial a distintos pH con el fin de determinar el punto isoeléctrico de las membranas así como los valores de PZ a cada punto. En todos los barridos de pH realizados se comenzó de pH básicos a ácidos variando entre cada punto 0.5 unidades de pH. Para la variación de pH se utilizó ácido clorhídrico 0.1 M y en el caso de KCl y CaCl₂ se utilizaron gotas de hidróxido sódico 0.1 M para pasar la disolución del pH de disolución a un valor de 9.

Las sales empleadas y sus concentraciones se muestran en la Tabla 9.1.6. En todas las membranas se realizó la medición de potencial zeta en el intervalo de pH y concentraciones de sales que se muestra a continuación:

Tabla 9.1.6. Tipo de sales utilizadas en la determinación del Potencial “Z”

| Sal | Concentraciones | Rango de pH |
|---|---|---|
| Cloruro Potásico (KCl) | 10 ⁻³ M | Desde pH 9 a pH 2 |
| Cloruro Cálculo (CaCl ₂) | 10 ⁻³ M | Desde pH 9 a pH 2 |
| Cloruro de plomo (PbCl ₂) | 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 5.5x10 ⁻³ y 10 ⁻² M | Desde pH de disolución (aprox 5,5) a pH 2 |
| Cromato Potásico (K ₂ CrO ₄) | 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ , 5.5x10 ⁻³ y 10 ⁻² M | Desde pH de disolución (aprox 8) a pH 2 |

Las sales utilizadas y sus concentraciones se corresponden con las encontradas en la literature para este tipo de experiencias (KCl y CaCl₂). Las sales de Pb(II) y Cr(VI) se han empleado por motivos específicos relacionados con los objetivos de esta Tesis Doctoral, que trata de la aplicación de la Nanofiltración en el tratamiento de los vertidos de dichos metales. El conocimiento del punto isoelectrico (IEP) permitirá optimizar las condiciones de operación.

9.1.4.1.1. Membrana AFC80. Medidas del potencial “z”

En la Fig. 9.1.79 se representa el potencial “z” frente al pH. La membrana AFC80 es la que presenta mayor diferencia entre el potencial zeta para el cloruro potásico y el de las demás sales, respecto a las otras membranas. También se observa que a valores de pH superiores a 4, existe semejanza en el comportamiento entre el cloruro cálcico y el cromato potásico.

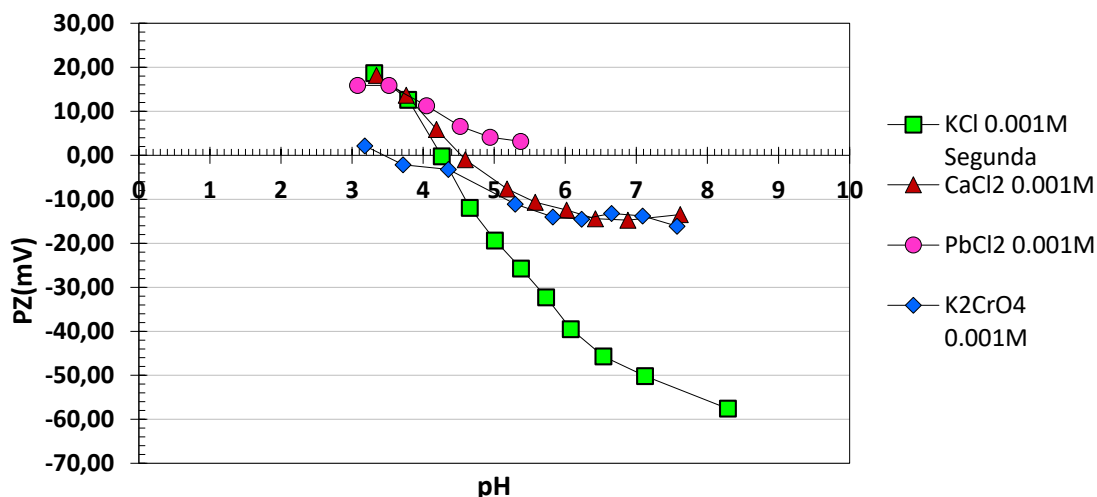


Fig.9.1.79. Potencial Z frente a pH para sales 10^{-3} M en la membrana AFC80.

En la Fig. 9.1.80, puede observarse como para la concentraciones de cloruro de plomo superiores a 10^{-3} M, todos los datos de PZ son positivos siendo los únicos negativos los valores iniciales de la concentración 10^{-4} M. Como veremos posteriormente, esta membrana en comparación con las membranas AFC30 y AFC40, es la que precisa de menor concentración para adquirir un potencial zeta positivo.

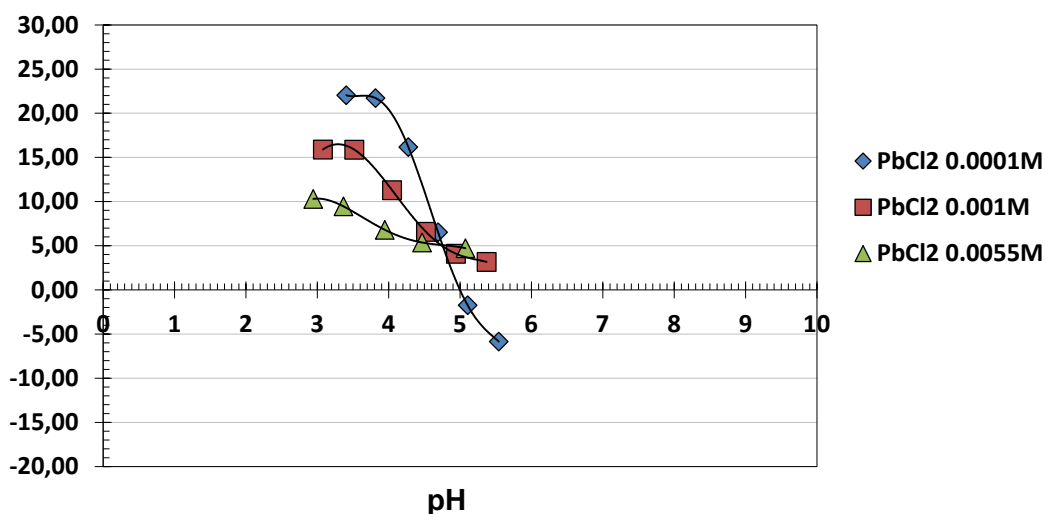


Fig.9.1.80: Potencial Z frente a pH para $PbCl_2$ en la membrana AFC80.

En la figura 9.1.81, se representa la evolución del potencial “z” frente al pH en la membrana AFC80, utilizando diferentes disoluciones de cromato potásico. Este comportamiento es semejante al correspondiente a las otras membranas como veremos más adelante.

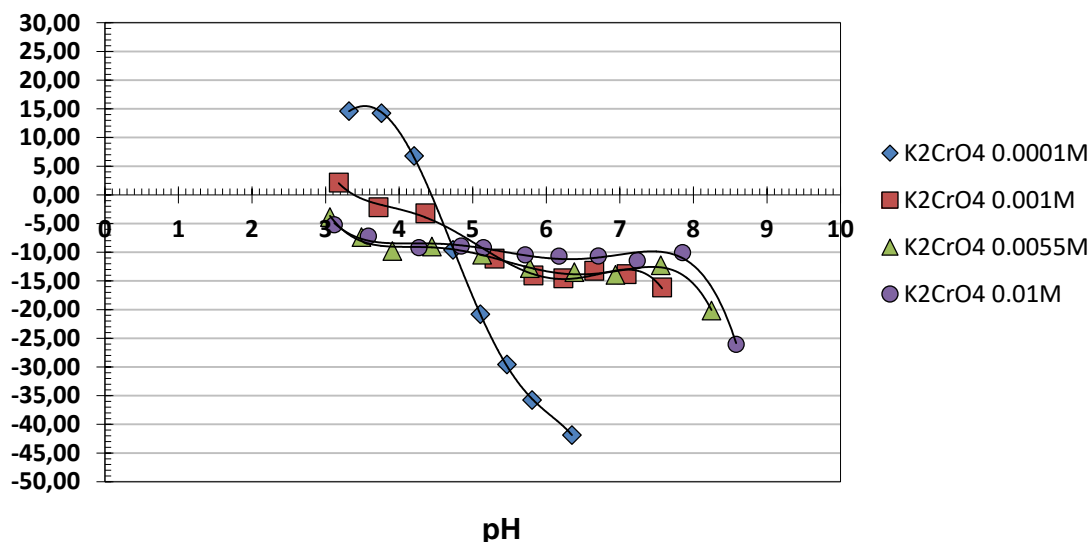


Figura 9.1.81. Evolución del Potencial Z frente al pH en la membrana AFC80, utilizando K₂CrO₄.

9.1.4.1.2. Membrana AFC40

Para la membrana AFC40 se realizaron las mismas experimentaciones que las expuestas anteriormente para la AFC80. En la Fig. 9.1.82 se representan los valores de potencial “z” frente al pH, observándose como los valores del cloruro potásico son mayores que los de las demás sales, siendo para valores para pH >4 la sal de plomo la que presenta valores de potencial más positivos

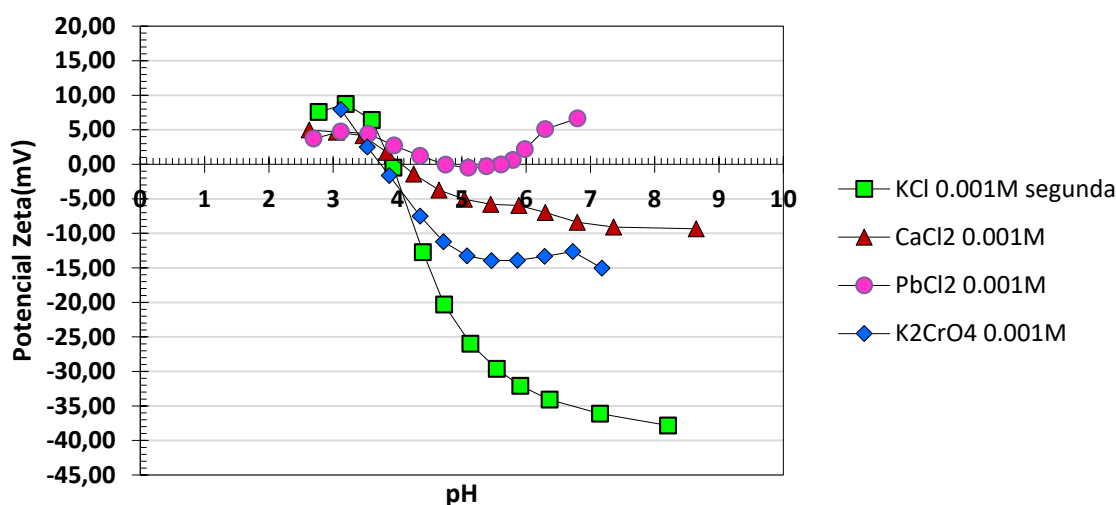


Fig. 9.1.82. Evolución del potencial “z” con el pH en la membrana AFC40.

En el estudio con la sal de Pb(II) (Fig. 9.1.83) se observan ligeras diferencias respecto al comportamiento de la membrana AFC30 dado que salvo en la menor concentración (10^{-4} M) y algunos datos de la segunda menor (10^{-3} M), todos los valores de potencial zeta son positivos indicando esto que la membrana no presenta un comportamiento negativo.

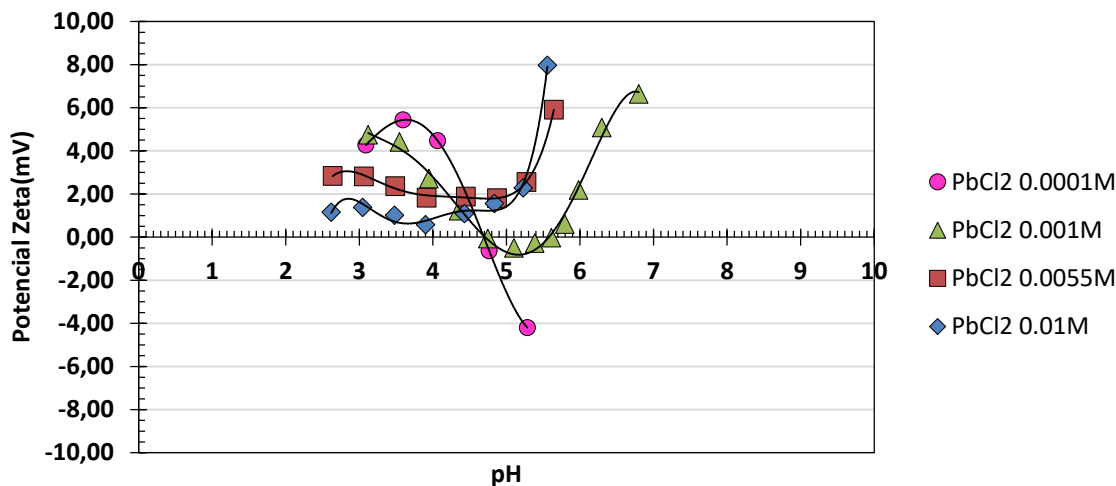


Fig. 9.1.83. Evolución del potencial “z” con el pH en la membrana AFC40, usando sales de Pb(II).

La evolución del potencial “Z” en la membrana AFC40 cuando se usa la sal de Cr(VI), se representa en la Fig. 9.1.84. De igual manera a lo que ocurre en la membrana AFC30 a medida que aumenta la concentración de cromato el potencial zeta se vuelve menos negativo y los valores del punto isoeléctrico son menores y se desplazan hacia la izquierda.

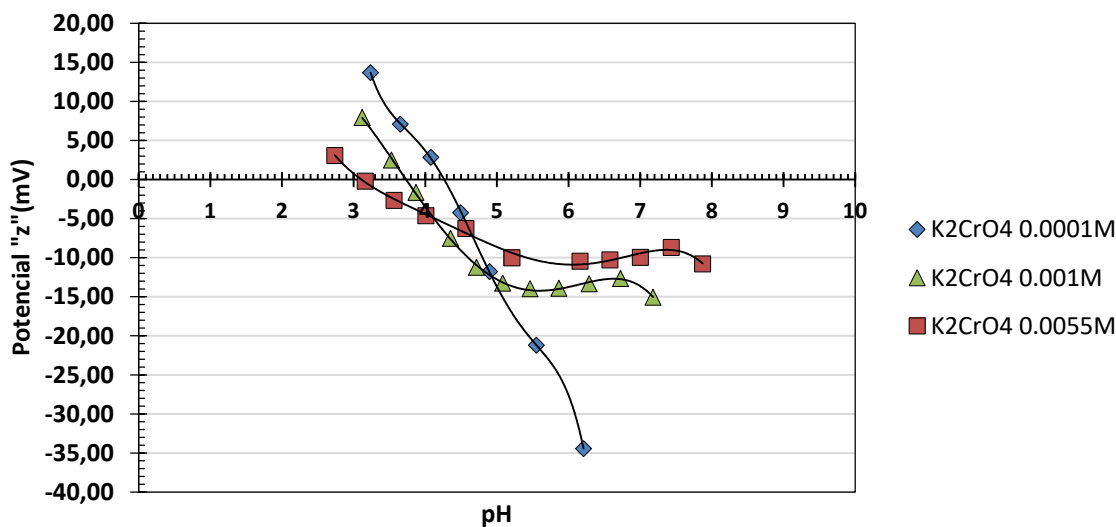


Fig. 9.1.84. Evolución del potencial “z”, con el pH en la membrana AFC40, utilizando sales de Cr (VI).

9.1.4.1.3. Membrana AFC30

En la Fig. 9.1.85 se recogen los resultados experimentales de la evolución del potencial "z", con el pH en la membrana AFC30. Se utilizaron sales del tipo 1:1 (NaCl); 2:1 (CaCl₂, PbCl₂) y 1:2 (Na₂SO₄; K₂CrO₄) con una concentración de 10⁻³ M. Puede observarse como mientras para el KCl los valores de PZ son más elevados, los correspondientes a las demás sales son más moderados, acentuándose este efecto para las sales de cationes divalentes. También puede apreciarse como para la sal de Pb (II) el punto isoeléctrico se desplaza hacia la derecha respecto al KCl, mientras que para la de Cr(VI) sucede lo contrario.

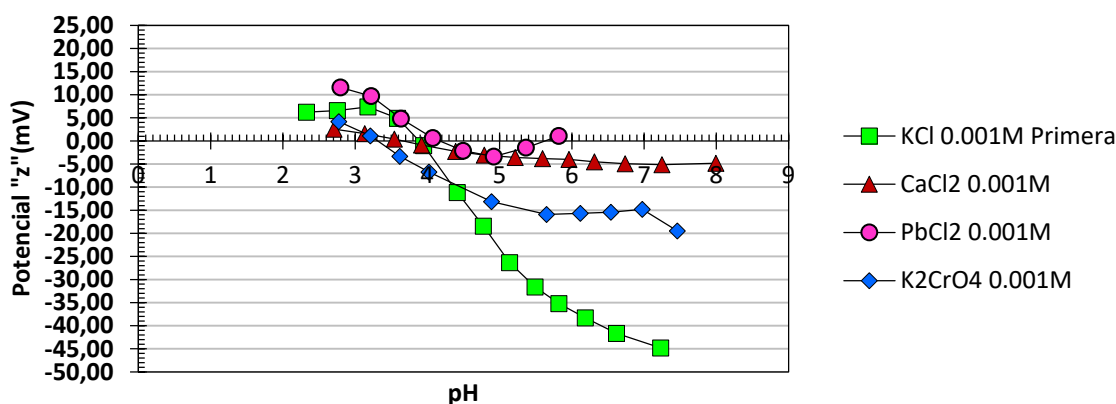


Fig.9.1.85. Evolución del potencial "z" con el pH utilizando el conjunto de sales.Membrana AFC30.

A continuación se muestran los resultados de la evolución del potencial "z" con el pH utilizando sales de Pb(II) de diferentes concentraciones (Fig. 9.1.86). Se observa que a valores de pH superiores al punto isoeléctrico, a medida que la concentración aumenta, el valor de potencial zeta se vuelve menos negativo, volviéndose positivo para las concentraciones altas y no corta con el eje.

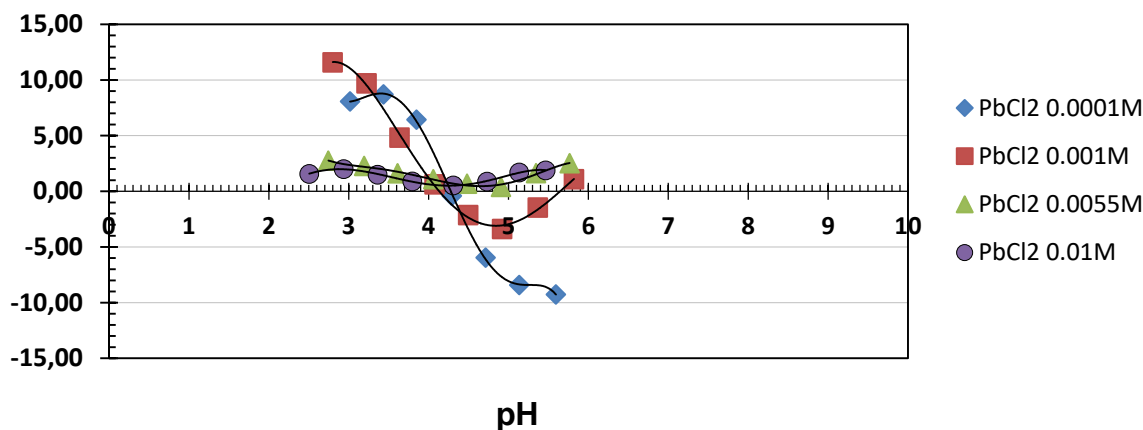


Fig. 9.1.86. Potencial "z" vs. pH y punto isoeléctrico en la membrana AFC30, con sales de Pb(II).

La evolución del potencial “z” con el pH utilizando sales de Cr(VI), se muestra en la Fig. 9.1.87. En este caso se observa el mismo efecto mencionado anteriormente, que al aumentar la concentración de la sal, los valores de PZ se vuelven menos negativos, sin que en ningún caso, estos valores llegaran a ser positivos como ocurría con las sales de Pb(II). También puede observarse en líneas generales como al aumentar la concentración las gráficas cortan con el eje en valores más ácidos desplazando el punto isoeléctrico hacia la izquierda.

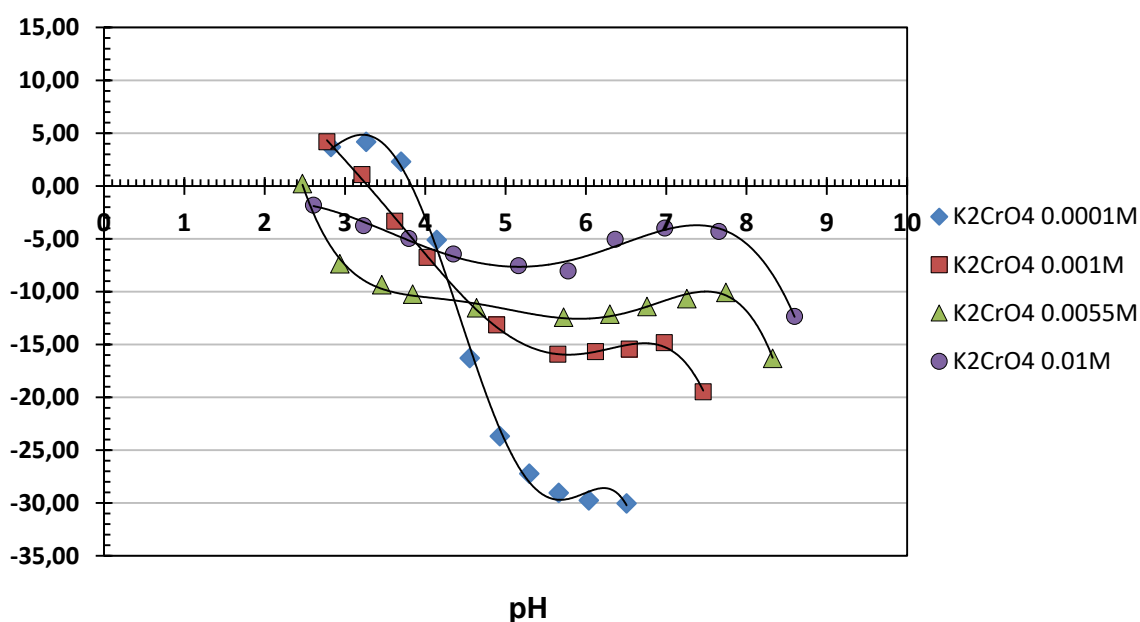


Fig. 9.1.87. Potencial “z” vs. pH y punto isoeléctrico en la membrana AFC30, con sales de Cr(VI).

9.1.4.1.4 Resumen del Punto Isoeléctrico de las membranas

La información para el conjunto de las membranas y sales utilizadas en las diferentes experiencias, se recoge en la Tabla 9.1.7.

Tabla 9.1.7. Resumen de los valores del Punto isoelectrico (IEP) para las diferentes membranas y sales utilizadas.

| Membrana | Sal | Sal | Pb(II) PbCl ₂ | | Cr(VI) K ₂ CrO ₄ | |
|----------|---------------|-----------------------------|--------------------------|--------|--|--------|
| | KCl 0,001M | CaCl ₂ 0,001M | 0,0001M | 0,001M | 0,0001M | 0,001M |
| AFC80 | 4,2 | 4,5 | 5,0 | ----- | 4,4 | 3,3 |
| AFC40 | 4,1 | 4,2 | 4,7 | 4,7 | 4,2 | 3,7 |
| AFC30 | 3,7 | 3,6 | 4,3 | 4,2 | 3,8 | 3,3 |

Los resultados encontrados para el punto isoeléctrico (IEP), son muy similares a los hallados por otros investigadores para membranas a base de poliamidas aromáticas (Schaep and Vandecasteele, 2001; Sbai et al., 2003; Lin et al., 2007; Nanda et al., 2008; Simon et al., 2009; Muthumareeswaran et al., 2017).

El objetivo que se persigue con la experiencia es poder determinar la naturaleza de la carga de las membranas de nanofiltración empleadas, ya que esta característica va influir poderosamente en las aplicaciones de las mismas, en la eliminación de la contaminación generada por los metales pesados tales como el Pb(II) y el Cr(VI).

A esta misma conclusión fueron destinadas las experiencias realizadas del rechazo salino de acuerdo con la secuencia de Peeters (1998) y posteriormente el conocimiento de la capa activa a partir de la información suministrada por el XPS que se verá en la próxima sección.

La información obtenida a partir de las experiencias del potencial "Z" suministran datos interesantes sobre la naturaleza de la carga de la membrana, cuando se pone en contacto con ciertos electrolitos y se varía el pH. Como ya se ha comentado en la sección 9.1.3.3, la carga que puede adquirir la capa activa de la membrana de nanofiltración, dependerá de los grupos funcionales presentes en su composición, tales como carboxílicos (R-COOH), aminos (R-NH₂), y/o sulfónicos (R-SO₃H) y de su grado de disociación en función del pH de la disolución. A pH's ácidos las membranas de nanofiltración (NF) poseen carga positiva debido a la protonación del grupo amino (NH₃⁺) y a pH's básicos tienen carga negativa por la descarboxilación del grupo ácido (COO⁻) (Bellona, 2005)

pH disolución > (IEP) : H₂N-poliamida-COO⁻ (carga negativa)

pH disolución < (IEP) : H₃N⁺-poliamida-COOH (carga positiva)

Por este motivo la naturaleza de la especie iónica, su concentración y el pH tienen un gran efecto sobre la superficie cargada y por lo tanto sobre su potencial "z" (Martin et al., 2003; Ribau et al. 2005).

En un análisis general, vemos como el punto isoeléctrico (IEP) desciende para todas las membranas y para todas las sales empleadas siguiendo la siguiente secuencia

$$\text{IEP (AFC80)} > \text{IEP (AFC40)} > \text{IEP (AFC30)}$$

Esto significa que el punto isoeléctrico se desplaza hacia la izquierda (pH más ácidos), desde la membrana AFC80 a la AFC30, lo cual es compatible con el hecho de que la carga superficial de la capa activa se hace más negativa (Zhou et al., 2009). De acuerdo con este criterio, las membranas tendrán la siguiente secuencia en cuanto a su carácter negativo (-)

$$(-) \text{ (AFC80)} < \text{ (AFC40)} < \text{ (AFC30)}$$

Estos resultados son coincidentes con los encontrados anteriormente teniendo en cuenta el análisis de Peeters (1998), de la secuencia de rechazos salinos de sales simples (ver sección 9.1.3.3.4).

Una magnífica recopilación y estudio del potencial “z” y sus aplicaciones, fue elaborado por Peña, (2010).

A continuación vamos analizar los resultados obtenidos en función del tipo de electrolito empleado, la fuerza iónica y el pH utilizado.

9.1.4.1.4.1. Efecto de la naturaleza del electrolito

En las experiencias se utilizaron sales del tipo 1:1 (NaCl); 2:1(CaCl₂ y PbCl₂) y 1:2 (K₂CrO₄). La naturaleza del electrolito va influir en los valores concretos del potencial “z”, así como en el punto isoeléctrico de la membrana (Huisman, et al, 2000)

Autores ya comentados como Peeters (1999), consideran que los cationes divalentes como el Ca²⁺ tienen un importante efecto en la superficie cargada, ya que no sólo interactúan eléctricamente, si no que pueden provocar efectos de adsorción o de formación de complejos mediante interacción química con la superficie de la membrana (Calvo et al., 1996). Por el contrario los iones

simétricos y de baja carga como los del tipo 1:1 (NaCl, KCl), los resultados sobre el potencial “z” serían muy similares, a estos se les llama *iones indiferentes* . Estas variaciones en el potencial “z” y en el punto isoeléctrico (IEP), se cumplen en las tres membranas ensayadas AFC80 (Fig.9.1.79); AFC40(Fig. 9.1.82) y la AFC39(9.1.85), donde los ensayos se hicieron con diferentes iones a la misma concentración.

Si comparamos el IEP encontrado para los electrolitos 1:1(KCl) y los del tipo 2:1 (CaCl₂ y PbCl₂), vemos como este se desplaza hacia la derecha para todas las membranas estudiadas. La adsorción de cationes con elevada carga produce una disminución de la carga negativa de la membrana, aumentando por lo tanto su carga positiva, por lo que su IEP se desplazará hacia la derecha del correspondiente a sales tipo 1:1. (Ribau, et al. 2005; Zho et al.2009). Estos efectos son más significativos para ión Pb²⁺ que para el Ca²⁺. Así por ejemplo el IEP de la membrana menos negativa (AFC80) pasa de 4,2 con KCl a un valor de 5,0, con Pb(II); la AFC40 varía desde 4,0 a 4,7 y la AFC30 pasa de 3,7 a 4,2, respectivamente. Esto evidencia la capacidad que tiene el Pb(II) para la formación de complejos con la membrana, lo que se traducirá en bajos rechazos en las membranas de nanofiltración y los efectos serán más acusados cuanto más negativa sea la membrana, por ejemplo el rechazo en la AFC30, debería ser menor que en la AFC80. Este hecho se ha comprobado y se verá en la sección del tratamiento de los vertidos con Pb(II).

Por lo que se refiere a los electrolitos asimétricos 1:2 (Na₂SO₄) algunos investigadores postulan que pueden formar complejos a pH's por encima del IEP, por lo que la membrana será más negativa y el IEP se desplazará hacia la izquierda tomando valores más bajos que los correspondientes a los obtenidos con sales simétricas tipo 1:1 (KCl) (Szymczyk, et al. 1999).

Estas observaciones fueron puestas de manifiesto en los resultados encontrados para el cromato potásico, un anión del mismo tipo 1:2, cumpliéndose para las tres membranas el desplazamiento hacia IEP más bajos (hacia la izquierda) respecto a lo encontrados con sales tipo 1:1 (ver Tabla 9.1.7) y Fig. 9.1.79; 9.1.82 y 9.1.85.

9.1.4.1.4.2. Efecto de la fuerza iónica

Para la misma especie iónica, a medida que aumenta su concentración, lo hace también la fuerza iónica y en estas condiciones muchos autores coinciden en que el potencial "z", disminuye a medida que aumenta aquella (Diná et al., 2001). La explicación de este fenómeno es debido a disminución de la carga en la capa difusa, por la penetración de los contra-iones en la misma, lo que provocará una disminución del valor absoluto del potencial "z".

Estas observaciones también fueron puestas de manifiesto en las experiencias realizadas, como puede verse por ejemplo en la membrana AFC80, con los resultados para diferentes concentraciones de Pb (II) a pH 3,5 (Fig. 9.1.80) o también en la membrana AFC40 para las disoluciones de cromato potásico al mismo pH (Fig. 9.1.84).

9.1.4.1.4.3. Efecto del pH

Las variaciones del potencial "z" con el pH, se debe a la modificación de la carga neta de la capa activa de las membranas de nanofiltración cuando se modifica aquel, como ya se ha puesto de manifiesto repetidamente, como consecuencia de la desprotonación del grupo carboxilo COO^- (a pH's, básicos), así como la protonación del grupo amino (NH_3^+) (a pH's ácidos). Estos supuesto son compatibles para membranas de poliamida aromática como las membranas estudiadas AFC80, AFC40 y AFC30.

En este caso los grupos R-CCOH y R-NH₂ presentes en la capa activa de las membranas de poliamida, la carga de la membrana puede variar de positiva (+) a negativa (-) en función del pH, positiva en medio ácido y negativa en medio básico.

Al pasar de positiva a negativa pasará por el punto isoeléctrico (IEP), y a ese pH la carga neta es cero. A valores de pH próximos al IEP, los valores de la carga serán pequeños. Este comportamiento puede verse en las diferentes figuras para las distintas sales y membranas ensayadas. Las tendencias pueden ser muy variables en función de la naturales de la membrana y la sal empleada en los ensayos, como puede verse en la Fig.9.1.88 (Kim et al. 1996). Las membranas ensayadas se corresponden con un comportamiento anfótero.

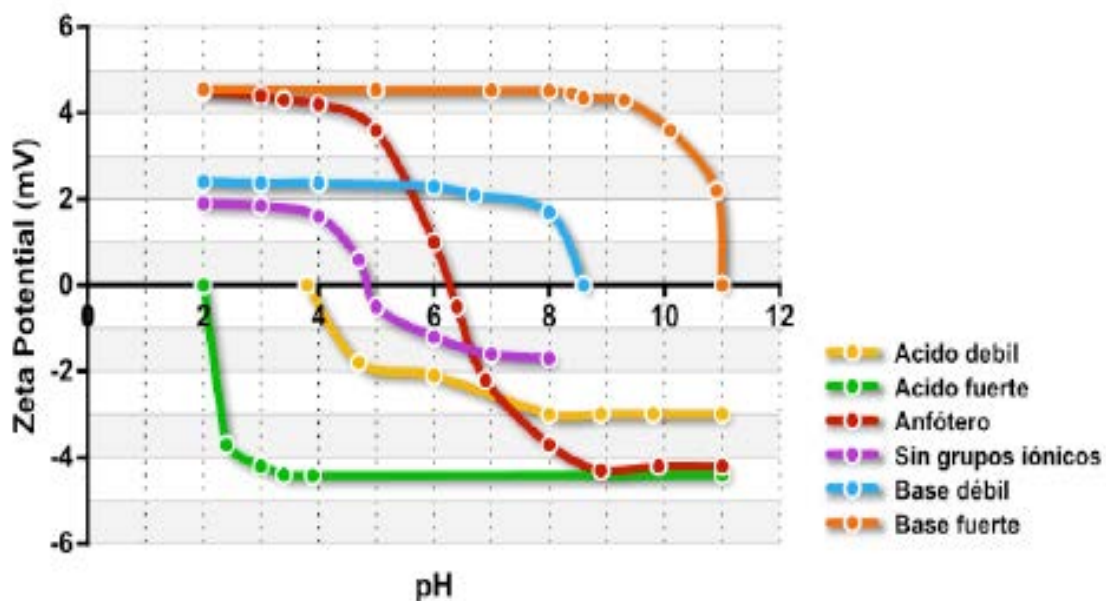


Fig. 9.1.88. Evolución del Potencial "z" en función del pH , para diferentes tipos de membranas. Tomado de Peña, 2010.

9.1.5. Composición de la capa activa: Análisis con XPS

Se utilizó la técnica de XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) ó *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X* (Siegbahn, 1981), para analizar la composición de la capa activa y derivar a partir de esta información, la posibilidad de establecer la naturaleza del comportamiento de las membranas, en cuanto a su carga superficial.

Los resultados obtenidos serán comparados con los hallados a partir de otras experiencias paralelas como la serie de rechazos salinos de la serie Peeters, así como los resultados del potencial "z" y el punto isoeléctrico (IEP) documentados en las secciones anteriores.

La composición química de la superficie de las membranas TFC de NF fue analizada por XPS (Tabla 9.1.8). La concentración atómica observada para C, O, N y son típicos de la capa activa de poliamida aromática (Tang et al., 2009; Wei et al., 2010)[57, 58].

Tabla 9.1.8 . Análisis químico superficial por XPS

| Membrana | %at C | %at O | %at N | O/C | N/C | N/O |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| AFC30 | 65.83 | 32.27 | 1.90 | 0.490 | 0.029 | 0.059 |
| AFC40 | 69.11 | 23.70 | 7.19 | 0.343 | 0.104 | 0.304 |
| AFC80 | 67.92 | 25.48 | 6.60 | 0.375 | 0.097 | 0.259 |

Se ha realizado también un análisis más detallado de las transiciones C1s, O1s y N1s de los XPS de las membranas de nanofiltración. La Fig. 9.1.89 (a,b,c) y la Tabla 9.1.9, muestran los resultados del análisis de estas regiones siguiendo un ajuste matemático coherente. La región C1s (Fig.9.1.89,a) ha sido deconvolucionada en tres componentes [ref]: El pico C₁ ~ 285 eV, que puede ser asignado a átomos de carbono pertenecientes a compuestos aromáticos y/o alifáticos; el pico C₂ ~ 286 eV, que puede ser asignado a átomos de carbono en enlaces a oxígeno y/o nitrógeno (C-O y C-N); y el pico C₃ ~ 288 eV, relacionado con la presencia de átomos de carbono en grupos carboxílicos y/o amida (COOH). De forma similar, la región que aparece en la transición O1s ha sido deconvolucionada en dos picos diferentes simétricos (Fig.9.1.89,b), correspondientes a dos tipos diferentes de átomos de oxígeno [ref]: El pico O₁ ~ 531 eV correspondiente a átomos de oxígeno en grupos amida (N=C-O) y el pico O₂ ~ 533 eV, originado por átomos de oxígeno en grupos COOH. Finalmente, en la región N1s (Fig.9.1.89, c) se han encontrado tres especies diferentes [ref]: El pico N₁ ~ 399 eV debido a la presencia de grupos NH₂; el pico N₂ ~ 400 eV, relacionado con el nitrógeno perteneciente los grupos N=C-O; y el pico N₃ ~ 401 eV, debido a la existencia de grupos NH₃⁺.

Tabla 9.1.9. Contenido relativo de las especies en C1s, O1s y N1s de los XPS.

| | C1s (% área) | | | O1s (% área) | | N1s (% área) | | |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₃ | O ₁ | O ₂ | N ₁ | N ₂ | N ₃ |
| AFC30 | 76.5 | 17.6 | 5.9 | 93.8 | 6.2 | 25.7 | 67.5 | 6.8 |
| AFC40 | 56.6 | 30.1 | 13.3 | 87.6 | 12.4 | 22.8 | 71.6 | 5.7 |
| AFC80 | 63.1 | 26.4 | 10.5 | 96.6 | 3.4 | 63.4 | 29.0 | 7.6 |

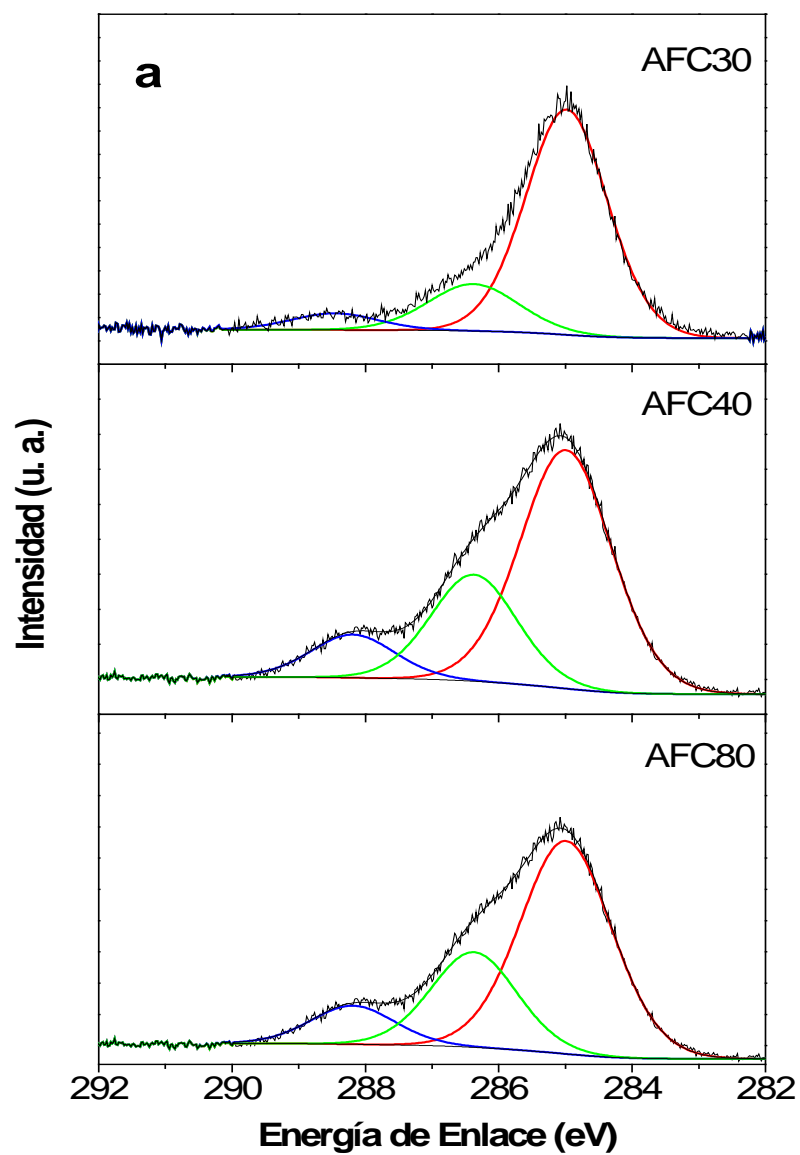


Fig. 9.1.89. Espectros de alta resolución de XPS de las membranas de nanofiltración y deconvolución de las curvas: a) C1s

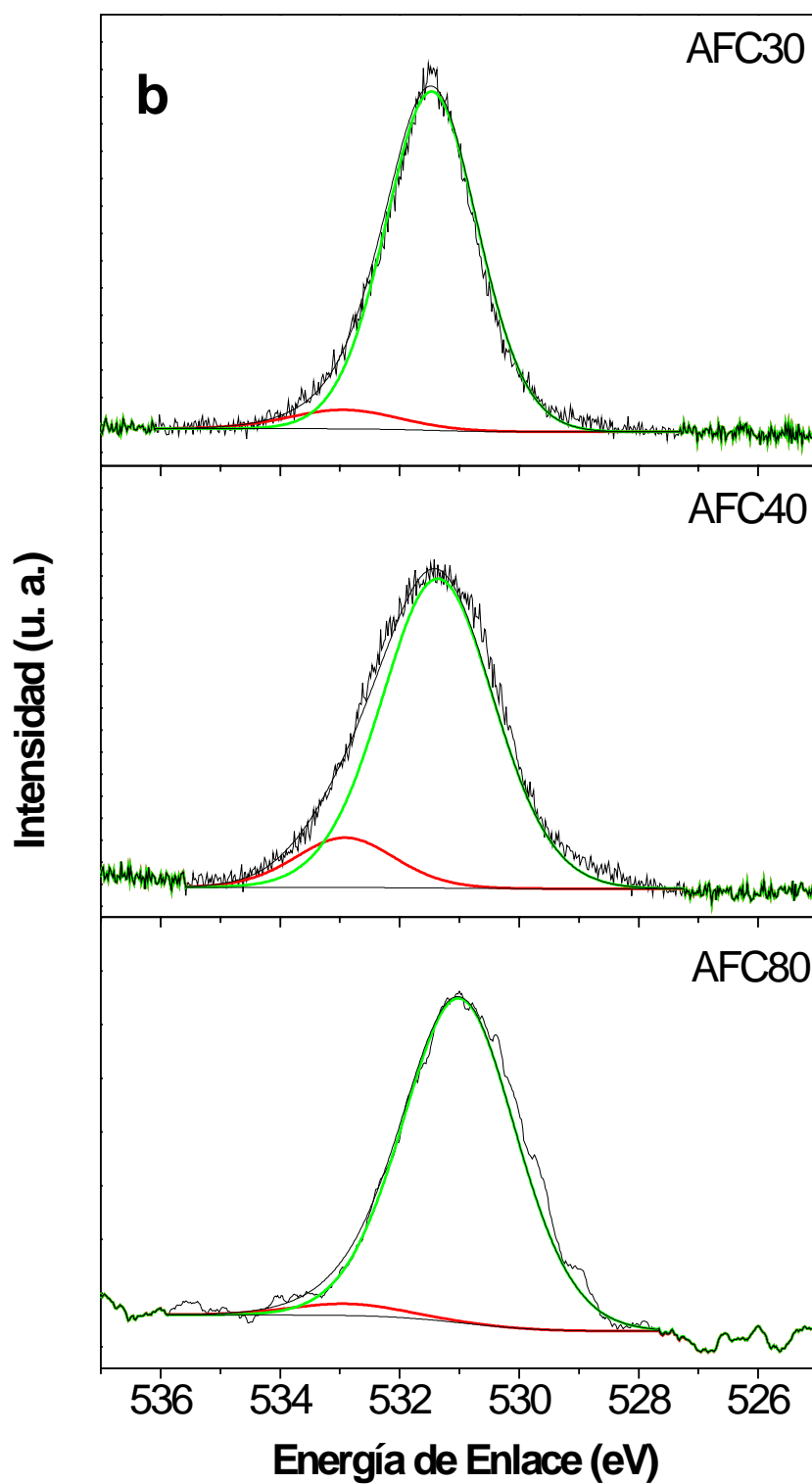


Fig. 9.1.89. Espectros de alta resolución de XPS de las membranas de nanofiltración y deconvolución de las curvas: (b) O1s

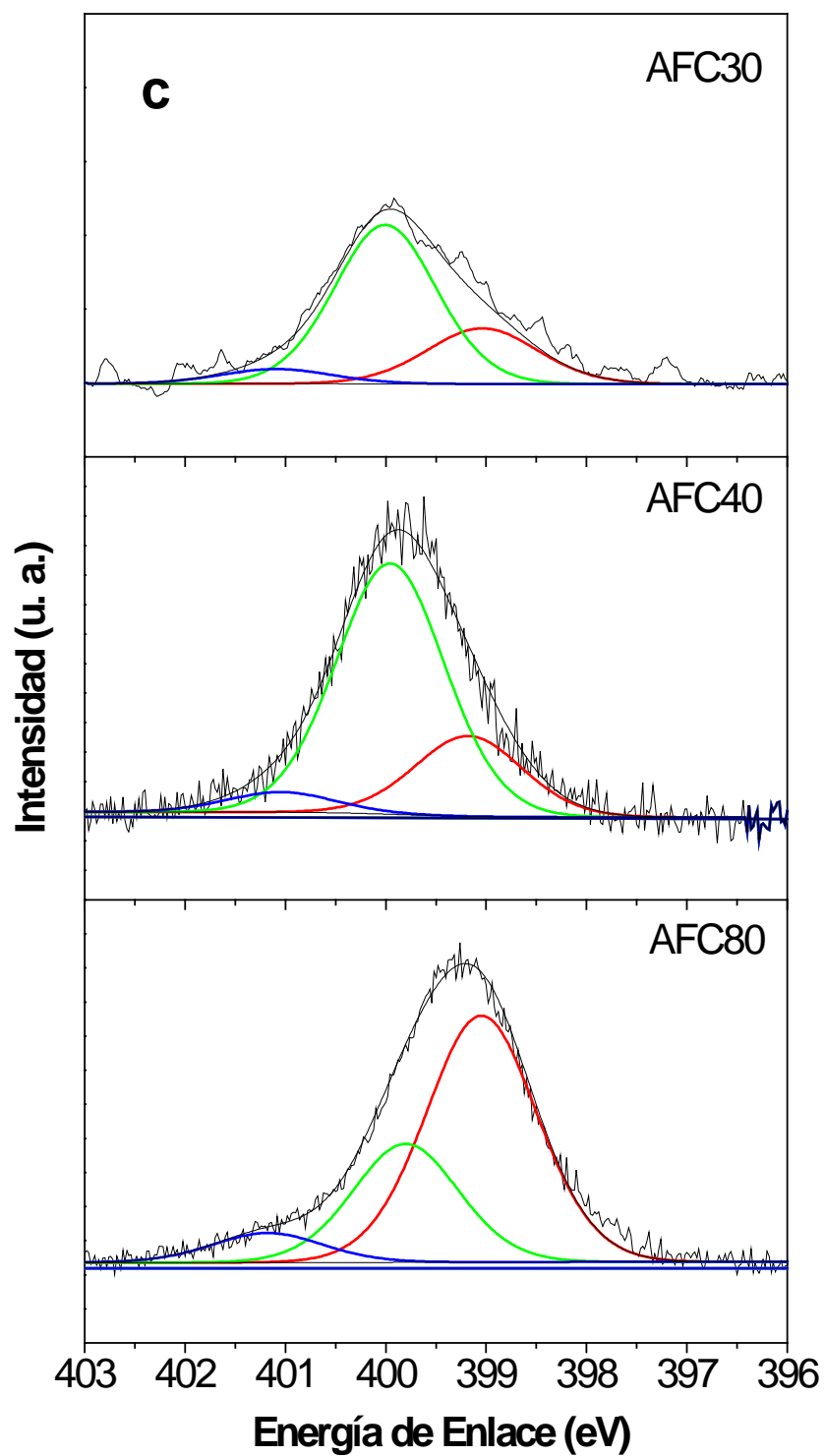


Fig. 9.1.89. Espectros de alta resolución de XPS de las membranas de nanofiltración y deconvolución de las curvas: (c) N1s.

La superficie activa de la membrana AFC30 muestra una composición química diferente, con una cantidad relativamente baja de nitrógeno.

La carga superficial negativa de la capa activa de las membranas de nanofiltración, puede ser originada por la presencia de grupos carboxílicos desprotonizados ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$) y la carga positiva puede resultar de la protonación de los grupos funcionales aminos ($\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$) Elimelech, et al., 1994; Childress and Elimelech, 1996, 2000; Petersen, 1993)

La mayor proporción de oxígeno y la baja proporción de nitrógeno de la membrana AFC30, parece demostrar su carácter fuertemente negativo si lo comparamos con las membranas AFC40 y AFC80. A partir de los resultados obtenidos podemos suponer inicialmente que la secuencia de carga negativa es $\text{AFC30} > \text{AFC40}$. Además de producirse un aumento de átomos de oxígeno en la AFC40, también aumente la proporción de grupos carboxílicos en la poliamida. Por el contrario la membrana AFC080 muestra un equilibrio entre ambos grupos funcionales cargados, por lo que prácticamente se comportará como una membrana casi neutra (Tang,2009)

En esta muestra, la disminución de la proporción de grupos COOH va acompañada por un aumento de los grupos NH_2 , que debe favorecer esta compensación de la carga.

9.1.5.1. Comparación de los resultados con el rechazo salino y potencial “z”

Los principales factores que afectan al paso a través de las membranas de nanofiltración son el tamaño molecular, las interacciones electrostáticas entre la membrana y los iones o entre los iones mutuamente y las diferencias en la difusividad y solubilidad o una combinación de estos (Tsuru et al. 1991)

Para la determinación de la carga superficial de las membranas Peeters et. al. (1998) propuso un método experimental que determina la carga de acuerdo al rechazo salino de tres sales diferentes estudiadas de manera individualizada. En este caso se utilizaron NaCl , CaCl_2 y Na_2SO_4 . Las membranas neutras presentan un rechazo salino en proporción al tamaño molecular, de manera que la retención

de las diferentes sales es: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$. Las membranas aniónicas tienen grupos positivos en el polímero de la superficie que repelen los cationes de la solución, particularmente los cationes divalentes como Ca^{2+} , mientras que atraen los iones negativos como el SO_4^{2-} , de manera que el orden de retención salina es: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$. Las membranas que tienen grupos negativos en la superficie, son denominadas catiónicas y rechazan los aniones como el SO_4^{2-} a la vez que atraen cationes como el Ca^{2+} , de manera que el orden de rechazo sería: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$.

La membrana AFC30 claramente se clasifica como una membrana cargada negativamente o catiónica de acuerdo a lo expuesto. En el caso de la membrana AFC40 el rechazo es un poco menor para el NaCl que para CaCl_2 , lo que la categoriza como una membrana menos negativa según este método.

Para la membrana AFC80, el orden en el rechazo salino se dió de acuerdo al tamaño molecular, es decir $\text{Na}_2\text{SO}_4 \approx \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$, lo que hace presuponer el carácter neutro de la membrana, por tanto el rechazo en esta membrana no será afectado por las cargas de los compuestos en solución.

La secuencia de negatividad de las membranas utilizando los datos obtenidos con el potencial "z", también concuerdan con lo comentado del rechazo salino de Peeters et al. (1998)

Estos resultados en principio son concordantes, con los datos experimentales del análisis de XPS.

Después del análisis comparativo de las tres técnicas empleadas podemos concluir que la secuencia de la carga negativa de las membranas de Nanofiltración (NF) utilizadas, de menos negativa a más negativa la siguiente:

AFC 80 < AFC 40 < AFC 30

9.1.6. Microscopia de Fuera Atómica (AFM)

Con la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM-Atomic Force Microscopy) a partir de las imágenes obtenidas, podemos estudiar la topografía de la superficie de las membranas limpias, así como de las sucias. La Microscopía de Fuerza Atómica se ha realizado con un microscopio de exploración Nanoscope Multimode III A de Digital Instruments (Veeco Metrology Inc., Santa Bárbara, CA). Se han utilizado dos escáneres: el escáner J con un rango de exploración lateral máximo (x, y) de 115 μm y un rango máximo vertical (z) de 5,5 μm para las imágenes más grandes; y el escáner E para las áreas más pequeñas analizadas (rangos horizontales y verticales de 10 μm y 2,5 μm respectivamente).

En este instrumento, un estilete con un elemento en voladizo, flexible y sensible a la fuerza, barre la superficie de la muestra de acuerdo con un patrón. La fuerza que actúa entre el voladizo y la superficie de la muestra causa diminutas desviaciones en aquel, que se detectan mediante un sistema óptico. Durante un barrido se mantiene constante la fuerza sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia abajo de la misma, que entonces proporciona la información topográfica.

Los métodos más usados de los microscopios de fuerza atómica son tres: *modo de contacto*, *modo sin contacto* y *método de contacto intermitente*. El modo de contacto es el más común. En este caso, la punta mantiene un contacto constante con la superficie de la muestra (Skoog et al., 2008).

El modo de contacto proporciona imágenes de mejor calidad que el modo sin contacto pero también está libre de los artefactos típicos obtenidos con el método de contacto convencional. Sin embargo, para las imágenes más pequeñas, utilizadas para determinar la distribución del tamaño de poro, se ha empleado el modo de operación de contacto con un retroceso muy bajo para medir las alturas mediante la deflexión en voladizo, en lugar del movimiento vertical del escáner que soporta la muestra.

El modo de contacto se ha realizado utilizando las sondas OlympusTM OMCL-AC160TS-W con una constante de muelle de 40 N / m. En ambos casos se ha

probado el estado de la punta antes y después de cada experimento y no se han detectado variaciones significativas. El ensayo se ha realizado midiendo las muestras de calibración estándar recomendadas

Se han obtenido imágenes topográficas y de contraste de fase para cada muestra y se concentran en áreas distribuidas aleatoriamente sobre ellas. Todas las imágenes se han adquirido con 512 puntos por línea de exploración y con 512 líneas. Las imágenes se han analizado utilizando el comando Spectrum 2D, función que transforma imágenes mediante la aplicación de una transformada de Fourier rápida 2D (FFT) (Vilaseca et al., 2004).(27)

Las distribuciones de tamaño de los poros se han obtenido mediante análisis de imágenes por ordenador (CIA) a partir de las mismas imágenes. El análisis de imagen se llevó a cabo mediante el software Jandel® ScanPro (versión 3.00.0030), con el fin de estudiar la distribución del tamaño de los poros.

A continuación, se aplicó una ecualización de campo claro a cada campo de imagen para eliminar los cambios de parásitos en los niveles de grises debido a la flexión desigual. Una vez eliminados los efectos de flexión, se extendió el espectro gris de imagen para conseguir el máximo contraste y definición (Hernandez et al., 1997)

A continuación, las imágenes fueron redefinidas de acuerdo con un nivel de umbral de gris asignado en el que cada píxel se asignó a 1 y el resto a 0. La imagen binaria resultante se mejoró raspando píxeles aislados, de tal manera que todos los restantes 1 en la matriz se supone que pertenecen a un poro. Finalmente, los bordes de los poros se suavizaron con el fin de reducir la influencia del tamaño finito de los píxeles y la baja definición. Por supuesto, una selección correcta del umbral de nivel de gris es fundamental para identificar correctamente y con precisión los poros. . Muchas veces los espectros son tan planos que esta técnica es sólo de relativa ayuda para hacer una selección correcta de umbral (Zeeman and Denault, 1992). En cualquier caso, la inspección a simple vista facilita el proceso de selección de varios candidatos razonables de umbrales de umbral cuyos resultados se promedian.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas de la superficie de las membranas, así como la distribución de tamaño de poro de las mismas.

9.1.6.1. Membrana AFC80. Imágenes de AFM

En la Fig. 9.1.90 (a), (b) y (c) se muestran las imágenes obtenidas por AFM de la capa activa de poliamida aromática, correspondientes a la membrana de nanofiltración AFC80^{PCI}. Se han escaneado áreas 20x20 nm.

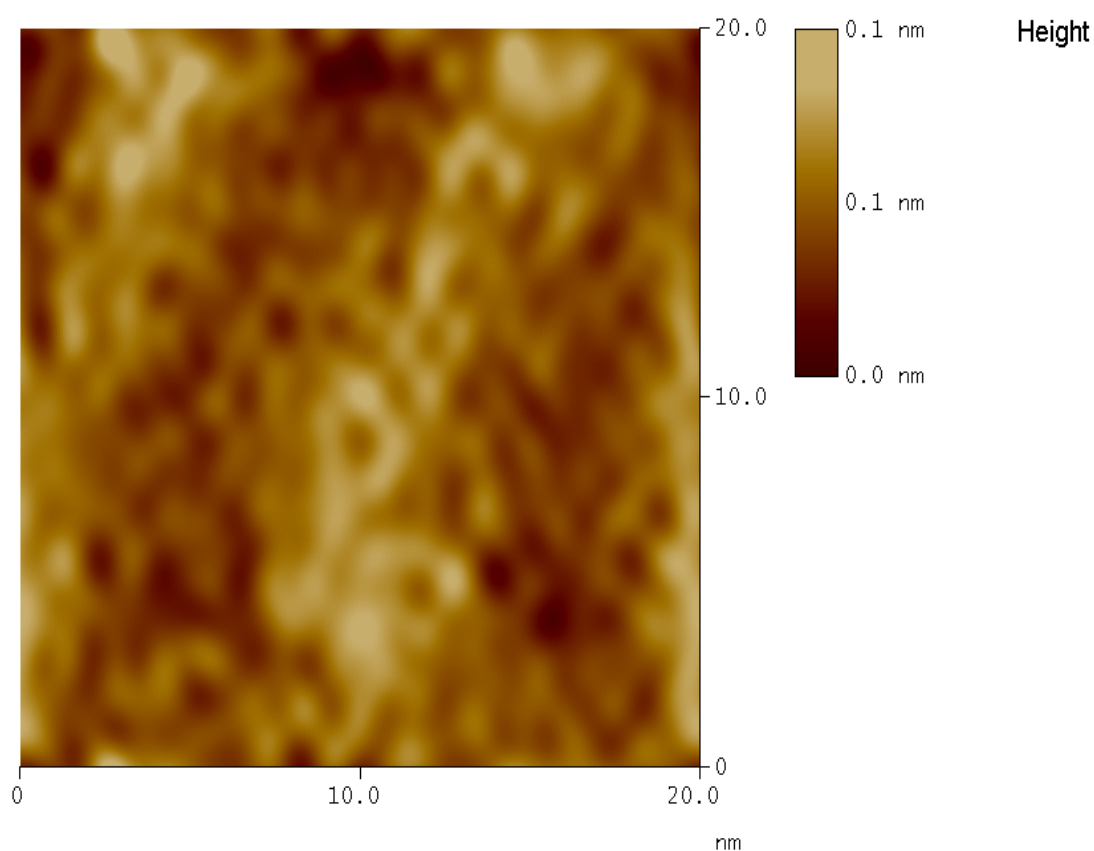


Fig. 9.1.90 (a). Imágenes AFM topográficas de la membrana AFC80 después del filtrado FFT.

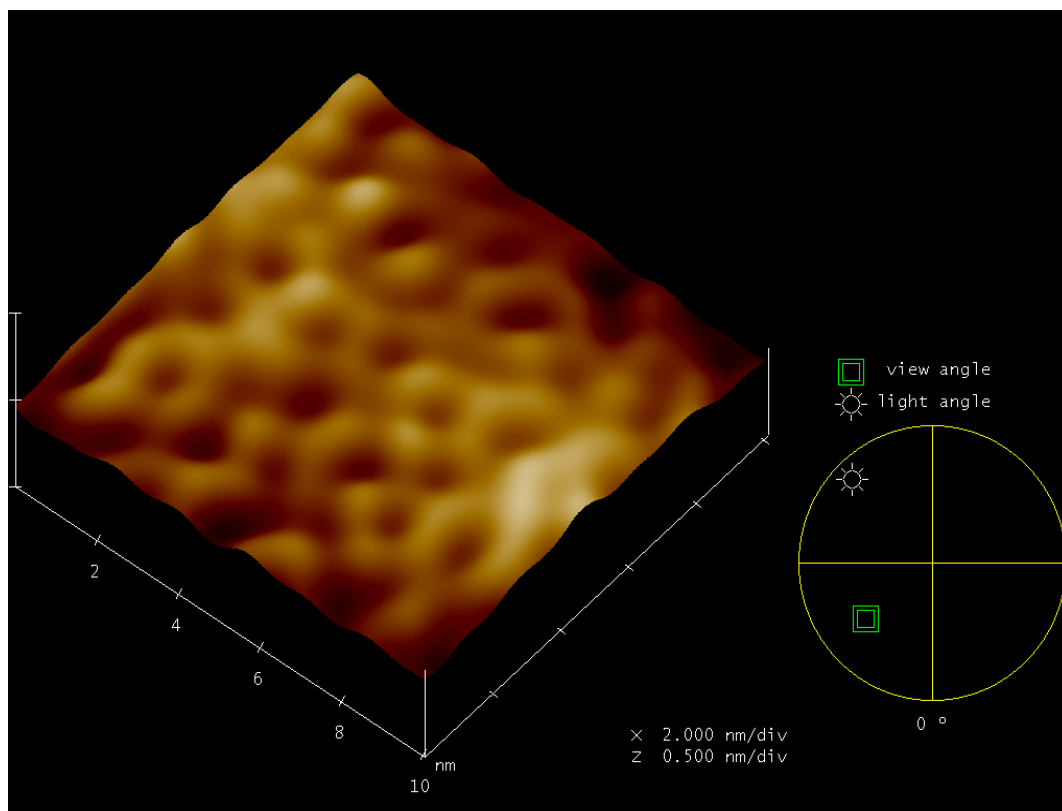


Fig. 9.1.90 (b). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC80 después del filtrado FFT. $x=2,000\text{nm/div}$; $z= 0,500\text{ nm}$

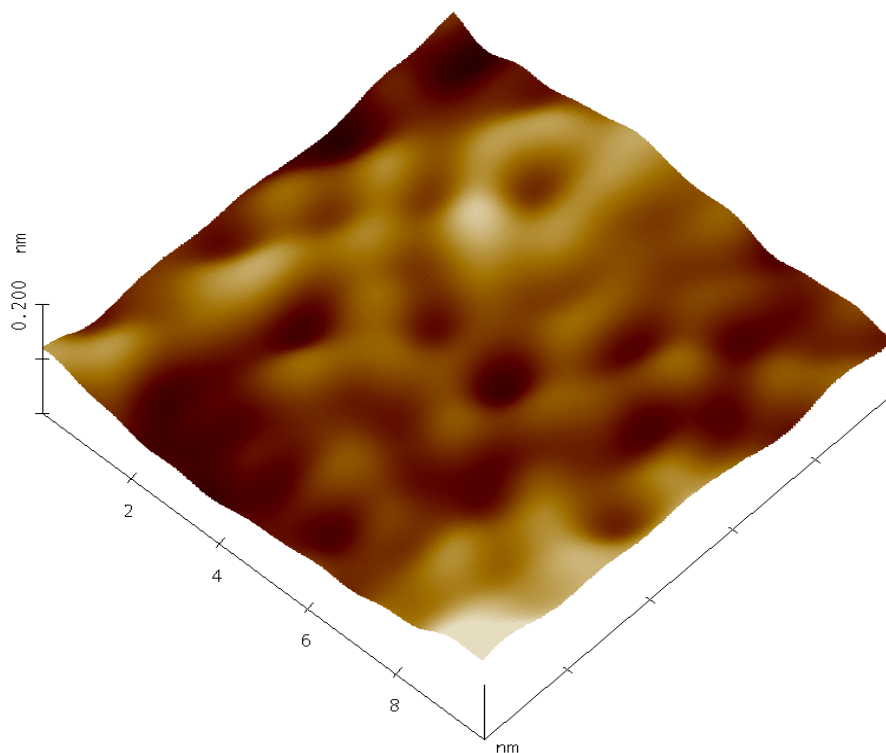
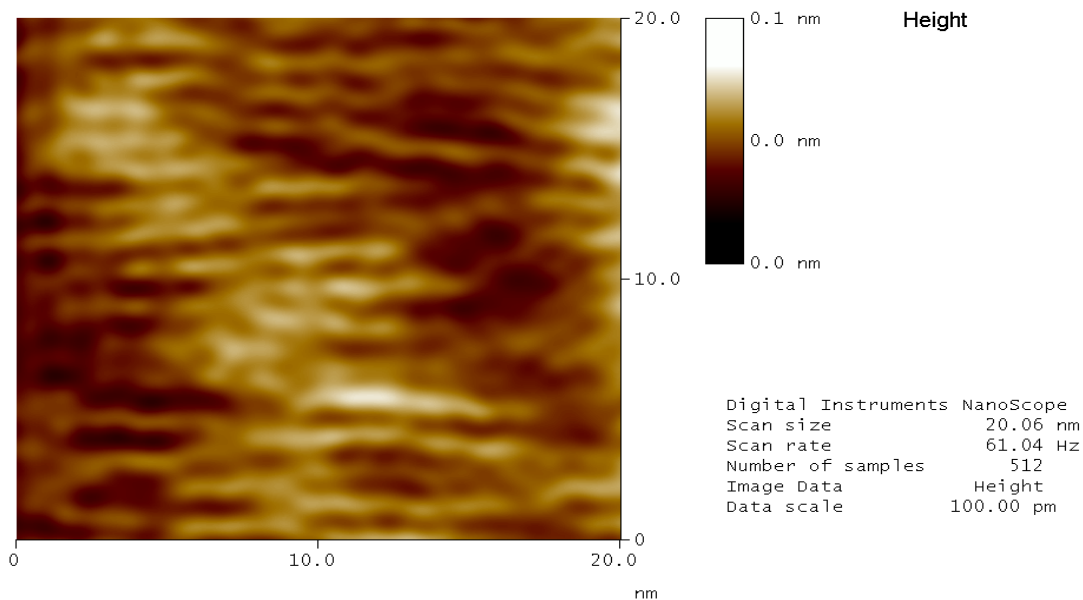


Fig. 9.1.90 (c). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC80 después del filtrado FFT. $x=2,000\text{nm/div}$; $z= 0,200\text{ nm}$.

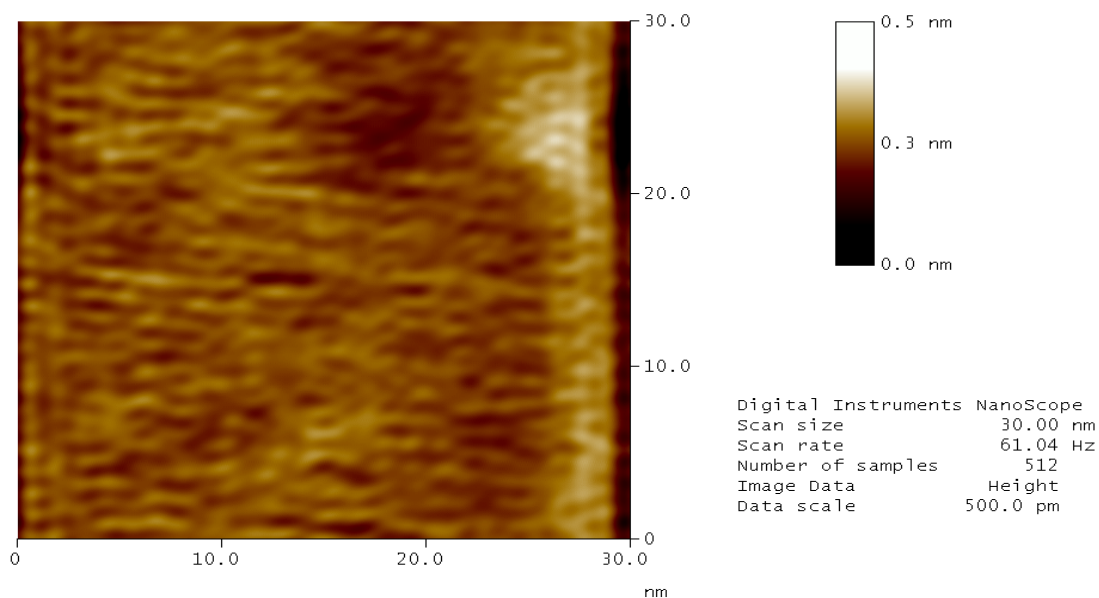
9.1.6.2. Membrana AFC40. Imágenes de AFM

En la Fig. 9.1.91 (a), (b), (c) y (d), se muestran las imágenes obtenidas por AFM de la capa activa de poliamida aromática, correspondientes a la membrana de nanofiltración AFC40^{PCI}. Se han escaneado áreas de 20H20nm y 30H30 nm.



afc40-contactofft3.019

Fig. 9.1.91 (c). Imágenes 2D de AFM topográficas de la membrana AFC40 después del filtrado FFT. Area escaneada 20x20 nm.



afc40-contacto.016

Fig. 9.1.91 (b). Imágenes 2D de AFM topográficas de la membrana AFC40 después del filtrado. Area escaneada 30x30 nm.

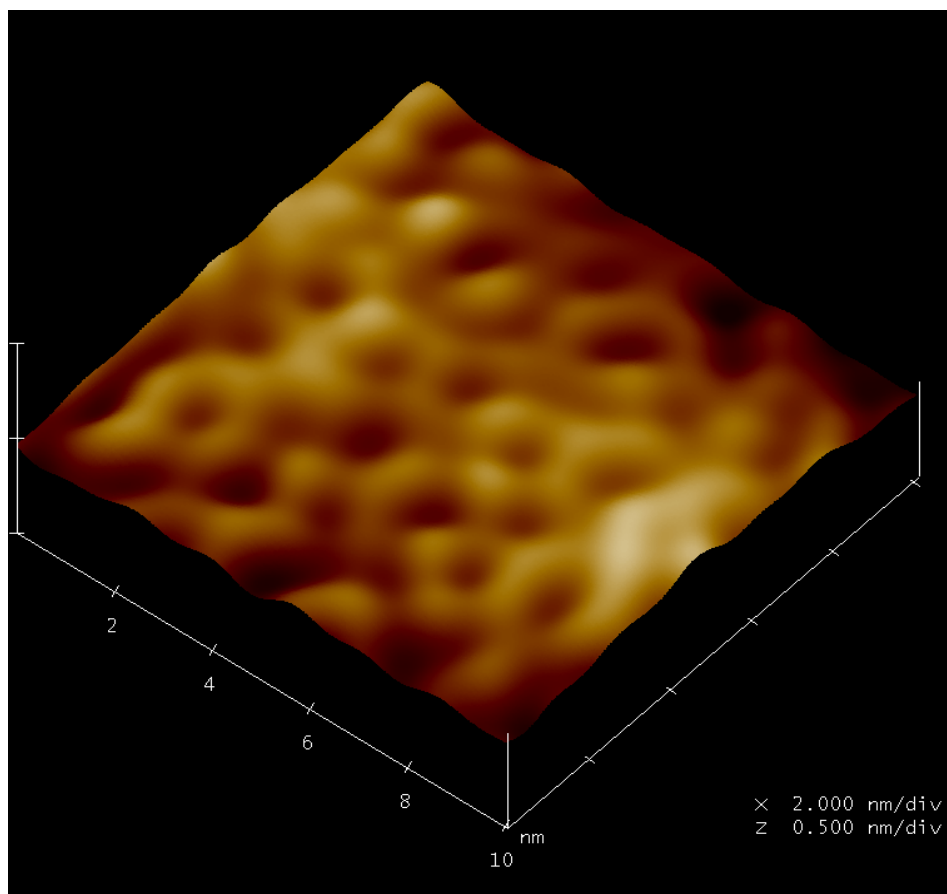


Fig. 9.1.91 (c). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC40 después del filtrado FT. $x=2,000\text{nm/div}$; $z= 0,500\text{ nm}$.

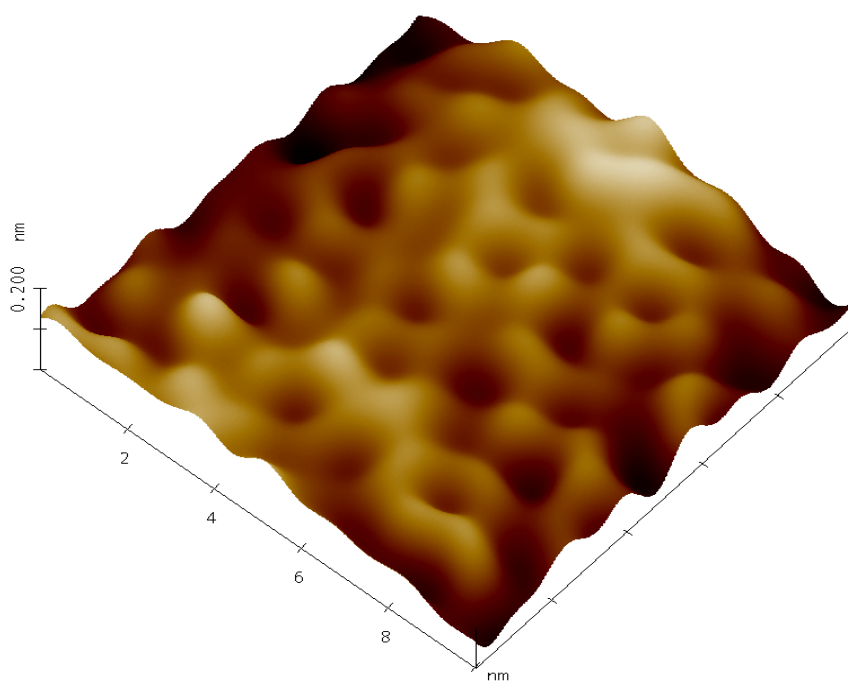


Fig. 9.1.91 (d). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC40 después del filtrado FT. $x=2,000\text{nm/div}$; $z= 0,200\text{ nm}$.

9.1.6.3. Membrana AFC30. Imágenes de AFM

En la Fig. 9.1.92 (a), se muestra la imágenes 2D y en la Fig.9.1.92 (b), (c) y (d), se pueden ver las imágenes 3D, con distintas resoluciones, obtenidas por AFM de la capa activa de poliamida aromática, correspondientes a la membrana de nanofiltración AFC30^{PCI}.

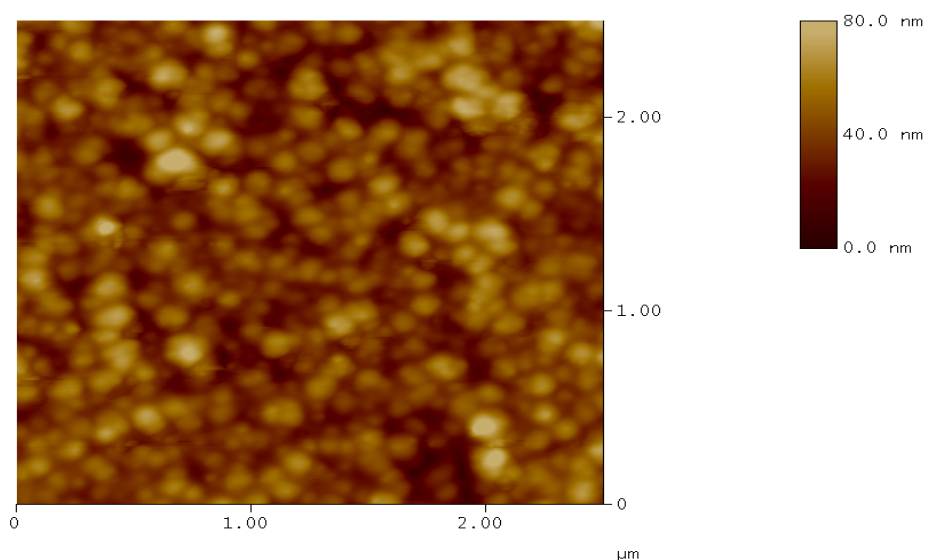


Fig. 9.1.92 (a). Imágenes 2D de AFM topográficas de la membrana AFC30 después del filtrado. Area escaneada 2,0x2,0 μm.

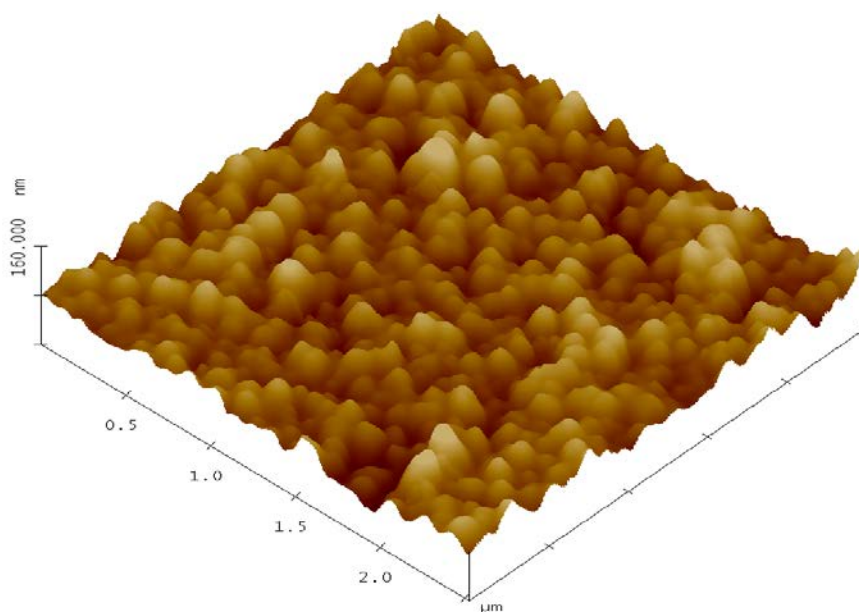


Fig. 9.1.92 (b). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC30 después del filtrado. Area escaneada 2,5x2,5 μm ; z=0,160 μm.

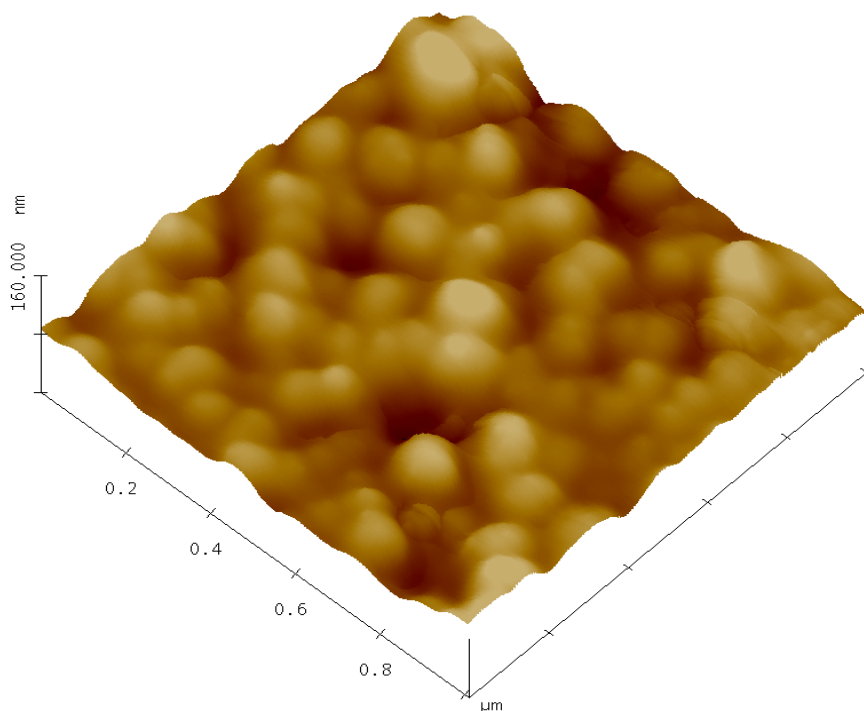


Fig. 9.1.92 (c). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC30 después del filtrado. Area escaneada $1 \times 1 \mu\text{m}$; $z=0,160 \mu\text{m}$

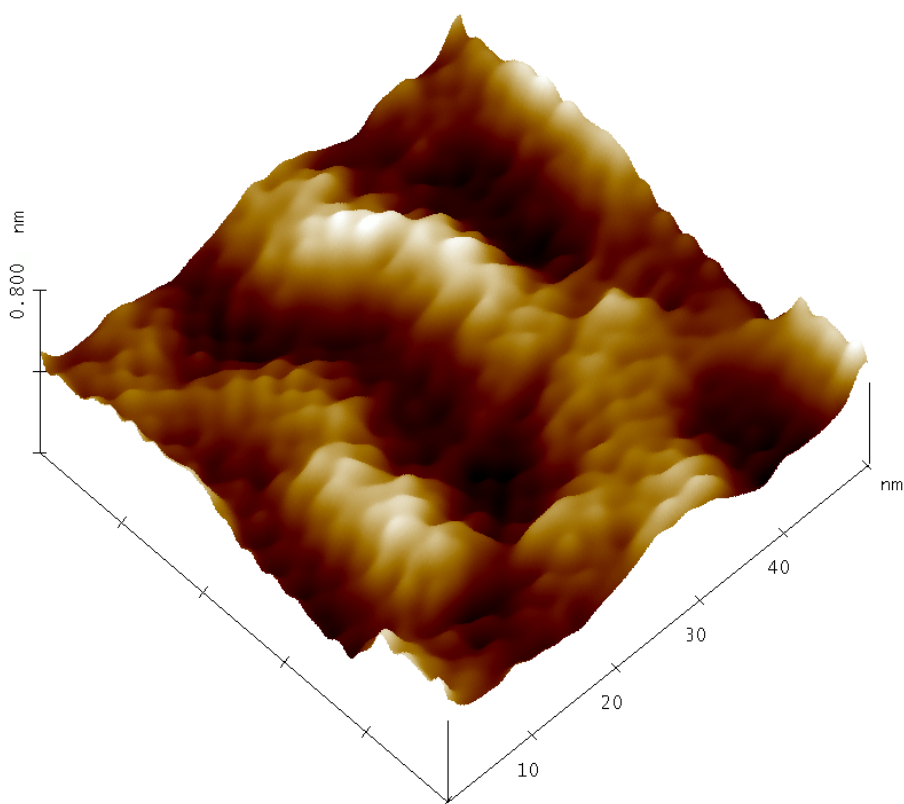


Fig. 9.1.92 (d). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC30 después del filtrado. Area escaneada $50 \times 50 \text{ nm}$; $z=0,80 \text{ nm}$.

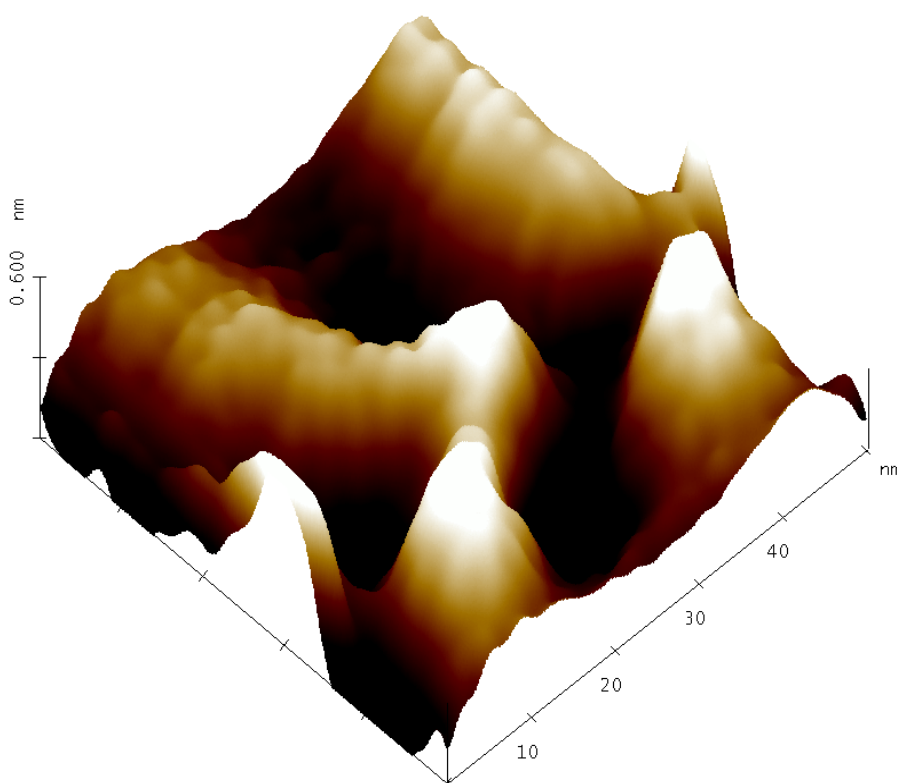


Fig. 9.1.92 (e). Imágenes 3D de AFM topográficas de la membrana AFC30 después del filtrado. Área escaneada 50x50 nm ; z=0,60nm.

Los ejemplos de imágenes de AFM en versión 2D y 3D después del filtrado FFT, se muestran en las Fig.9.1.90 (AFC 80), Fig. 9.1.91 (AFC 40) y Fig. 9.1.92. En líneas generales la rugosidad relativa es baja. Se han obtenido imágenes con varias áreas de exploración. Se debe tener en cuenta el hecho de que la rugosidad depende del área de exploración en la medida en que tiene un comportamiento fractal. A pesar de eso, los tamaños de poro no dependen significativamente del tamaño de escaneado a menos que utilice áreas demasiado grandes o pequeñas.

La rugosidad media experimental es $R_q = 0,08$ nm para AFC80; $R_q = 0,16$ nm para la AFC40 utilizando un área de 10x10 (nm) (Otero et al. , 2008) y $R_q = 0,30$ nm para la AFC30, usando un área escaneada de 50x50 (nm).

9.1.6.4. Tamaño y distribución de poro en las membranas

Las Fig. 9.1.93 muestra la distribución de poro en las membranas AFC80 y AFC40 y en la Fig. 9.1.94 se recoge esta información relativa a la membrana AFC30.

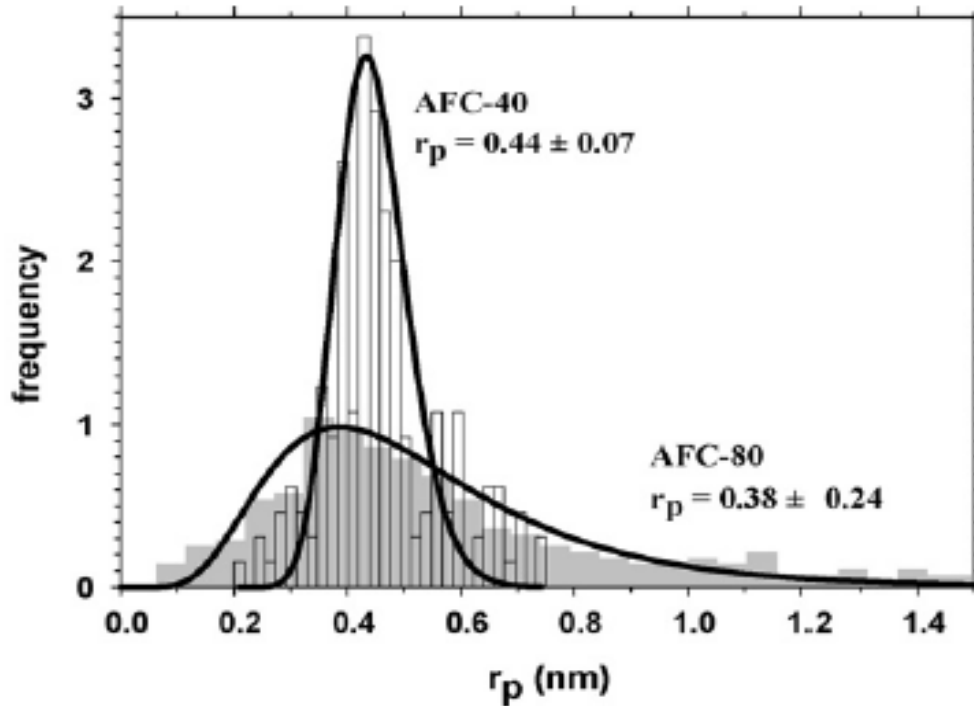


Fig. 9.1.93. Distribución de tamaño de poro de las membranas AFC80 y AFC40.

AFC-30

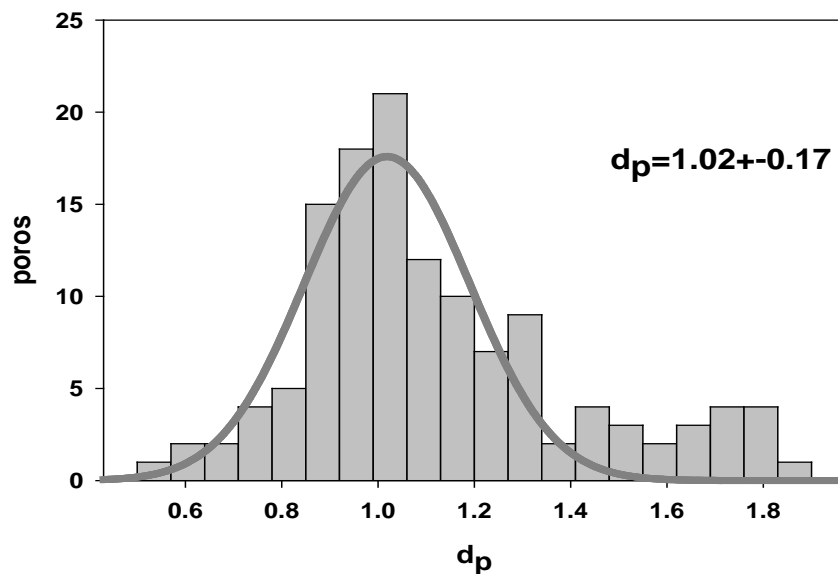


Fig. 9.1.94. Distribución de tamaño de poro de la membrana AFC30.

A la vista de los resultados, vemos que la distribución de tamaño de poro más homogénea se corresponde con la membrana AFC40, por el contrario las membranas AFC80 y AFC30, tienen una mayor dispersión de los valores desde pequeños a grandes poros. Esta tendencia puede verse en la distribución de tamaño de poro acumulativa para ambas membranas, utilizando solutos no cargados (Fig. 9.1.95) y su comparación con los datos de AFM (Fig. 9.1.96) (Otero et al. 2008).

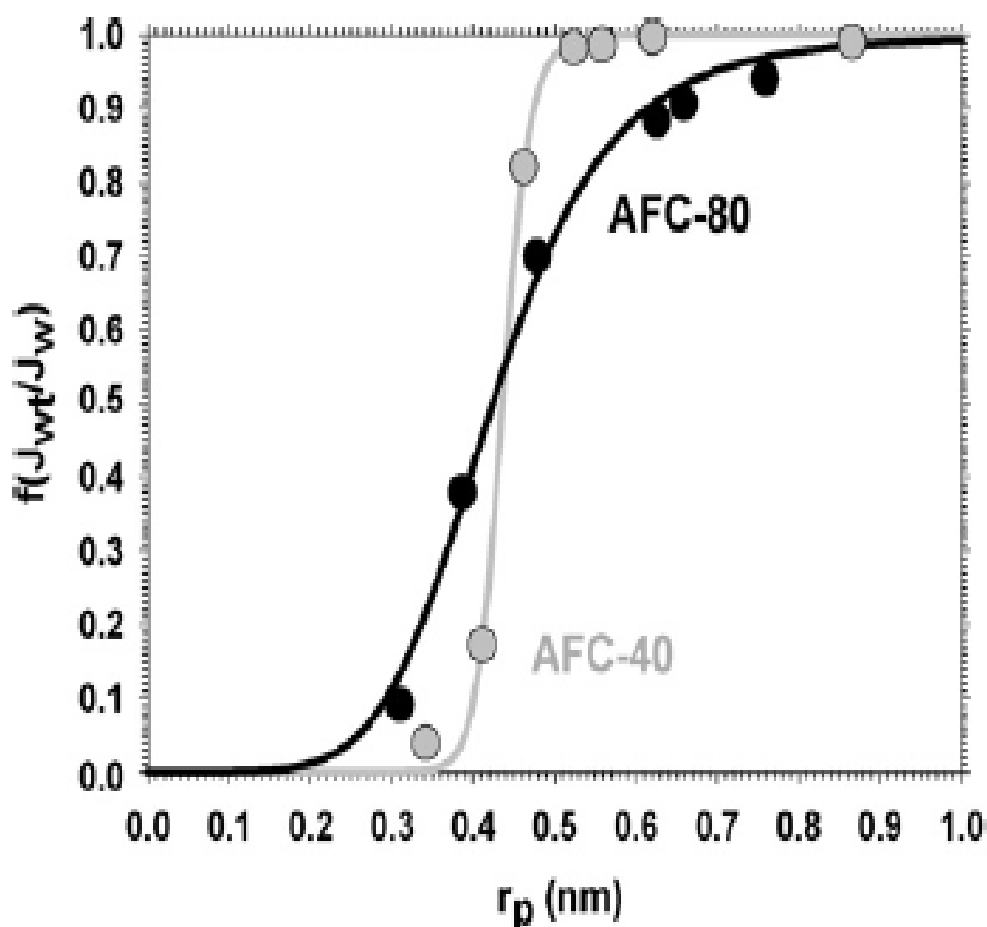


Fig. 9.1.95. La distribución de tamaño de poro acumulativa obtenida a partir de la retención de solutos no cargados para ambas membranas estudiadas.

Los valores del tamaño de poro encontrados para la membrana AFC80 concuerda con los hallados por Bowen and Doneva (2000). Para esta membrana por el contrario, Gherasim et al. (2013) encuentra valores mucho menores de 0,262 nm, posiblemente como consecuencia del tipo de solutos empleados en las medidas

de retención y el tipo de módulo empleado en la experimentación diferente al tipo B1 utilizado en esta experiencia.

Szymczyk et al., (2007) encuentran para la membrana AFC-40 un radio de poro de 0,54 nm, realizando las medidas de retención con polietilenglicoles.

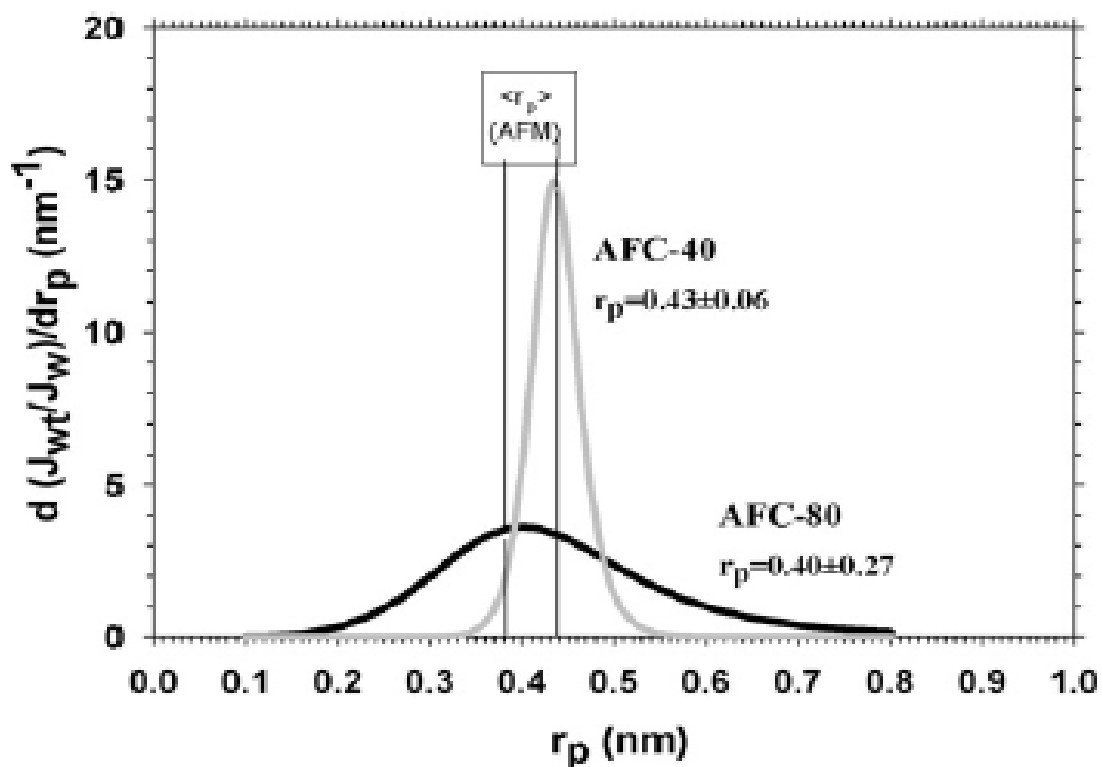


Fig. 9.1.96. Distribución del tamaño de poro obtenida a partir de la retención de solutos no cargados para las membranas AFC80 y AFC40. Los valores del pico de las distribuciones de tamaño de poro de AFM también se muestran como comparación.

Como conclusión final de este apartado, la secuencia de tamaño de poro para las membranas estudiadas sigue la siguiente secuencia:

$$(r_p) \text{ AFC30 } (0,51\text{nm}) > (r_p) \text{ AFC40 } (0,44\text{nm}) > (r_p) \text{ AFC80 } (0,38\text{nm})$$

CAPITULO IX-II

APLICACIONES DE LA NANOFILTRACION PARA EL ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA POTABLE PARA LA INDUSTRIA FARMACEUTICA

CAPITULO IX-II

9.2. APLICACIONES DE LA NANOFILTRACION PARA EL ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA POTABLE PARA LA INDUSTRIA FARMACEUTICA

9.2.1. Antecedentes: El agua de calidad farmacéutica (WPU)

El agua de calidad farmacéutica (WPU-Water Pharmaceutical Use), se utiliza ampliamente en la industria farmacéutica como materia prima para la fabricación de múltiples formas farmacéuticas, productos farmacéuticos activos (PAP) y productos intermedios, así como disolvente o reactivo analítico. Por estos motivos debe reunir unos requisitos de pureza muy estrictos, que vienen especificados en las Farmacopeas de referencia: *The United States Pharmacopoeia (USP)*, *The European Pharmacopoeia (Ph Eur/EP)* y *la The Japanese Pharmacopoeia (JP)*, entre otras. Así por ejemplo la USP39, en el documento General Chapter <1231> *WATER FOR PHARMACEUTICAL PURPOSES*, se recogen los aspectos más importantes en todo lo relativo al agua de calidad farmacéutica (USP39, 2017).

Por lo que respecta a España, la Farmacopea Europea se traslada a nuestro ordenamiento jurídico y en la actualidad está vigente *la quinta edición de la Real Farmacopea Española y la segunda edición del Formulario Nacional* (BOE nº 18, de 21 de enero de 2015, pg. 4272-4278).

Del análisis de los diferentes tipos de aguas para aplicaciones farmacéuticas (WPU) recogidos en las farmacopeas de referencia (USP, EP y JP), se observa que se mencionan dos tipos que podíamos decir *básicos*, que aparecen referenciadas en las tres Farmacopeas, como son , el “*agua purificada (WP)*” y el “*agua para inyección (WFI)*”. La Farmacopea Europea (EP) contempla un nuevo tipo, el “*agua altamente purificada (HPW)*”. La Farmacopea Americana (USP) contiene hasta 10 tipos de aguas, incluidas las derivadas de las anteriormente denominadas como básicas.

Las equivalencias de los diferentes tipos de aguas para usos farmacéuticos, contemplados en las tres Farmacopeas, se indican el Tabla 9.2.1. (Hernández-

Cardoso, 2011) y los diferentes tipos de aguas contenidos en la USP38 (2015) aparecen en la Fig.9.2.1

Tabla 9.2.1. Distintos tipos de agua en diferentes farmacopeas*

| | Water Type | USP 34 | EP 6.3 | JP XV |
|----|---|---------------|---------------|--------------|
| 1 | Water for Injection (bulk) | + | + | + |
| 2 | Water for Injection/sterilized (containers) | + | + | + |
| 3 | Highly Purified Water (bulk) | | + | |
| 4 | Purified Water (bulk) | + | + | + |
| 5 | Purified Water (containers) | + | + | |
| 6 | Sterile Purified Water (bulk) | | | + |
| 7 | Sterile Purified Water (containers) | + | | |
| 8 | Bacteriostatic Water for Injection (containers) | + | | |
| 9 | Sterile Water for Inhalation (containers) | + | | |
| 10 | Sterile Water for Irrigation (containers) | + | | |
| 11 | Water for Hemodialysis (bulk + containers) | + | + | |
| 12 | Water (tap, well) | | | + |
| 13 | Pure Steam | + | | |

*Hernández-Cardoso (2011)

El Capítulo 4 se ocupó monográficamente de este tema y a continuación sólo nos referiremos a los aspectos técnicos relacionados con la aplicación práctica de la nanofiltración (NF), en el acondicionamiento del agua potable para la producción de agua de calidad farmacéutica.

La producción de agua ultrapura (*WPU*) para la *Industria Farmacéutica*, es un proceso complejo en el cual están implicadas varias tecnologías de purificación,

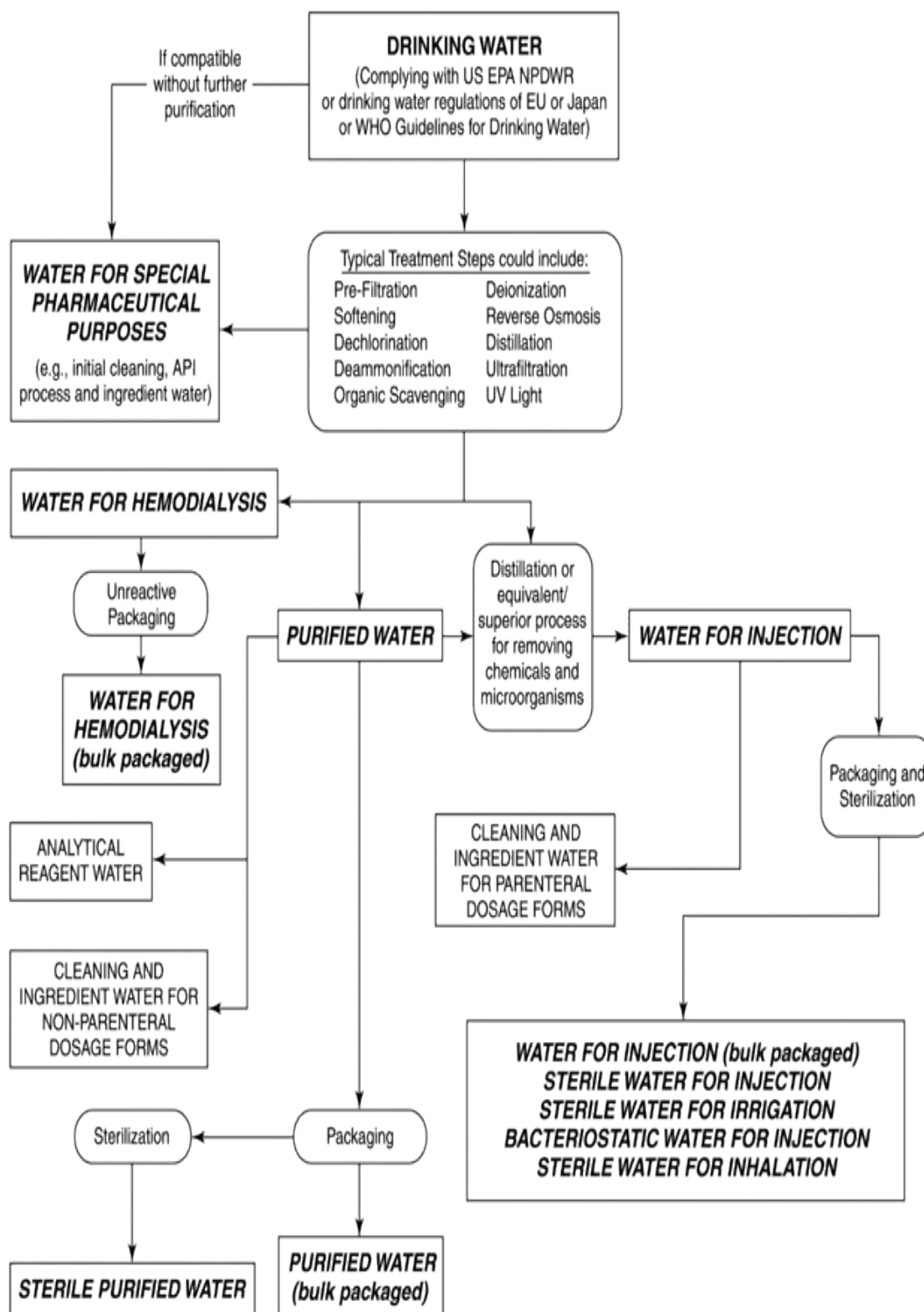


Fig. 9.2.1. Distintos tipos de aguas para aplicaciones farmacéuticas contempladas en la (USP38).

que incluye entre otras la ultrafiltración (UF), la ósmosis inversa (RO) y el intercambio de ionic (IX). La tecnología de la ósmosis inversa (RO) incorporada desde hace años, es la que está ocupando día a día una mayor importancia en dichos procesos. Como la RO tiene un papel crítico en la producción de WPU cada día están adquiriendo mayor interés tecnológico, la búsqueda de los efectos sinérgicos de otras tecnologías, para mejorar el rendimiento en los sistemas de producción de agua ultrapura.

Las características del agua de calidad farmacéutica (WPU), integradas por el agua purificada (PW), el agua para inyección (WFI), el agua para hemodiálisis (WFH), y el agua altamente purificada (WHP), así como los requisitos que deben cumplir los distintos tipos de aguas, están contempladas en las diferentes Farmacopeas de los distintos países y publicaciones especializadas. No obstante como referentes universales se usan los criterios establecidos en la The United States Pharmacopoeia (USP), The European Pharmacopoeia (Ph Eur/EP) y la The Japanese Pharmacopoeia (JP), entre otras.

La USP y la EP han adoptado normas similares para la calidad de las aguas de uso farmacéutico sobre las clases **PW y WFI**. Con la publicación de la cuarta edición del EP en 2002, se introduce un nuevo tipo de agua (Highly Purified Water-HPW). HPW se aplica en la producción de medicamentos que requieren altos estándares para ser cumplidos en el campo de la microbiología, pero donde WFI no es obligatorio. El Agua Altamente Purificada (**HPW**), cumple con las especificaciones para la WFI pero en que su producción, se utilizan medios distintos a la destilación. Un análisis comparativo de los requisitos exigidos al agua de calidad farmacéutica puede verse en la Tabla 9.2.2 (Critical Process, 2016).

La mayoría de los sistemas utilizan un proceso de ósmosis inversa combinada con desionización para producir WP. La gran mayoría de los sistemas de WFI utilizan destilación como el proceso de tratamiento final, debido a su amplia aceptación en todo el mundo, tal como se puede encontrar descrito en las diversas farmacopeas (USP, EP, JP, BP). Recientemente se han realizado cambios normativos en este campo.

Las características de los diferentes tipos de agua recogidos en la Real Farmacopea Española y la Farmacopea Europea (EP), se indican en la Tabla 9.2.3 (RFE, 2002; EP, 2012).

Tabla 9.2.2. Requisitos para los distintos tipos de aguas en la USP y Ph Eur. Fuente: Critical Process Filtraron, Inc. 2016 .

| Parameter | Purified Water | | Highly Purified Water | | Water for Injection | |
|---------------------------------------|----------------|---------------|-----------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | USP | Ph Eur (bulk) | USP | Ph Eur (bulk) | USP | Ph Eur (bulk) |
| TOC (ppb C) | 500 | 500 | NA | 500 | 500 | 500 |
| Conductivity @ 20°C | NA | ≤ 4.3 μS/cm | NA | ≤ 1.1 μS/cm | NA | ≤ 1.1 μS/cm |
| Conductivity @ 25°C | ≤ 1.3 μS/cm | NA | NA | NA | ≤ 1.3 μS/cm | NA |
| Nitrate (NO ₂) | NA | ≤ 0.2 ppm | NA | ≤ 0.2 ppm | NA | ≤ 0.2 ppm |
| Heavy Metals | | | | | | |
| (ppm as Pb) | NA | ≤ 0.1 ppm | NA | NA | NA | NA |
| Aerobic Bacteria | ≤ 100 CFU/ml | ≤ 100 CFU/ml | NA | ≤ 10 CFU/100ml | ≤ 10 CFU/100ml | ≤ 10 CFU/100ml |
| Bacterial Endotoxins (EU/ml or IU/ml) | NA | NA | NA | ≤ 0.25 | ≤ 0.25 | ≤ 0.25 |

* NA (Requisito no aplicable)

Tabla 9.2.3.. Características de los diferentes tipos de aguas contemplados en la Real Farmacopea Española (RFE, 2002; 2ª Edición) y la European Pharmacopea 6, th Edition (EP, 2009)*

| Parámetro | Agua Purificada (PW), Ref:0008 | Agua para Inyección (WFI), Ref: 0169 | Agua altamente Purificada (WHP), Ref: 1927 |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| TOC (mg/L) como C | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 |
| Conductividad (20°C) (μS/cm) | ≤ 4,3 | ≤ 1,1 | ≤ 1,1 |
| Endotoxinas (IU/ml) | ≤ 0,25 | ≤ 0,25 | NA |
| Bacterias aerobias (CFU/100 ml) | NA | ≤ 10 | ≤ 10 |

* Elaboración propia a partir de dichas Farmacopeas. Notas: NA (No aplicable); IU (Unidades Internacionales); CFU (Unidades Formadoras de Colonias)

Actualmente están vigentes, la 5ª edición de la Real Farmacopea Española (RFE, 2015). La 17ª edición de la Japanese Pharmacopoeia, que entró en vigor en el mes de abril de 2016 (JP, 2016). La 9ª edición de la European Pharmacopoeia (EP, 2017), que entró en vigor el mes de enero de 2017. La The US Pharmacopoeia (USP 39–NF 34), que entró en vigor en diciembre de 2016 (USP, 2016) y está previsto la USP 40–NF 35, entre en vigor en el mes de mayo de 2017 y la USP- 41 NF 36, en mayo de 2018 (USP, 2017).

9.2.2. Agua Purificada (PW). Agua para Inyección (WFI). Agua altamente purificada (HPW)

Las Farmacopeas USP, JP y la Ph. Eur., recogen los procedimientos y las características que deben reunir los diferentes tipos de agua para usos farmacéuticos. Las tecnologías aplicadas al agua potable para obtener el Agua purificada (PW) y el Agua para inyección (WFI), fueron modificándose con el tiempo, para cumplir con los requisitos de calidad que imponen las Farmacopeas.

Las tecnologías aplicadas en las Farmacopea americana (USP) y japonesa (JP), son muy parecidas. Por lo que se refiere a la Farmacopea Europea, hubo diferencias en cuanto a la obtención del Agua para inyección (WFI), ya que esta no admitía el uso de procesos diferentes a la destilación en su procedimiento de preparación. Posteriormente sus criterios se han modificado en la línea de la unificación de los mismos, con los contenidos en las otras Farmacopeas. La revisión de la monografía del Agua para inyecciones (WFI-Ph. Eur. 0169), está basado en el documento de reflexión aprobado por la Comisión de la Farmacopea Europea en su reunión 146ª, de junio de 2013. La publicación de la monografía una vez revisada, tuvo lugar en abril de 2015 (EDQM - Pharmeuropa,2015).

Recientemente entró en vigor el nuevo procedimiento aprobado en 2016, que está recogido en la última edición de la Farmacopea Europea (9th Edition of the Ph. Eur.) (Keitel, 2016). Como consecuencia de esta revisión, será eliminada en el futuro, la monografía relativa al Agua altamente purificada (HPW-Highly Purified Water ,Ph. Eur. 1927) , que sólo aparecía en la Farmacopea Europea.

Los datos obtenidos relativos al rendimiento estimado de los sistemas de producción de WFI, para los cuatro parámetros críticos seleccionados (TOC, Conductividad, Endotoxinas y Carga microbiana), en relación con límites establecidos que debería cumplir el Agua para inyección, después de la modificación de la normativa, se muestra en la Tabla 9.2.4.

Tabla 9.2.4. Parámetros y límites que deben cumplir los sistemas de producción y los indicados en la nueva monografía de WFI. Fuente: Buda 2015 ^(a).

| Parámetro | Rendimiento estimado del sistema | Ph. Eur. Límites en la Monografía WFI |
|---|----------------------------------|---------------------------------------|
| TOC (mg/L) como C | 25 a 350 ppb | 0,5 (500 ppb) |
| Conductividad (20°C) (μS/cm) | 0,3 a 2,5 | 0,6 a 4,7 |
| Endotoxinas (IU/mL) | ≤ 0,25 | 0,25 |
| Bacterias aerobias (CFU/100 ml)* | 10 CFU/ 100 mL | ≤ 10CFU* / 100 mL (Nivel de acción) |

Nota: CFU (Unidades Formadoras de Colonias). ^(a) Elaboración propia a partir del citado informe.

Los datos proporcionados por las empresas que utilizan otras tecnologías sin aplicar destilación, para producir HPW, en comparación con las especificaciones para WFI, muestran que se está produciendo agua de una calidad equivalente o mejor que WFI con estos nuevos sistemas (Tabla 9.2.5). La incorporación a la Farmacopea Europea (EP) de los criterios americanos y japoneses en cuanto al reemplazamiento de la destilación clásica por otras tecnologías, ha permitido unificar los procesos industriales de la obtención de WPU a escala universal. Los procesos con membranas han jugado un papel esencial en este cambio de criterio.

En Capítulo 4, se describen con detalle las tecnologías aplicadas en la producción de los distintos tipos de calidades de agua.

Tabla 9.2.5. Datos suministrados por las empresas farmacéuticas sobre el rendimiento de las tecnologías que no emplean destilación para la producción de HPW y agua purificada (PW)*.

| No. | Pharmaceutical company products | Type of system used | Grade of water produced | Parameters monitored during production | Estimated performance of the water system |
|-----|---------------------------------|--|-------------------------|--|---|
| 1 | Human | Feed = PW: degasifier + water softener Peak load system: 0.2 µm filter + UF (Cut-off: 10 000 Daltons) Part load system: 0.2 µm filter + UF (Cut-off: 6000 Daltons) | HPW | Bioburden | 1 CFU / 10 mL |
| | | | | TOC | 500 ppb |
| | | | | Conductivity | 1.3 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | 0.25 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 2 | Human | Filtration + water softener + RO + EDI + UF | HPW | Bioburden | 1 CFU / 10 mL |
| | | | | TOC | < 500 ppb |
| | | | | Conductivity | < 2.1 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | < 0.25 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 3 | Human | Water softener + RO + EDI + membrane degasification + UF | HPW | Bioburden | 10 CFU / 100 mL |
| | | | | TOC | 500 ppb |
| | | | | Conductivity | 0.3 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | 0.15 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 4 | Veterinary | Water softener + microfiltration + 3 RO modules in cascade | WFI (claimed) | Bioburden | 10 CFU / 100 mL |
| | | | | TOC | 350 ppb |
| | | | | Conductivity | 2.5 µS.cm ⁻¹ |
| | | | | Endotoxins | 0.25 EU/mL |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |
| 5 | Veterinary | Double-pass RO | PW | TAMC | 1 CFU / 10 mL |
| | | | | TOC | 25 ppb |
| | | | | Endotoxins | < 0.025 EU/mL |
| | | | | Conductivity | Not communicated |
| | | | | Physico-chemical parameters | Not communicated |

Fuente: EDQM (Pharmeuropa), 2015.

9.2.3. Futuro de la Nanofiltración (NF) en la obtención de agua de calidad farmacéutica

Después del detallado estudio sobre el agua de alta pureza en general, se ha puesto un especial énfasis en la producción de agua para usos farmacéuticos, que requiere unos estándares muy elevados en cuanto a su composición química, y contenido microbiológico, presencia de endotoxinas y pirógenos(ver Capítulos 3 y 4 de esta Tesis Doctoral).

En toda la información consultada, no se hace una referencia expresa a la nanofiltración (NF) en la producción de agua de alta pureza para la industria farmacéutica. Las características de dicho proceso, así como sus aplicaciones en otros campos industriales se han estudiado ampliamente en los Capítulos 6 y 7 de esta memoria de Tesis Doctoral.

Actualmente hay muy pocas aplicaciones a escala piloto e industrial, en el manejo de la Nanofiltración para la obtención de agua de calidad farmacéutica. Los trabajos publicados se refieren fundamentalmente a la aplicación de esta tecnología en el ablandamiento de aguas (Sua et al.,2015; Liua et al.,2015; Fang et al., 2013; Setiawana et al., 2014; Setiawana et al., 2010; Low et al., 2008; Ghizellaouia et al., (a, b) 2005; Wesolowska et al., 2004; Bequet et al., 2000; Schaep et al. 1998).

Las aplicaciones de la Nanofiltración en la industria farmacéutica y biotecnológica se centran fundamentalmente en los procesos de separación y purificación de los principios farmacéuticos activos (API- active pharmaceutical ingredient), y tratamiento de las aguas residuales (Kim et al., 2014; Siew et al., 2013; Ormerod et al. 2013; Székely et al. (a) 2012, (b) 2011 ; Martínez et al., 2012).

Por los motivos expuestos, se piensa que la nanofiltración como tecnología de gran futuro en el tratamiento de aguas (Mohammada et al., 2015); tiene que jugar en el futuro un papel muy importante en la producción de agua de calidad farmacéutica.

En base a los hechos expuestos se incorporó a esta Tesis Doctoral como uno de los objetivos importantes de la misma.

9.2.4. La conductividad como criterio de pureza

Las características de los diferentes tipos de aguas, inicialmente pueden establecerse en función de su *conductividad*, ya que esta magnitud nos informa de su contenido en sales, así como de su pureza. La medida física de la conductividad representa un modo de control muy rápido y efectivo para conocer el contenido mineral de una muestra de agua. Habitualmente la unidad de medida más común es el microsiemens/cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Precisamente este parámetro se utiliza para el control en serie y en línea de proceso, en la obtención del agua de calidad farmacéutica.

Existe una relación directa entre la conductividad y el contenido en sólidos totales (TDS) de una muestra que de forma aproximada puede expresarse como: TDS (como ppm de NaCl) = k (0,5) \times Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$). En el caso de aguas potables, el valor de la constante (**k**) debe calcularse experimentalmente, obteniendo dicho valor en base al contenido real de sólidos totales determinado gravimétricamente. La Tabla 9.2.6 muestra algunos valores característicos de los diferentes tipos de aguas. Para una ampliación de los aspectos relativos al agua de alta pureza, puede consultarse el Capítulo 3 de esta Tesis Doctoral.

Tabla 9.2.6. Conductividad de las Aguas a 25°C*.

| Tipo de Agua | Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | Resistividad (ohm/cm) |
|--------------------------|---|-----------------------|
| Agua Pura Absoluta (APW) | 0.055 | 18.3 Megohm/cm |
| Agua Destilada | 0.5 | 2.0 Megohm/cm |
| Agua Desmineralizada | 5 | 200 Kilohm/cm |

*Adaptado de AQUARIUS

El máximo grado de pureza que se puede obtener es de **0,0548 $\mu\text{S}/\text{cm}$ = 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que se correspondería con un resistividad de 18,3 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$** (Mega ohmio * cm). Esta clase de agua, se está catalogada como agua Tipo I de acuerdo a los estándares de la ASTM para el agua de alta pureza para la industria electrónica (ver apartado 3.2.1.2).

Como hemos visto anteriormente en las características del agua para usos farmacéuticos recogidas en las diferentes farmacopeas (Tablas de la 9.2.2 a la 9.2.6), el agua más exigente es el *agua para inyección (WFI)*, que debe tener una conductividad $\leq 1,3 \mu\text{S/cm}$ a 25°C . Si bien otros tipos de aguas pueden tener conductividades mayores en función de los usos finales.

Para alcanzar este objetivo, se pueden usar una combinación de múltiples tecnologías que incorporan procesos híbridos organizados como etapas en serie. Las diferentes posibilidades fueron analizadas en profundidad en el *Capítulo 4*. De forma general, las diferentes opciones incorporan siempre la Osmosis inversa de dos etapas (R-R) con el fin de alcanzar en el agua final, una conductividad $\leq 1,3 \mu\text{S/cm}$ a 25°C (Fig.9.2.2) (Haliant, 2017).

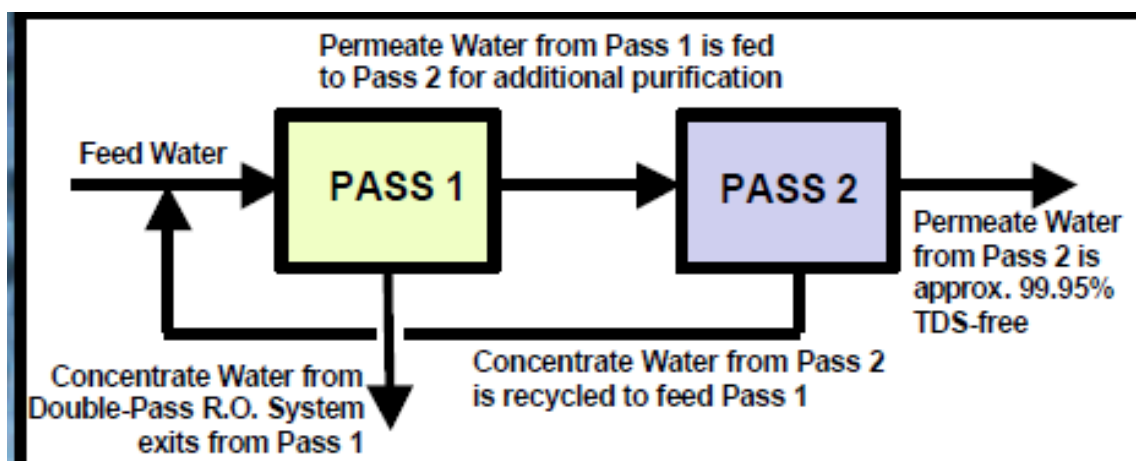


Fig.9.2.2. Esquema de un doble paso de osmosis inversa (Haliant, 2017)

Las unidades RO pueden utilizarse solas o en combinación con unidades DI (desionización) y CEDI (electrodesionización continua), así como con ultrafiltración (UF), para mejorar la calidad del agua obtenida, consiguiendo así agua con una resistividad que prácticamente alcanza el máximo teórico ($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Los equipos de osmosis inversa utilizados en la industria farmacéutica, suelen estar diseñados para trabajar con dos líneas de corriente independientes en paralelo. Cada una de ellas suele tener dos etapas acopladas en serie, de tal forma que el permeado de la primera etapa, constituye la alimentación de la segunda etapa. El rechazo de la primera etapa suele enviarse directamente al drenaje, lo que supone un gran inconveniente desde el punto de vista se

sostenibilidad del proceso. El rechazo de la segunda etapa que tiene una baja conductividad, se recicla a la cabeza de la primera etapa, mezclándose con la alimentación de dicha etapa. *El permeado de la segunda etapa constituye el agua de calidad farmacéutica (PW o WFI).*

De acuerdo con lo indicado, se pretende aplicar la Nanofiltración (NF) en la mejora y optimización de dicho proceso, actuando a varios niveles y con diferentes tipos de membranas, con el objeto de conseguir entre otros los siguientes fines:

- 1) Recuperar y reciclar el agua del rechazo de la primera etapa de la ósmosis inversa (OI/RO), que habitualmente se vierte al desagüe con el consiguiente perjuicio económico y medioambiental, utilizando las membranas de mayor tamaño de poro AFC30 y AFC40.
- 2) Mejorar el rendimiento de la OI reemplazando la primera etapa de ósmosis inversa por una etapa de nanofiltración cerrada, por ejemplo usando la membrana AFC80, de tamaño de poro muy próximo a la OI, con rechazo similar y mayor productividad (Flujo de permeado), usando NF-RO.
- 3) En ciertos casos sustituir las dos etapas de RO (RO-RO) por dos etapas de Nanofiltración (NF-NF).

Para conseguir estos fines, es preciso conocer con detalle el comportamiento del agua potable (agua de red) en las tres membranas de nanofiltración ensayadas: AFC80, AFC40 y AFC30. A partir de los resultados experimentales obtenidos, proponer posibles acoplamientos NF-RO, con el objetivo de que el permeado final a utilizar como PW o WFI, cumpla con los requisitos de conductividad exigidos.

De acuerdo con este criterio, a continuación se exponen los resultados obtenidos de la aplicación de la nanofiltración en el acondicionamiento del agua potable

9.2.5. Experiencias con la membrana AFC80

En todas las experiencias con todas las membranas, se utilizó el agua potable de la red pública, que posteriormente se declora para evitar el daño en las membranas de Nanofiltración que tienen una capa activa de poliamida aromática muy sensible al cloro libre.

Para que la experiencia sea extrapolable a las diferentes tipologías de agua de red, se experimentaron diferentes muestras con conductividades comprendidas en el intervalo aproximado 350-1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para ello se concentró la muestra original mediante ósmosis inversa hasta conseguir agua potable de la alimentación de concentración deseada.

El parámetro analizado fue en todos los casos la conductividad, que posteriormente se transformó en sólidos totales (TDS) mg/L , utilizando la constante de proporcionalidad adecuada. Esta constante se determinó de manera experimental, mediante un método gravimétrico estandarizado por desecación de la muestra en estufa a $105\pm 0,5^\circ\text{C}$. Este procedimiento se aplicó tanto a la muestra de agua de alimentación, al concentrado y al permeado resultante.

En las diferentes experiencias utilizando distintas condiciones experimentales, se determinó el Flujo de Permeado (J_p) y el Rechazo salino ($R, \%$) de acuerdo con la expresión:

$$R(\%) = [(C_f - C_p) / C_f] * 100 \quad (1)$$

Siendo C_f y C_p la conductividad ó la concentración de la alimentación y el permeado respectivamente.

Para las experiencias con las diferentes membranas se siguió el mismo protocolo de trabajo que en líneas generales se resumen en los siguientes puntos:

- 1) Analizar el estado inicial de las membranas, mediante el test de permeabilidad para el agua destilada (ver apartado 9.1.1.1).
- 2) Conocer la estabilidad de la planta piloto con el tiempo. Para ello se mide le J_p a intervalos iguales de tiempo, utilizando una velocidad de

desplazamiento superficial de 2,180 m/s, que se corresponde con un caudal de 1000L/h. Temperatura T= 25°C, presión P=30 bar (3MPa). Posteriormente se representa Jp vs. tiempo.

- 3) Obtención del Flujo de permeado y Rechazo en diferentes condiciones experimentales: T^a = 25°C; P (1, 2, 3, 4 y 5 MPa); v= 3,489 m/s; 2,180 m/s y 0,875 m/s; Qc = 1600 L/h; 1000 L/h y 400 L/h.

Las características del agua potable de partida se recogen en la Tabla 9.2.7.

Tabla 9.2.7. Composición del agua potable de red inicial (20°C)

| Parámetro | Unidades | Valor |
|---------------------------|------------|-------|
| Conductividad | microS/cm | 395 |
| Turbidez | NTU | 0'16 |
| pH | mgO2/L | 7'93 |
| DQO | mgO2/L | < 4 |
| DBO5 | mgSO4/L | < 1 |
| Sulfatos | mg N-NO3/L | 67 |
| Nitratos | mg N-NO2/L | 3'2 |
| Nitritos | mg N-NH4/L | < 0'1 |
| Amonio | mg Fe/L | <0'02 |
| Hierro | mg Ni/L | 3,2 |
| Níquel | mg Pb/L | 0'6 |
| Plomo | mg Na/L | < <1 |
| Sodio | mg K/L | 28 |
| potasio | mg Ca/L | 6 |
| Calcio | mg Mg/L | 148 |
| Magnesio | mg/L | 4 |
| Sólidos totales volátiles | mg/L | <0'5 |
| Sólidos en suspensión | mg/L | <0'2 |
| Sólidos decantables | mL/L | <0'05 |

1) *Análisis del estado inicial de las membranas (Test de Agua destilada-AD)*

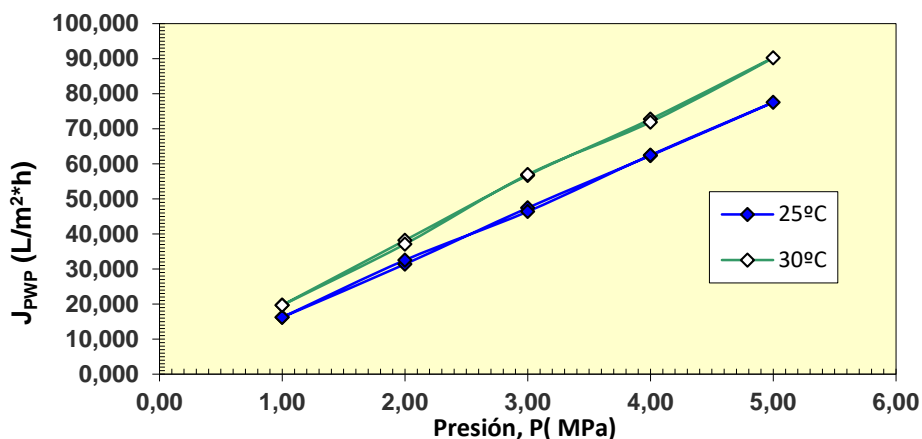


Fig.9.2.3. Tes AD. Membrana AFC80 (Qc= 1000L/h; v=2,180 m/s (subida/bajada) 25 y 30°C.

A la vista de los resultados obtenidos las membranas están limpias, ya que no se aprecia histéresis entre la gráfica de subida y bajada.

2) Estabilidad con el tiempo: Evolución de J_p vs. t (minutos)

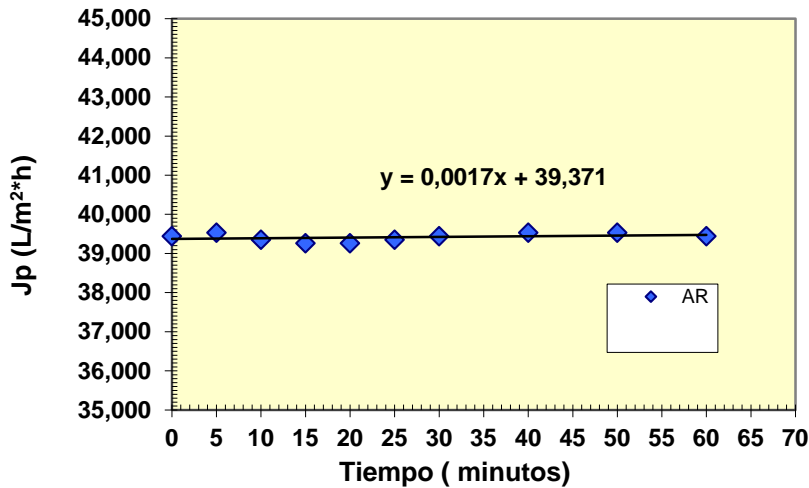


Fig.9.2.4. Evolución del flujo de permeado con el tiempo. Membrana AFC80. $T^a = 25^{\circ}C$; $Q_c(1000 \text{ L/h})$; $v = 2,180 \text{ m/s}$; $P = 3,0 \text{ (MPa)}$. Agua potable de la red municipal.

La evolución del flujo de permeado se mantiene constante durante la experiencia, lo que significa que la planta tiene una respuesta estable en el tiempo.

3) Flujo de permeado y Rechazo en diferentes condiciones experimentales

a) Evolución del Flujo de permeado

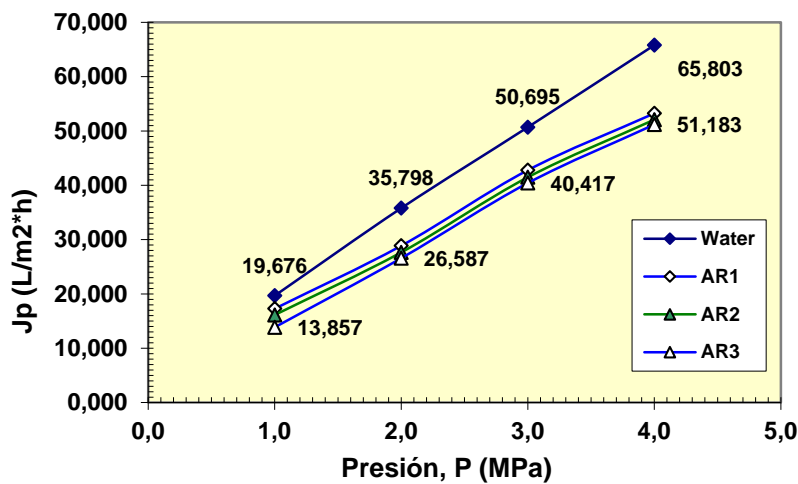


Fig. 9.2.5.(a). Evolución del flujo de permeado del agua de red (AR) de diferentes conductividades (AR1=393 $\mu\text{S/cm}$; AR2=732 $\mu\text{S/cm}$; AR3=1025 $\mu\text{S/cm}$). $T^a 25^{\circ}C$. $Q_c = 1600 \text{ L/h}$; $v = 3,489 \text{ m/s}$. Membrana AFC80.

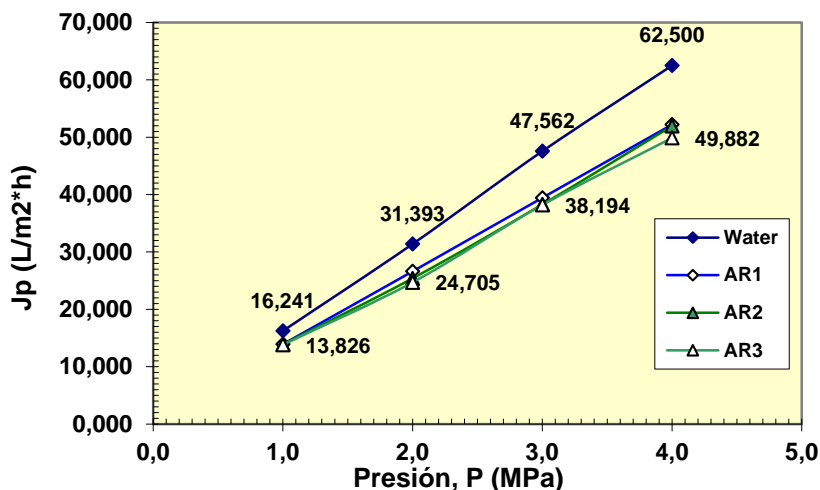


Fig. 9.2.5.(b) Idem. Evolución del Jp vs. P. Qc= 1000 L/h; v= 2,180 m/s. Membrana AFC80.

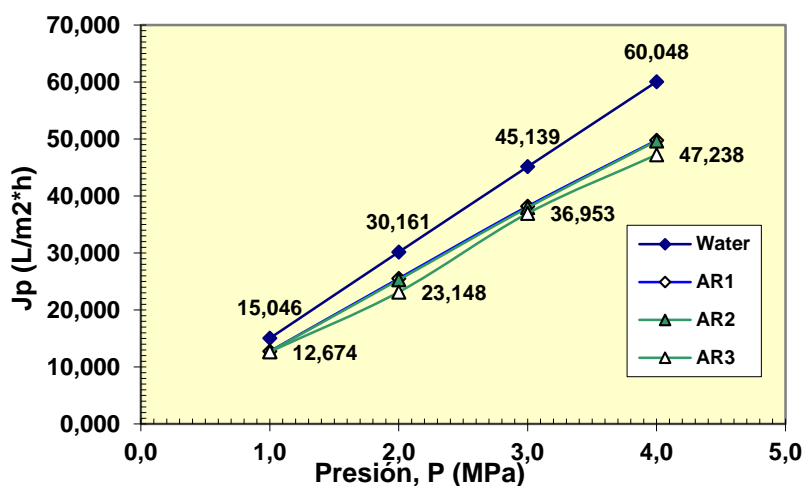


Fig. 9.2.5.(c) Idem. Evolución del Jp vs. P. Qc= 400 L/h; v= 0,872 m/s. Membrana AFC80.

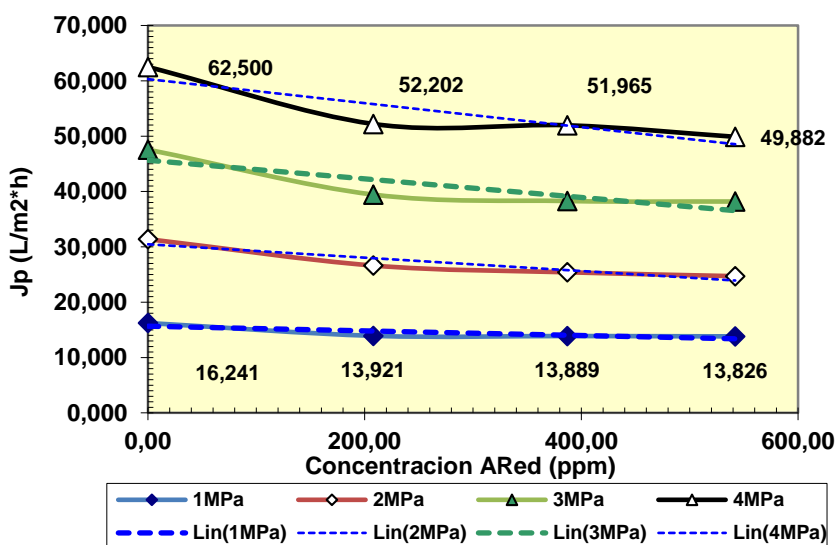


Fig. 9.2.6. Evolución del Jp vs. concentración del agua de red (ARed) a diferentes presiones de operación. Qc= 1000 L/h; v= 2,180 m/s. Membrana AFC80

Como puede verse en las Fig. 9.2.5 (a, b c), la evolución del flujo de permeado con la presión sigue un comportamiento lineal para todos los caudales de concentrado, disminuyendo ligeramente ,a medida que la velocidad de circulación desciende desde 3,489 m/s a 0,872 m/s. En la Fig. 9.2.6 vemos como el flujo de permeado desciende ligeramente a media que aumenta la concentración, del agua de red y por lo tanto su presión osmótica ($\Delta\pi$), para cada presión de operación. Estos resultados son concordantes con la ecuación de flujo

$$J_p = A (\Delta P - \Delta\pi) \tag{2}$$

b) Evolución de la constante de permeabilidad A_w

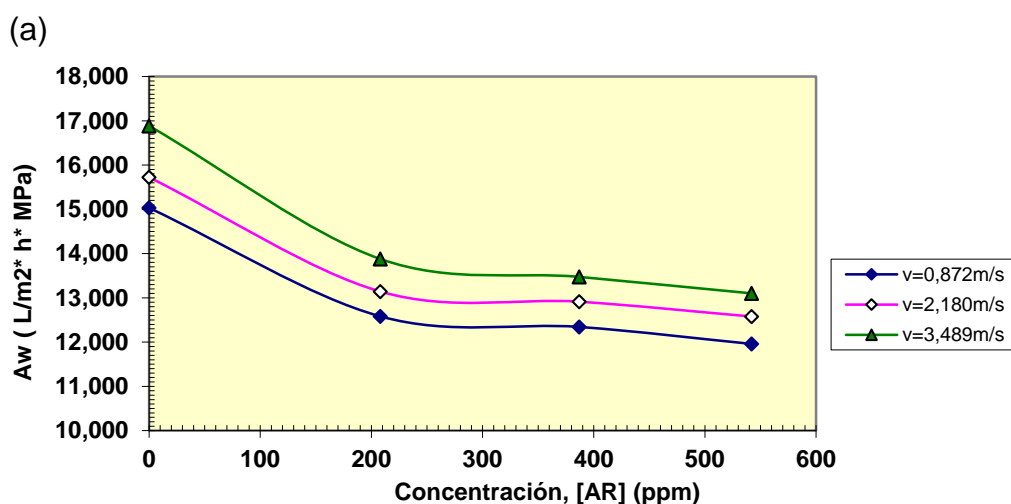
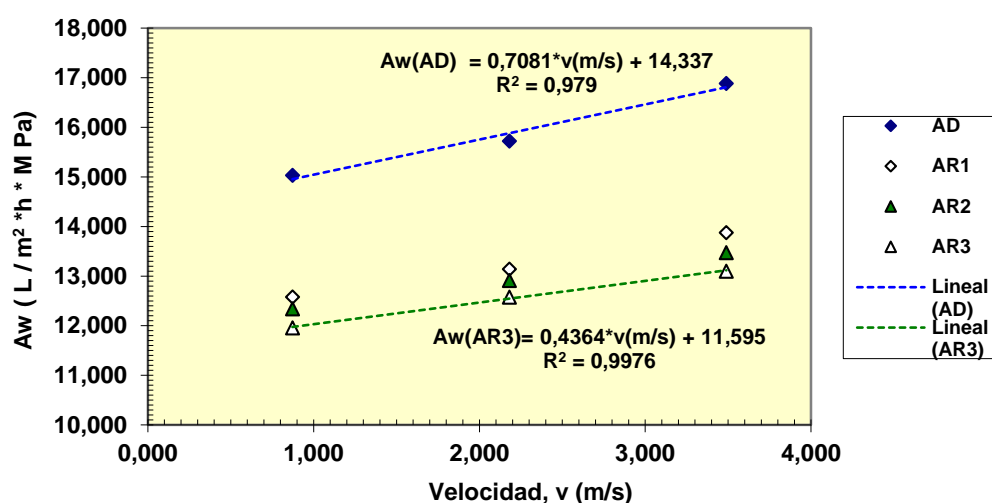
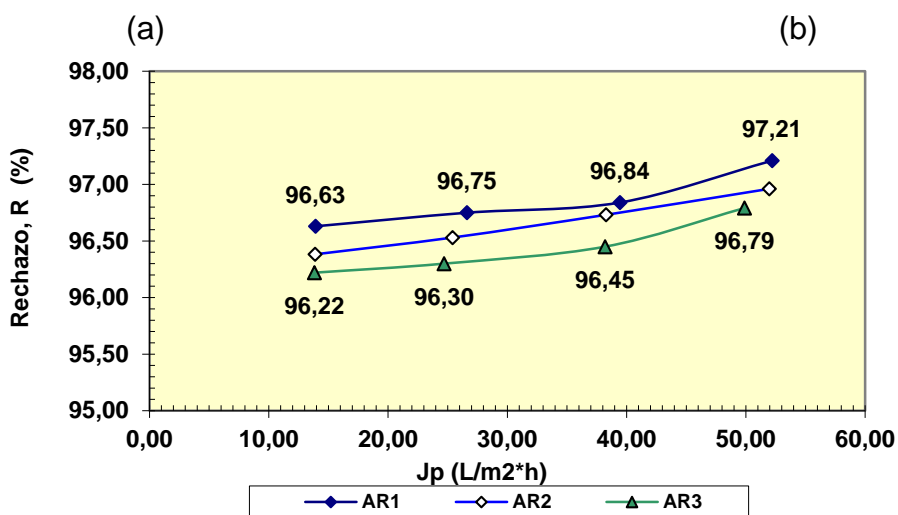
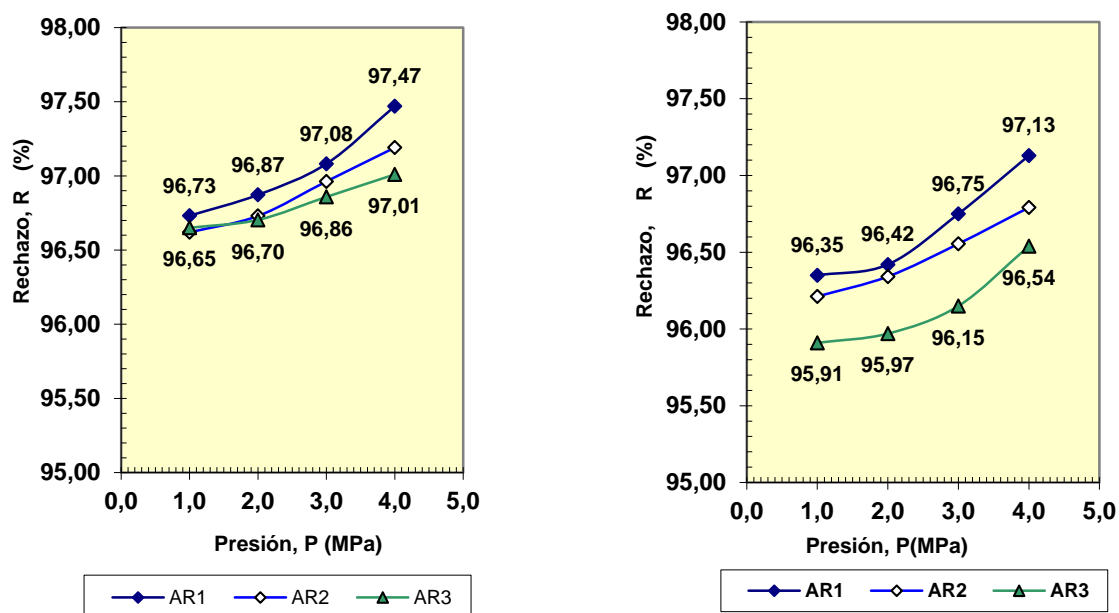


Fig.9.2.7. (a) Evolución de la constante A_w vs. la velocidad.(b) Idem vs. la concentración. Agua de red, $T^a = 25^\circ C$. AFC80.

La constante de permeabilidad A_w aumenta con la velocidad y desciende con la concentración.

c) Evolución del rechazo

Efecto de la presión de trabajo



(c)

Fig. 9.2.8. Evolución del Rechazo del Agua de red con la presión a distintos caudales. (a): Qc= 1600 L/h; Qc= 400 L/h. (c) Idem con el Jp siendo Qc= 1000L/h. Tª= 25°C. Membrana AFC80. Vemos como los Rechazos aumentan con la presión de operación y disminuyen con el caudal y el incremento de la concentración del agua de red, ya que [AR3]>[AR2]>[AR1]. Al disminuir el caudal lo hace también la turbulencia aumentando la capa de polarización lo que provoca un descenso del rechazo. Este comportamiento es típico de las membranas de NF con sistemas salinos (Fig. 9.2.8). Las concentraciones del agua de red son aproximadamente las siguientes [AR] ≈ 200 ppm; [AR2] ≈390 ppm y [AR3] ≈550 ppm.

Efecto del caudal ó velocidad superficial sobre la membrana

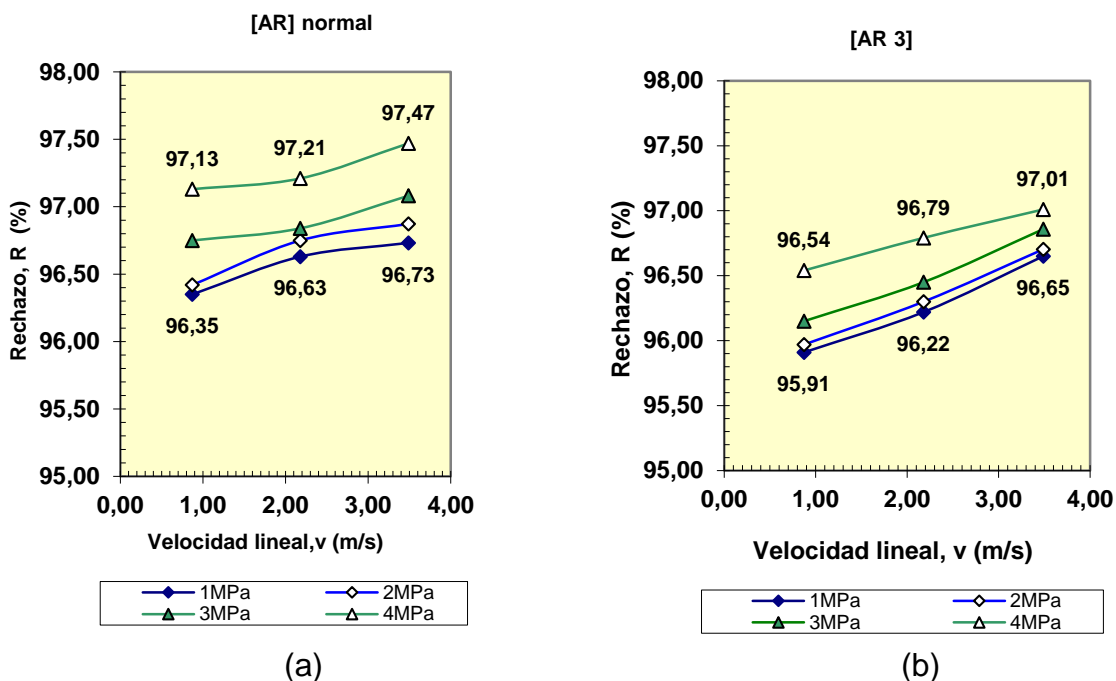


Fig.9.2.9. Evolución del rechazo del agua de red [AR] (a) y [AR3] (b), con la velocidad de circulación y a diferentes presiones de operación. T^a = 25 °C. Membrana AFC80.

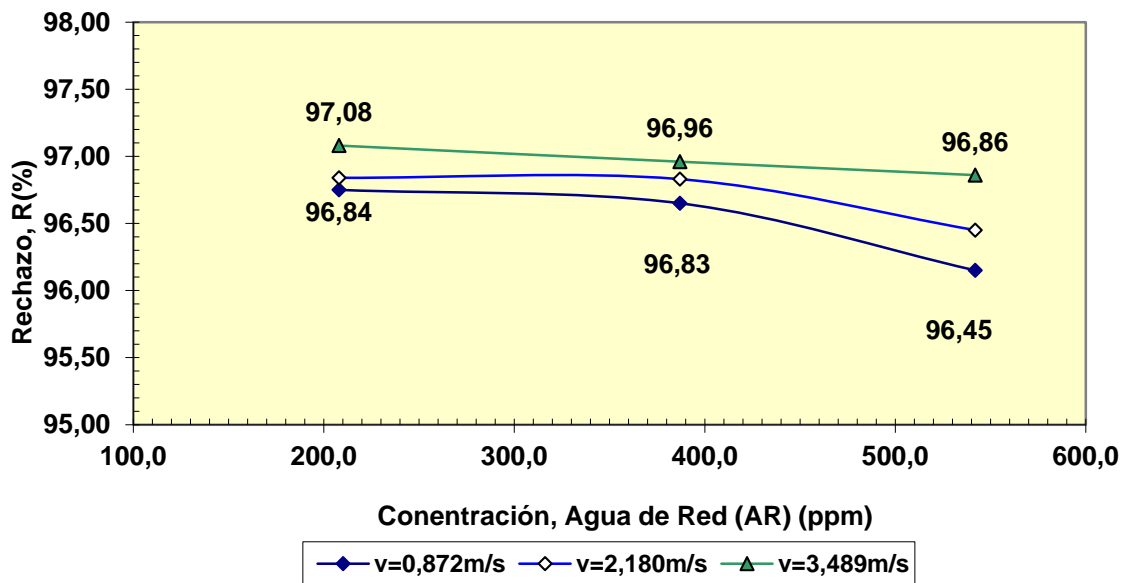


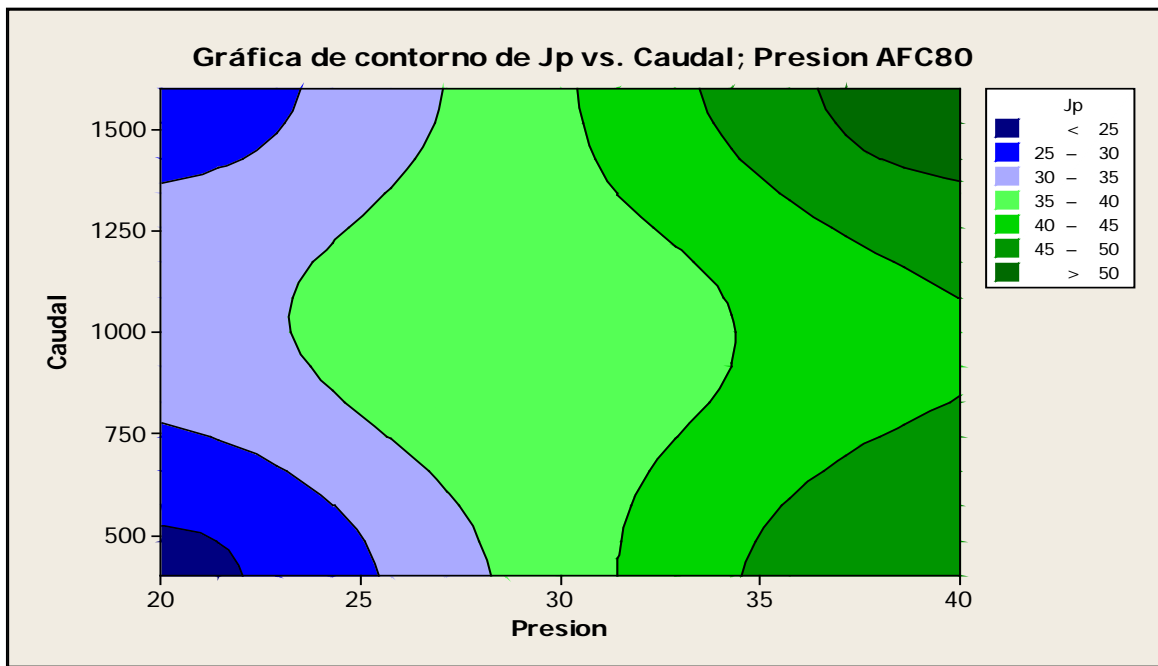
Fig. 9.2.10. Evolución del rechazo salino del agua de red de diferentes concentraciones, con la velocidad de circulación. T^a = 25 °C. P de operación P = 3 MPa.

Los rechazos salinos aumentan con la presión de operación y disminuyen con la concentración y la velocidad de circulación. Este comportamiento es típico de las membranas de OI y NF. En este caso la AFC80 se comporta como una membrana de OI, pero con mayor productividad.

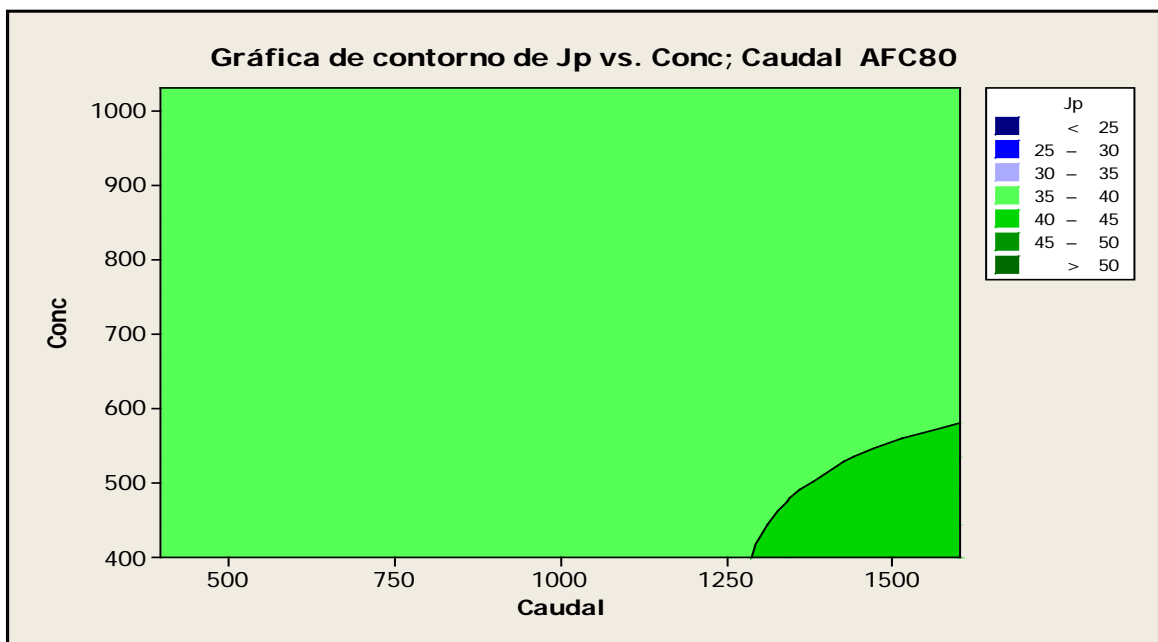
9.2.5.1 Diseño factorial y Superficie respuesta. Membrana AFC 80

Con el objeto de ver los efectos de contorno de las variable de operación sobre el Flujo de permeado (J_p) y el Rechazo, los efectos de las variables, la superficie respuesta, así como las ecuaciones de diseño, que nos permitan evaluar dichos parámetros en función de la concentración, conductividad, presión de operación y caudal de alimentación al módulo, se utilizó el Programa MINITAB 15, cuyos resultados se muestran a continuación.

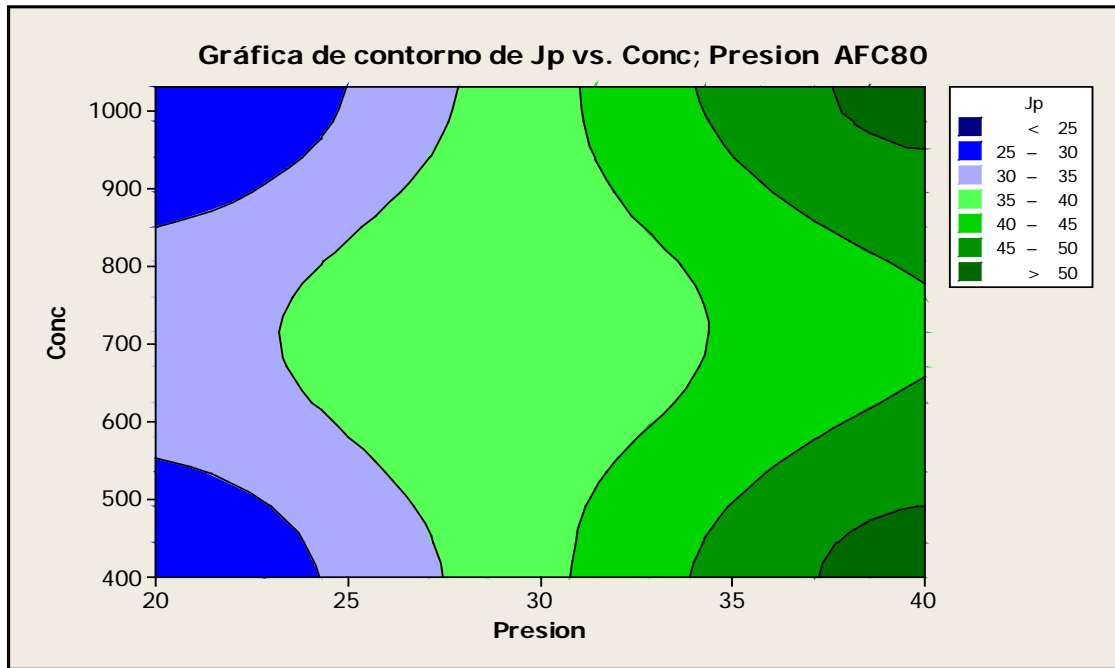
1) Gráficas de contorno sobre el Flujo de permeado (J_p). Membrana AFC80



a



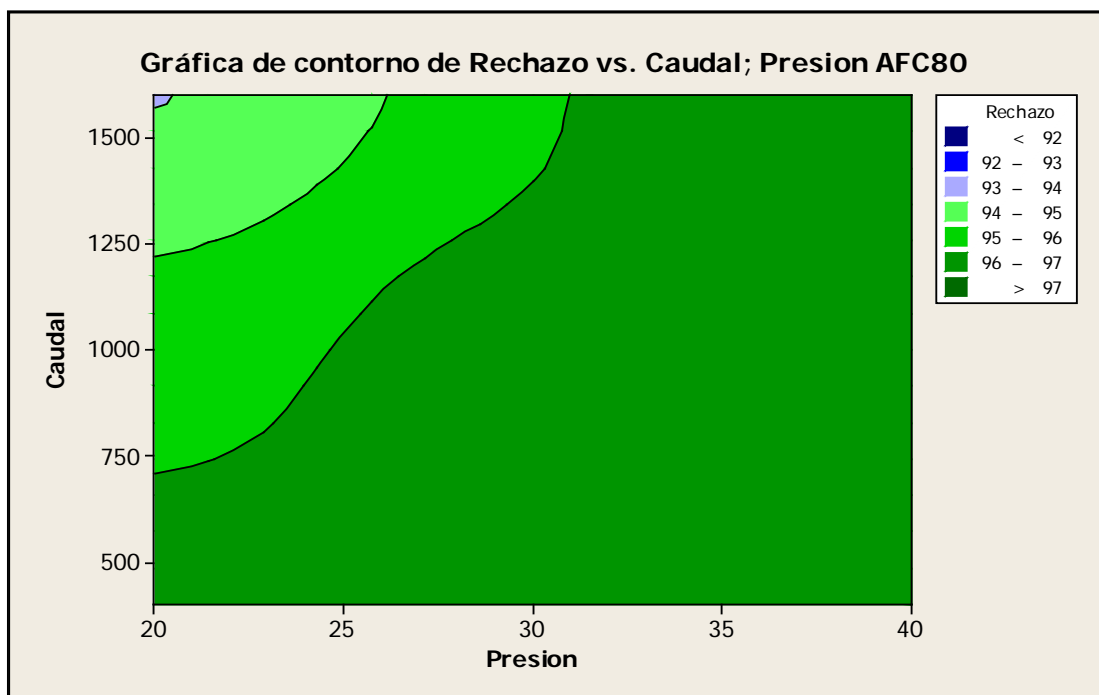
b



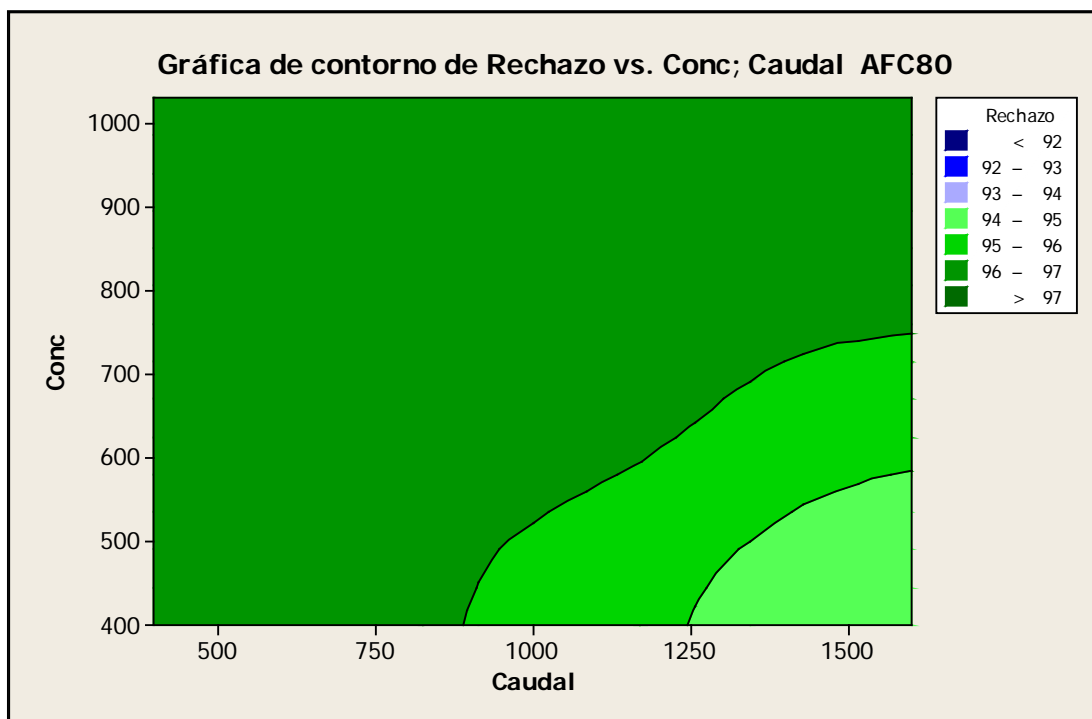
(c)

Fig. 9.2.11. (a) Grafica de contorno J_p vs. Caudal/Presión. (b) Idem J_p vs. Concentración/ Caudal. (c) Idem J_p vs. Concentración /Presión. T^a 25°C. AFC80.

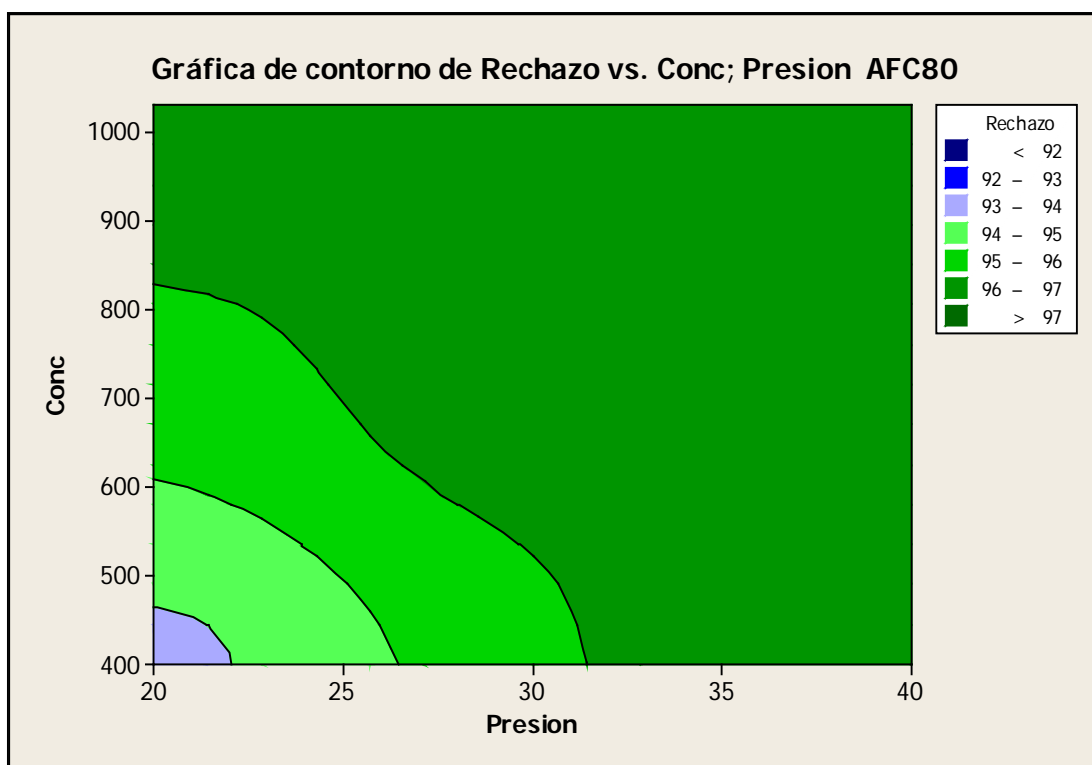
2) *Gráficas de contorno sobre el Rechazo R, (%). Membrana AFC80*



(a)



b

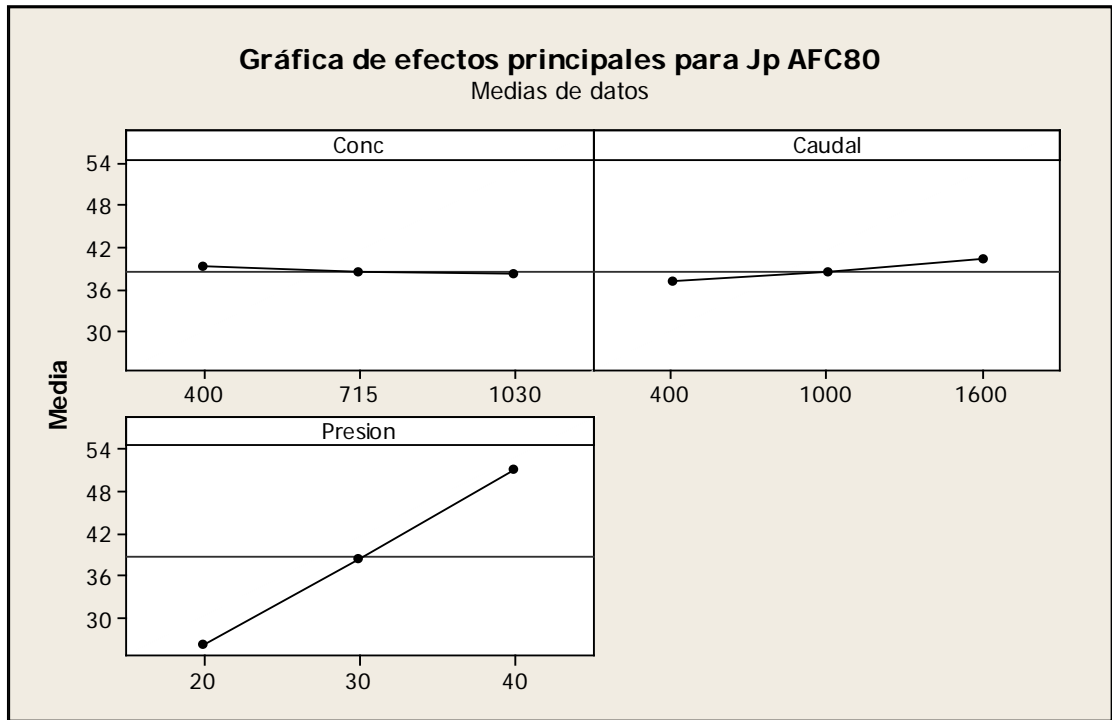


c

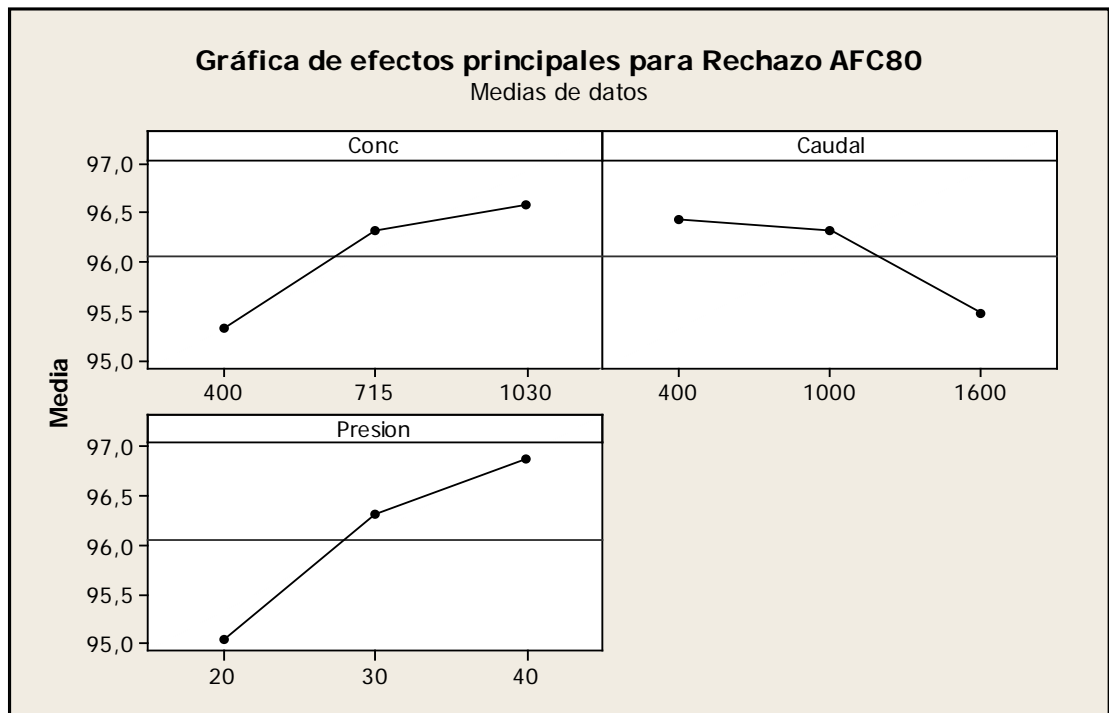
Fig. 9.2.12. (a) Grafica de contorno R(%) vs. Caudal/Presión. (b) Idem R(%) vs. Concentración/ Caudal. (c) Idem R(%) vs. Concentración /Presión. Tª 25°C. AFC80.

3) Efectos principales para el Flujo (J_p) y el Rechazo ($R, \%$).

Membrana AFC80



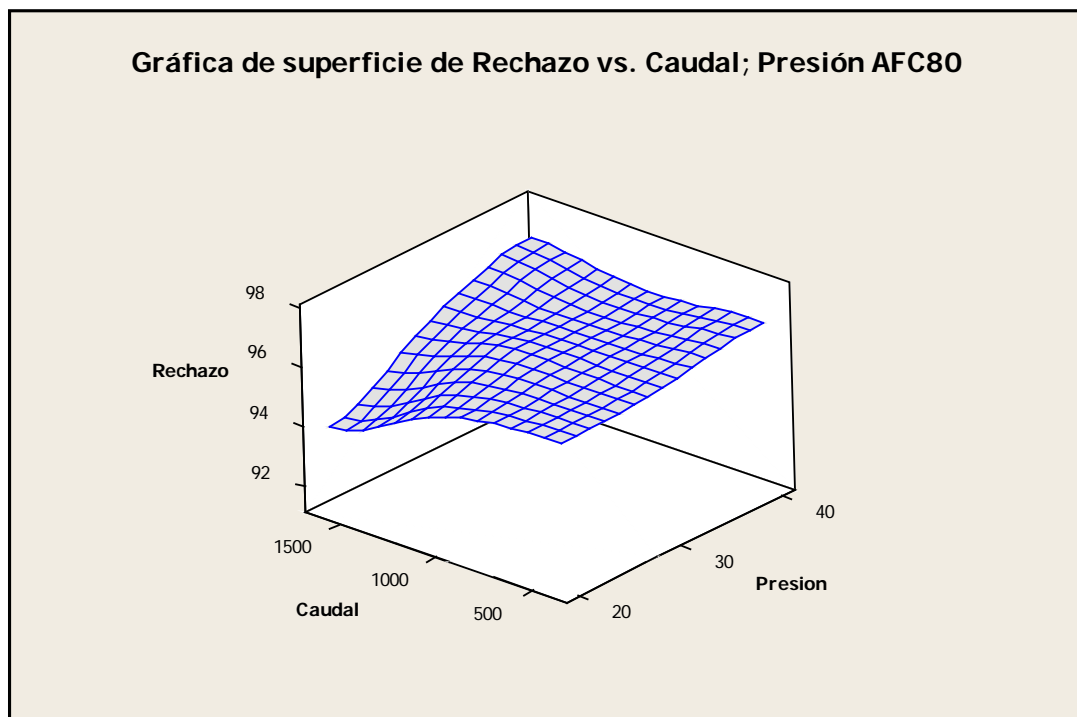
a



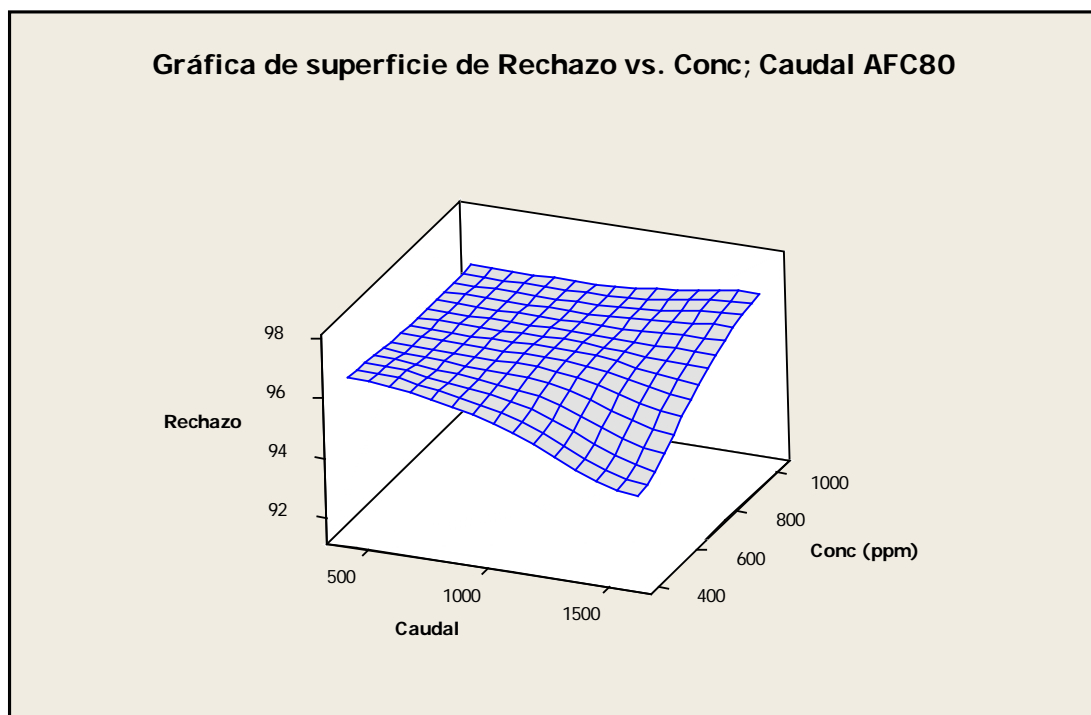
b

Fig. 9.2.13. Gráfica de los efectos de las variables de operación. (a) Sobre el J_p . (b) Sobre el Rechazo, $R(\%)$. T^a 25°C. Membrana AFC80

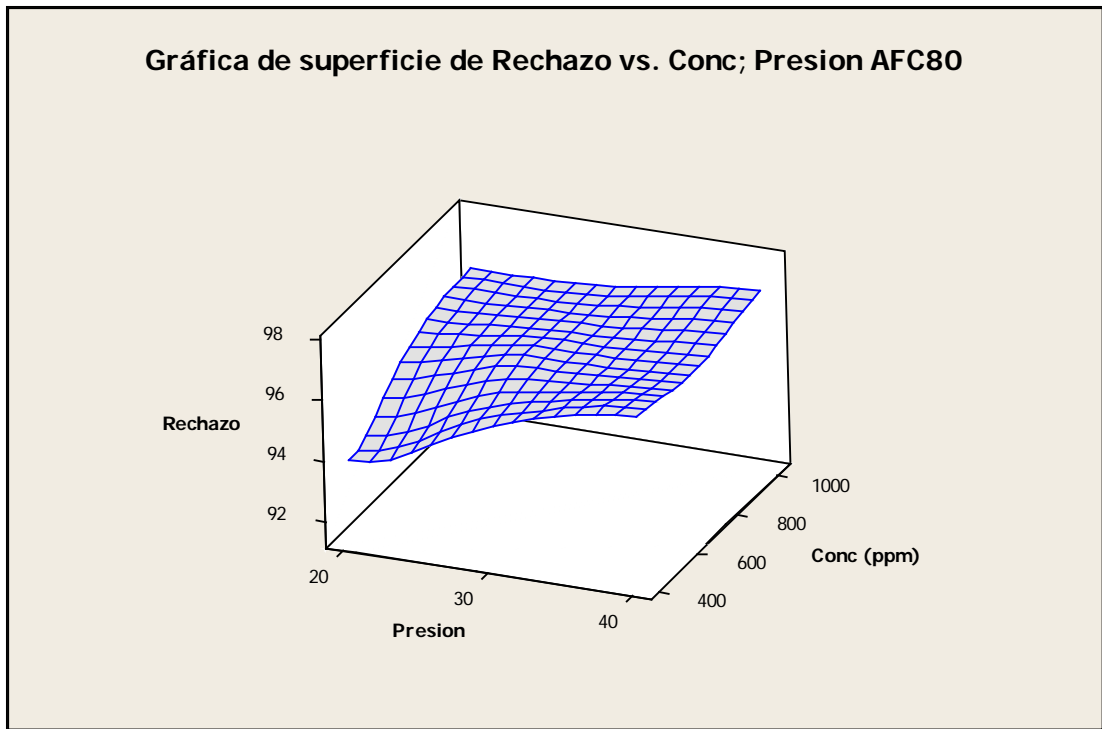
4) *Gráficas de superficie respuesta del Rechazo, R(%). Membrana AFC80.*



a



b



C

Fig. 9.1.14. Gráfica de superficie respuesta del rechazo para las distintas variables. (a) Caudal/Presión. (b) Concentración/Caudal. (c) Concentración/presión. Tª 25º. Membrana AFC80.

9.2.6. Experiencias con la membrana AFC40

En la exposición de los resultados se sigue la misma secuencia que para la membrana anterior.

1) Análisis del estado de la membrana AFC40

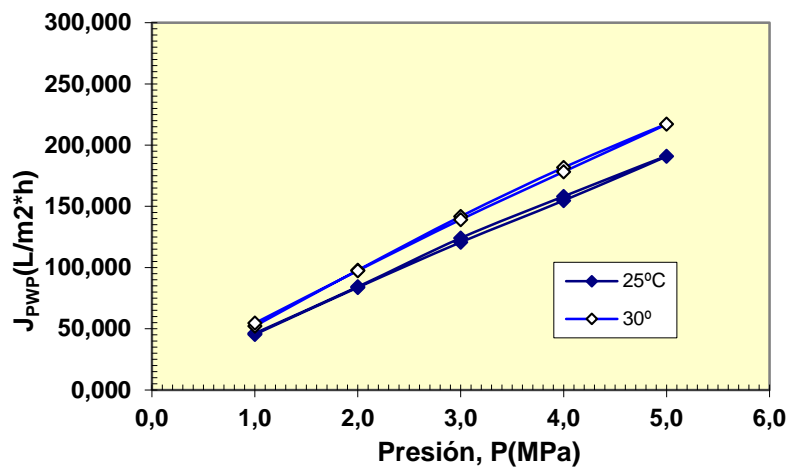


Fig. 9.2.15. Test de permeabilidad con agua destilada. J_{PWP} vs. P, subida/bajada. Membrana AFC40. Tª 25 y 30°C. $Q_c = 1000$ L/h; $v = 2,180$ m/s.

En los resultados obtenidos no se aprecia histéresis (separación entre la curva de subida y bajada), lo cual nos indica que la membrana está limpia y en condiciones de realizar la siguiente experiencia.

2) Estabilidad con el tiempo. Evolución de J_p vs. t (minutos)

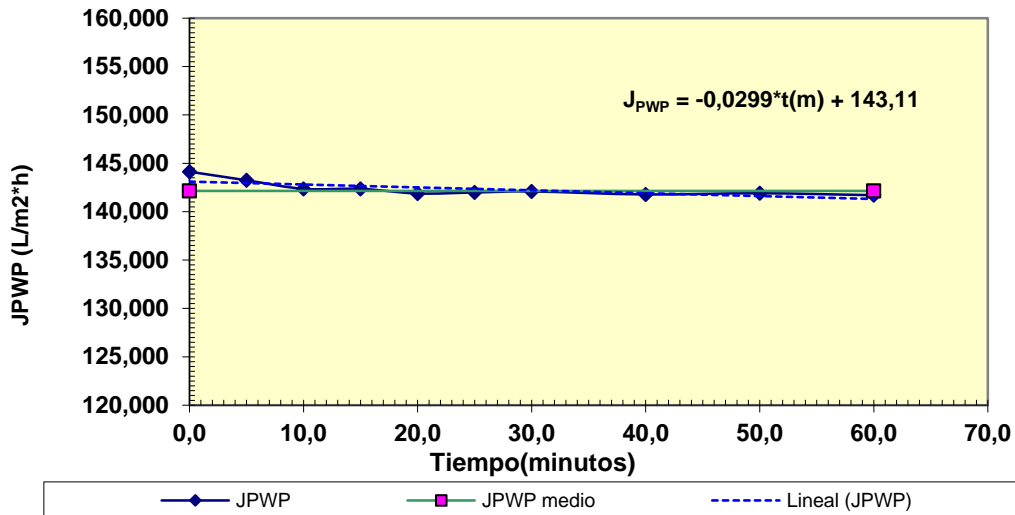


Fig. 9.2.16. Evolución del J_{PWP} vs. t (m).Membrana AFC40; $Q_c=1000L/h$; $v= 2,180m/s$; $T^a 25^{\circ}C$.

Se observa una respuesta lineal y constante en el tiempo, lo cual prueba la estabilidad de la planta piloto. En base a estos resultados experimentales, la toma de datos de J_p y R deben hacerse después de 10 minutos, en cualesquiera condiciones de operación, una vez estabilizada la planta.

3) Evolución del Flujo de permeado y Rechazo en diferentes condiciones

(a) Evolución del Flujo de permeado

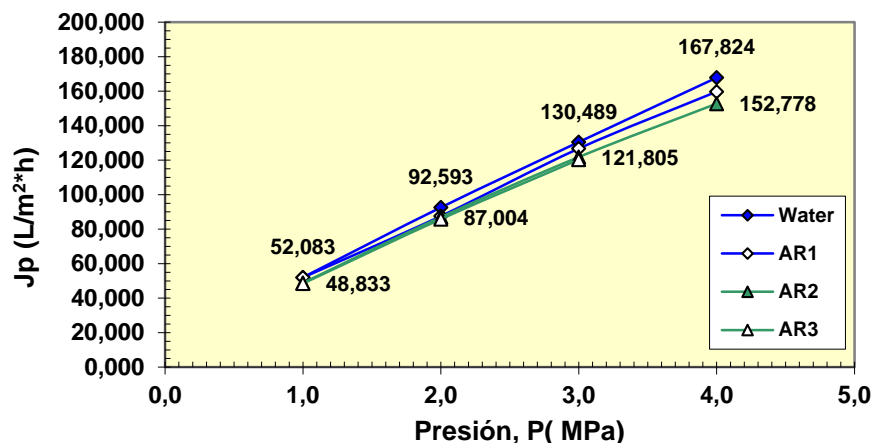


Fig. 9.2.16 (a). Evolución del flujo de permeado del agua de red (AR) de diferentes conductividades (AR1=393 $\mu S/cm$; AR2=625 $\mu S/cm$; AR3=819 $\mu S/cm$). $T^a 25^{\circ}C$. $Q_c= 1600 L/h$; $v= 3,489 m/s$. Membrana AFC40.

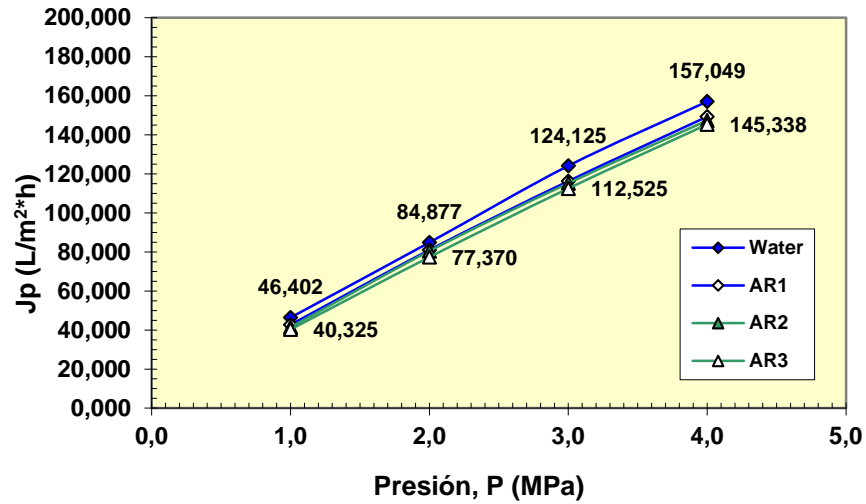


Fig. 9.2.16 (b). Idem. Evolución del Jp vs.P. Qc= 1000L/h; v= 2,180 m/s. Membrana AFC40

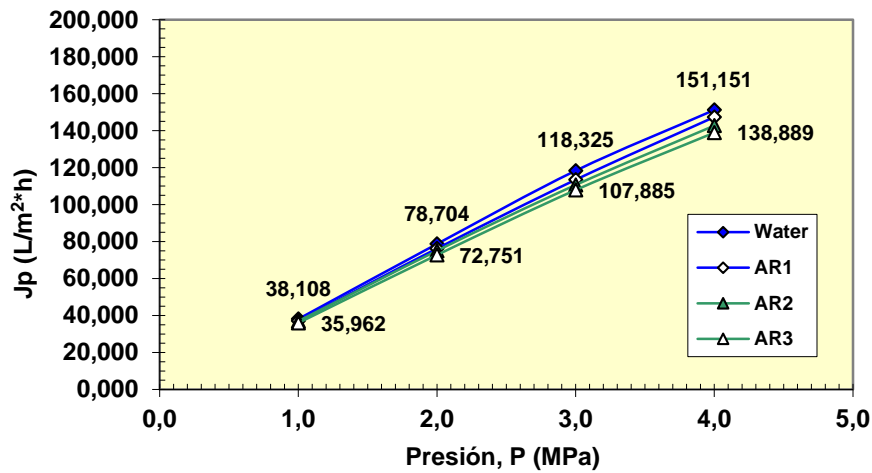


Fig. 9.2.16 (c). Idem. Evolución del Jp vs.P. Qc= 400L/h; v= 0,872 m/s. Membrana AFC40

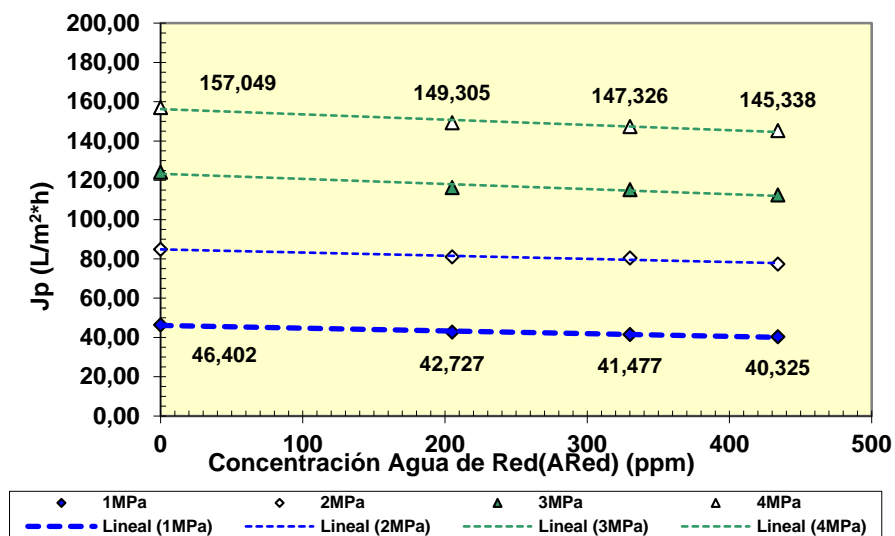


Fig. 9.2.17. Evolución del Jp vs. concentración del agua de red (Ared) a diferentes presiones de operación. Qc= 1000 L/h; v= 2,180 m/s. Membrana AFC40.

Según se observa en la Fig. 9.2.16 (a,b,c), la evolución del flujo de permeado frente a la presión, sigue una tendencia lineal en todos los casos, con una ligera disminución de los valores correspondientes a los tres tipos de agua de red con respecto al agua destilada. A su vez, estos valores descienden a todas las presiones de trabajo, cuando se disminuye la velocidad de circulación sobre la superficie de la membrana.

La fig. 9.2.17 nos muestra la evolución del J_p frente a la concentración de los tres tipos de agua de red utilizada. La tendencia es lineal y compatible con la ecuación de flujo, los descensos son provocados por el ligero aumento de presión osmótica en relación con el agua destilada.

Evolución de la constante de permeabilidad

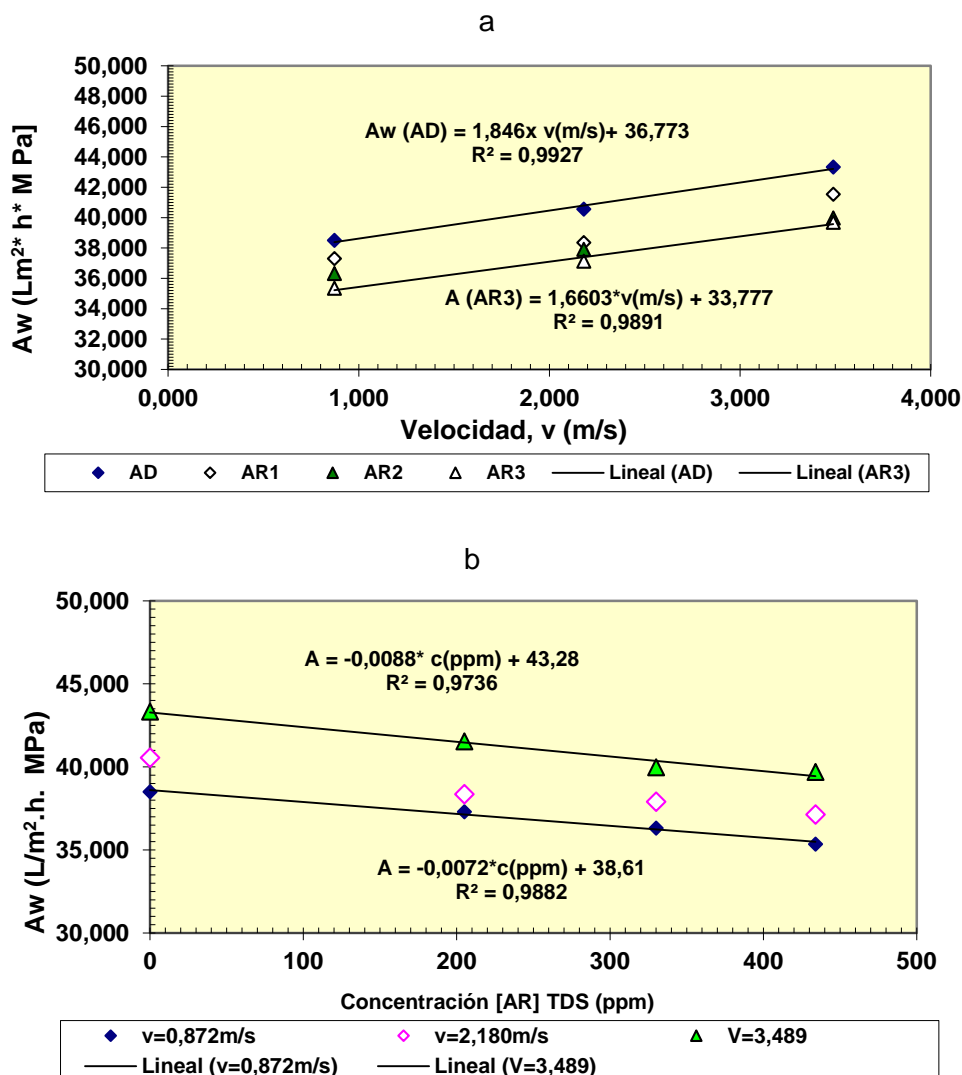
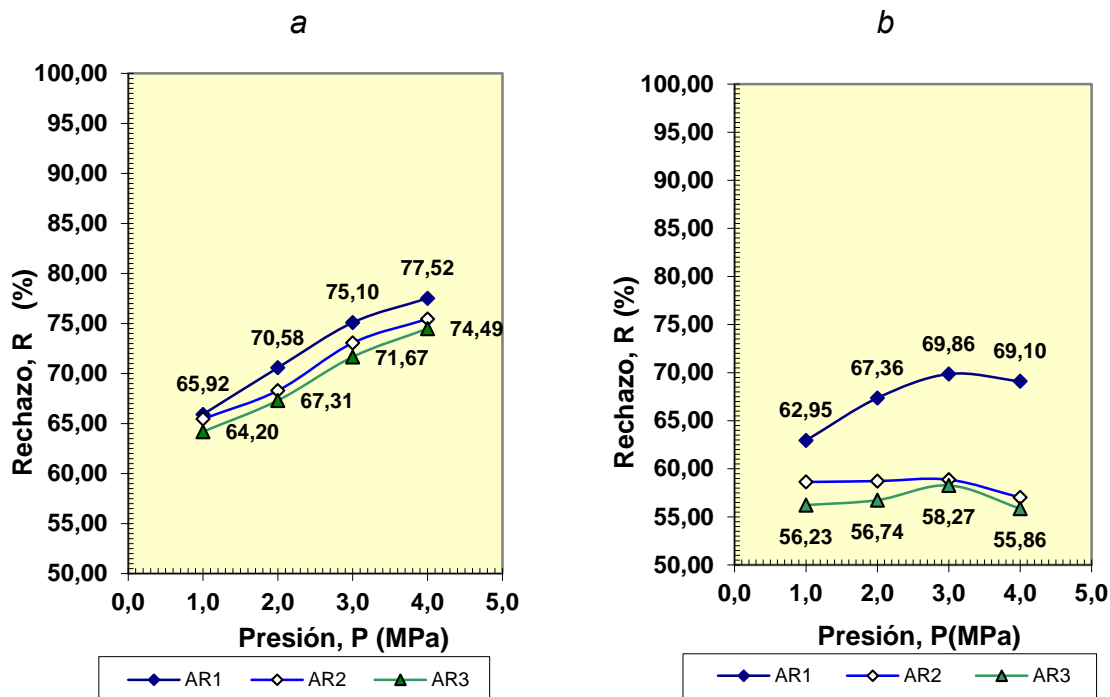


Fig. 9.2.18. (a) Evolución de la constante de permeabilidad vs. velocidad. (b) Idem vs. concentración del agua de red (AR). T^a = 25°C. Membrana AFC40.

Se observa en la Fig. 9.2.18 (a y b) idéntica tendencia a la apreciada en la anterior membrana AF80, en el sentido de que la constante de permeabilidad aumenta ligeramente con la velocidad y disminuye con la concentración.

a) Evolución del rechazo
Efecto de la Presión de operación



C

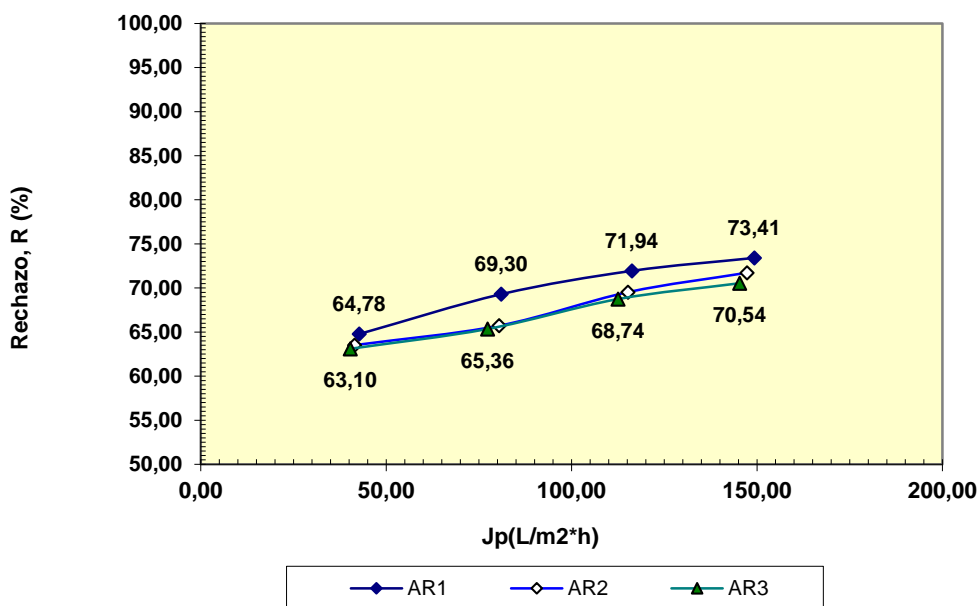


Fig. 9.2.19. Evolución del rechazo del agua de red con la presión de operación a diferentes caudales. (a) $Q_c=1600$ L/h ($v=3,489$ m/s). (b) $Q_c=400$ L/h ($v=0,872$ m/s). (c) Idem R vs. J_p . $Q_c=1000$ L/h ($v=2,180$ m/s). $T^a=25^\circ\text{C}$. Membrana AFC40.

Podemos observar en la Fig. 9.2.19 como los Rechazos aumentan con la presión de operación y descienden a mediada que el caudal disminuye. Este descenso es muy apreciable en el caudal de 400 L/h ($v= 0,872$ m/s) y en el agua de red de mayor concentración [AR3], respecto a los valores del caudal más elevado de 1600 L/h ($v= 3,489$ m/s). Este fenómeno puede ser debido al aumento de la capa de polarización debido a la disminución de la turbulencia en esas condiciones. También observamos como el rechazo también desciende con el aumento de la concentración del agua de red en todas las condiciones experimentales. Este comportamiento es típico de las membranas de NF con sistemas salinos. Las concentraciones del agua de red son aproximadamente las siguientes [AR1] ≈ 200 ppm; [AR2] ≈ 330 ppm y [AR3] ≈ 435 ppm.

Efecto del caudal (Qc) o velocidad de circulación sobre la membrana

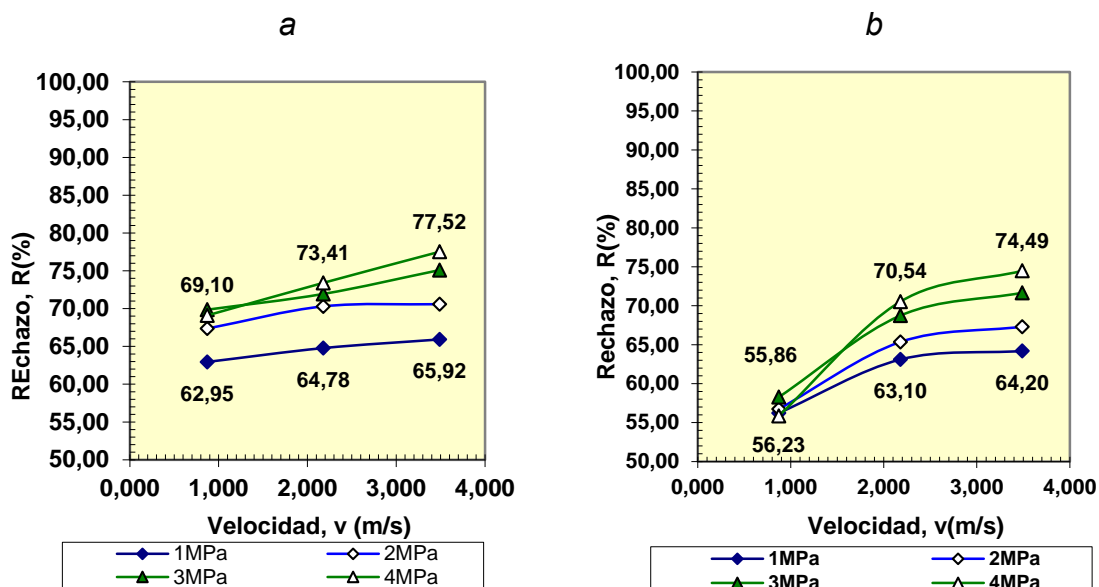


Fig. 9.2.20. Evolución de R del agua de red [AR1] (a) y [AR3] (b) vs. velocidad y a diferentes P. T^a 25°C. Membrana AFC40.

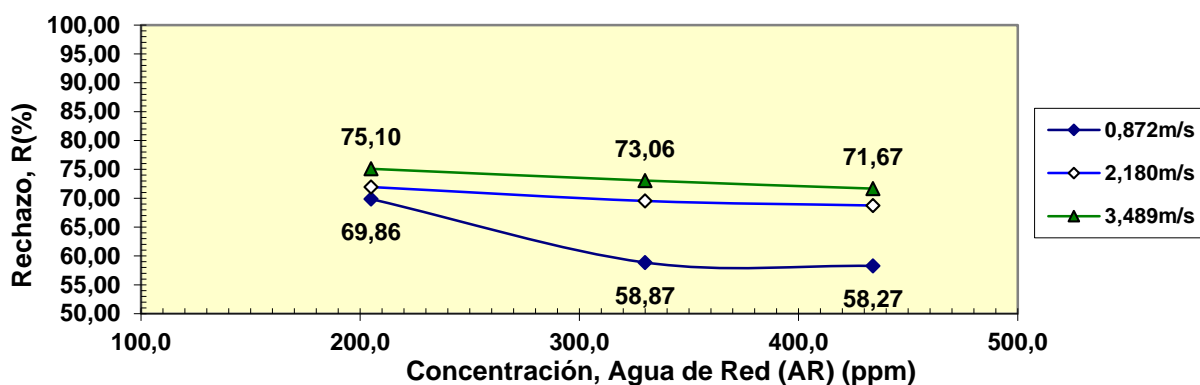
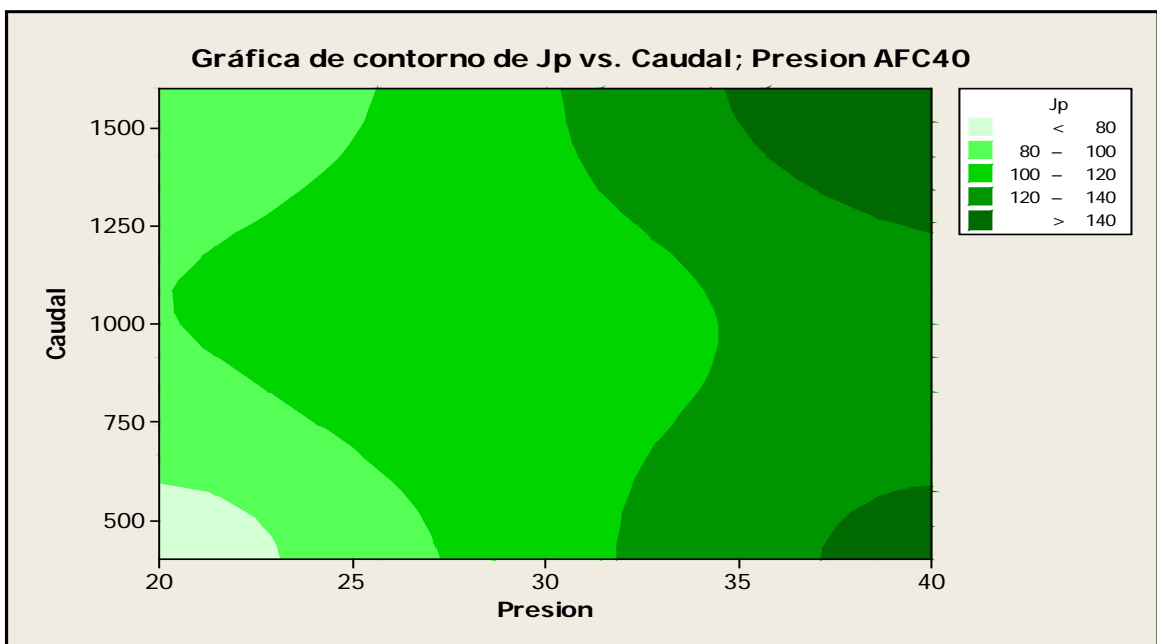


Fig. 9.2.21. R(%) salino vs. la [Agua de Red] a diferentes v. T^a = 25°C. P= 3MPa. M: AFC40.

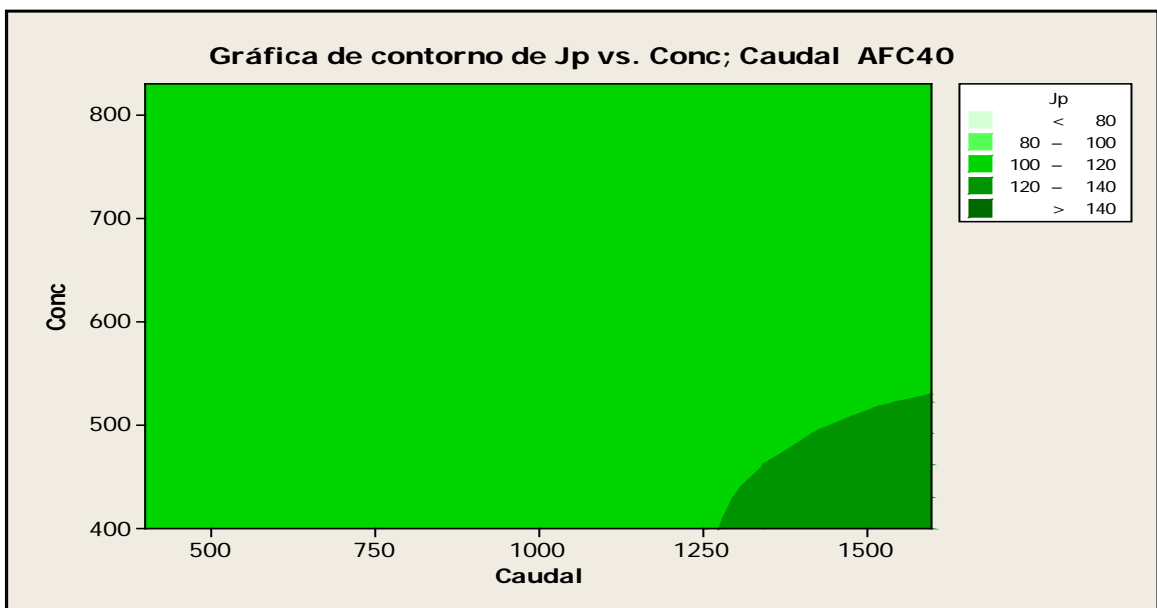
9.2.6.1 Diseño factorial y Superficie respuesta. Membrana AFC 40

Con el objeto de ver los efectos de contorno de las variable de operación sobre el Flujo de permeado (J_p) y el Rechazo, los efectos de las variables, la superficie respuesta, así como las ecuaciones de diseño, que nos permitan evaluar dichos parámetros en función de la concentración, conductividad, presión de operación y caudal de alimentación al módulo, se utilizó el Programa MINITAB 15, cuyos resultados se muestran a continuación.

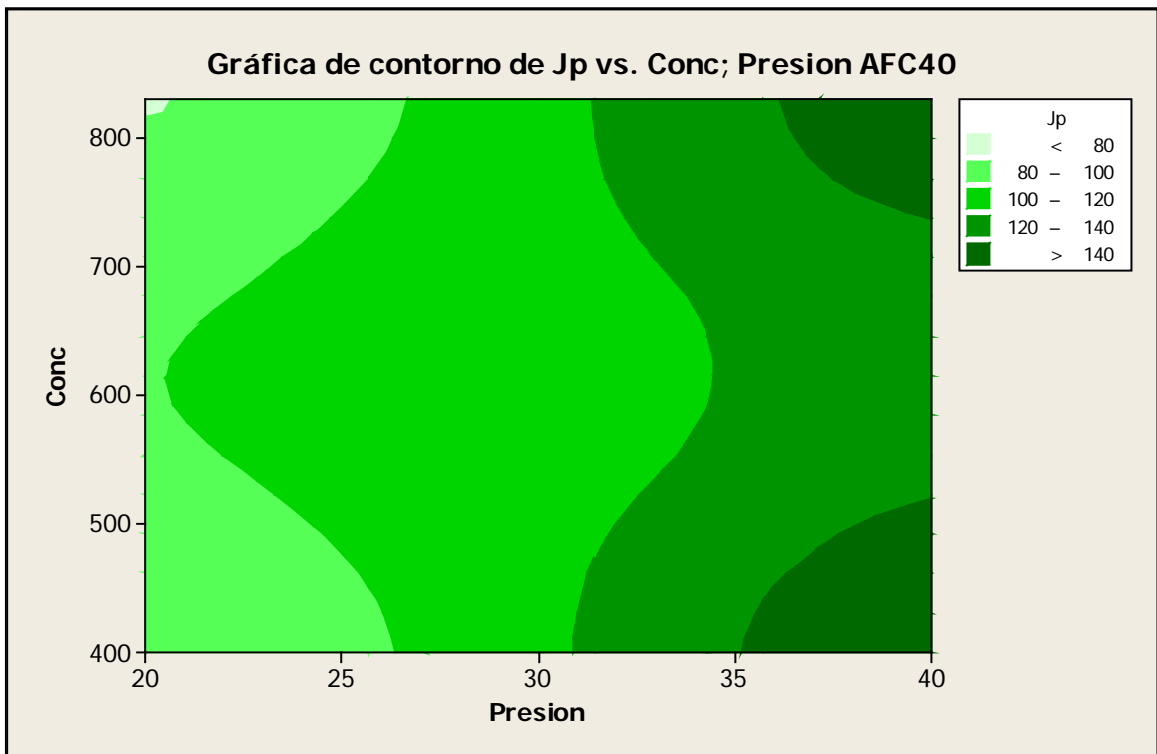
1) *Gráficas de contorno sobre el Flujo de permeado (J_p). Membrana AFC40.*



a



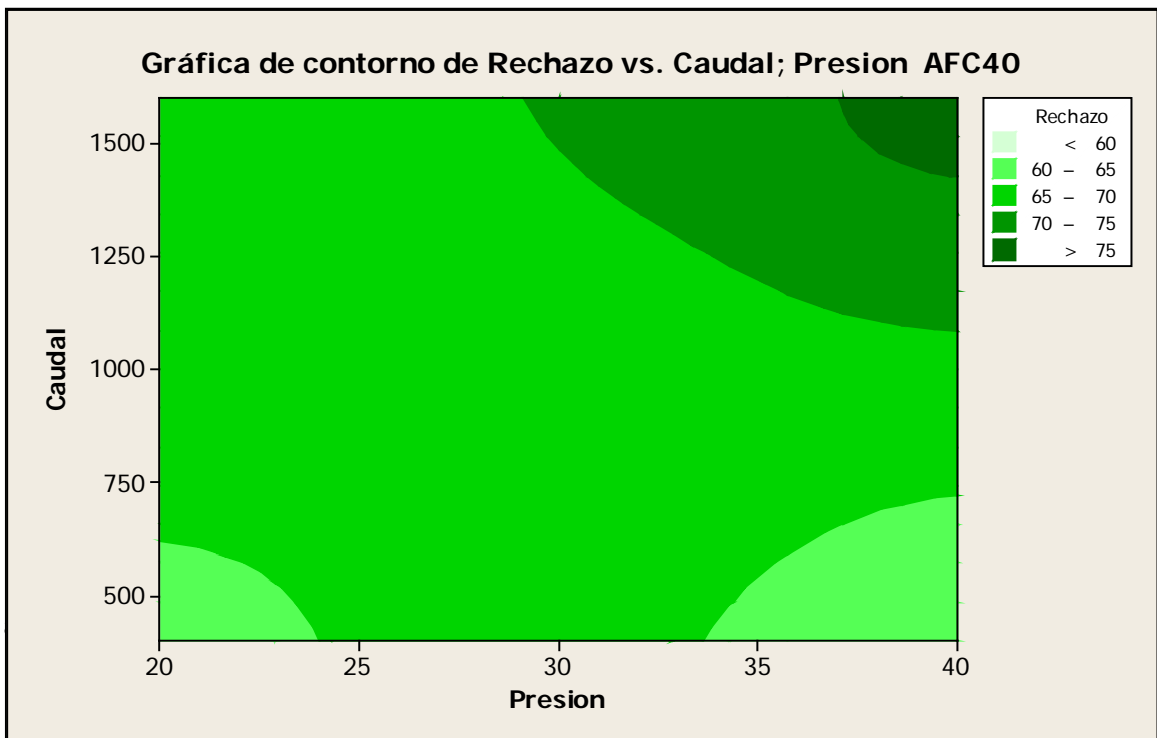
b



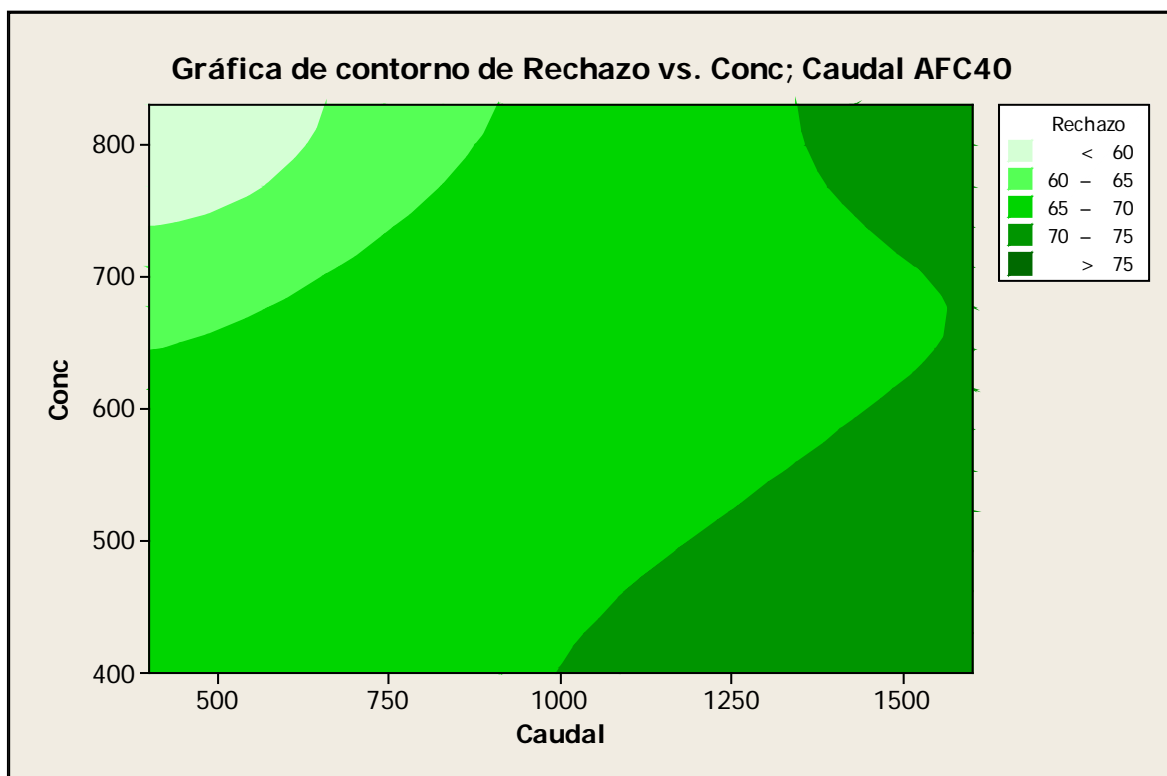
C

Fig. 9.2.22. (a). Gráfica de contorno del Jp vs. Caudal/Presión. (b) Idem vs. Cocentración / Caudal. (c). Idem vs. Concentración / Presión. T^a 25°C. Membrana AFC40.

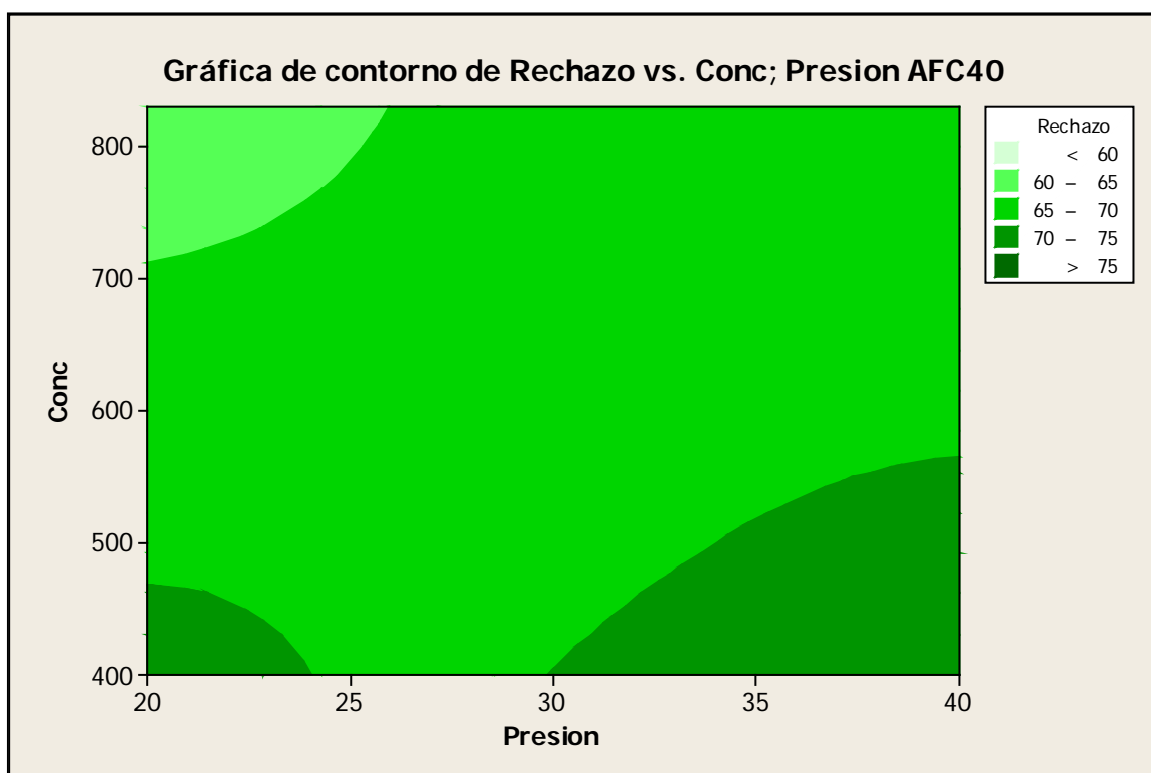
2) Gráficas de contorno del Rechazo salino, R (%). Membrana AFC40



a



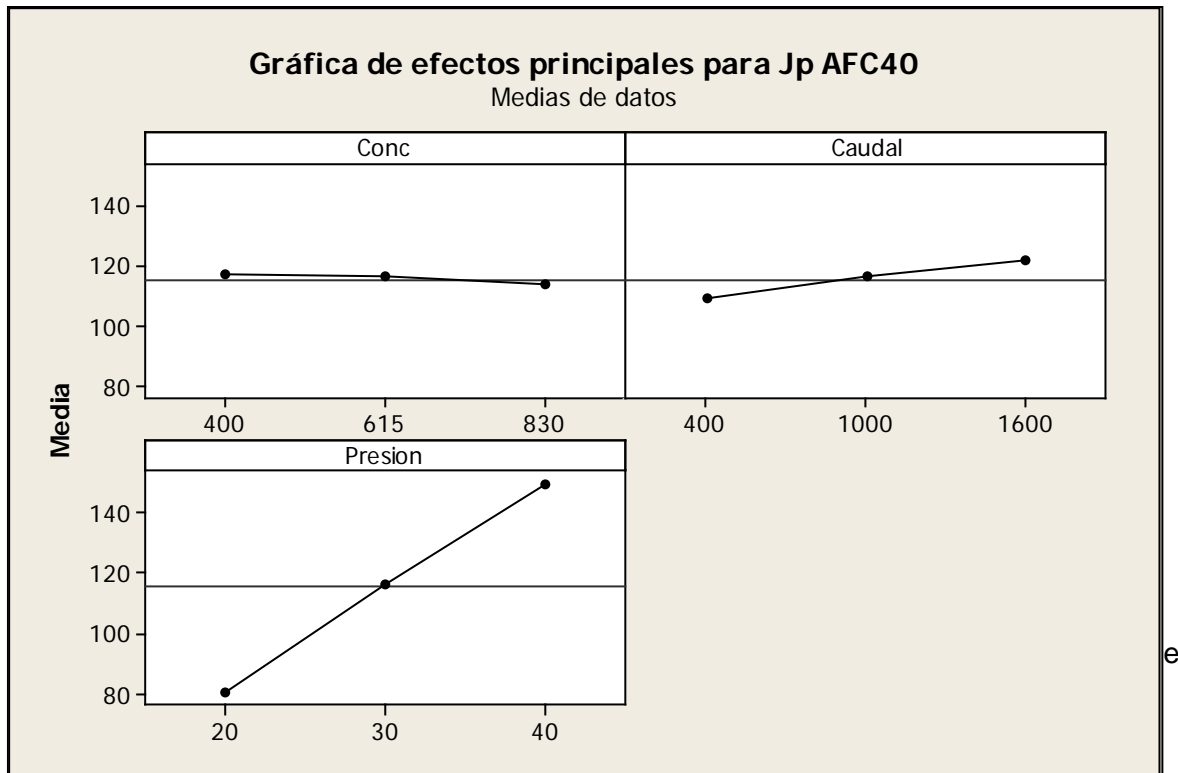
b



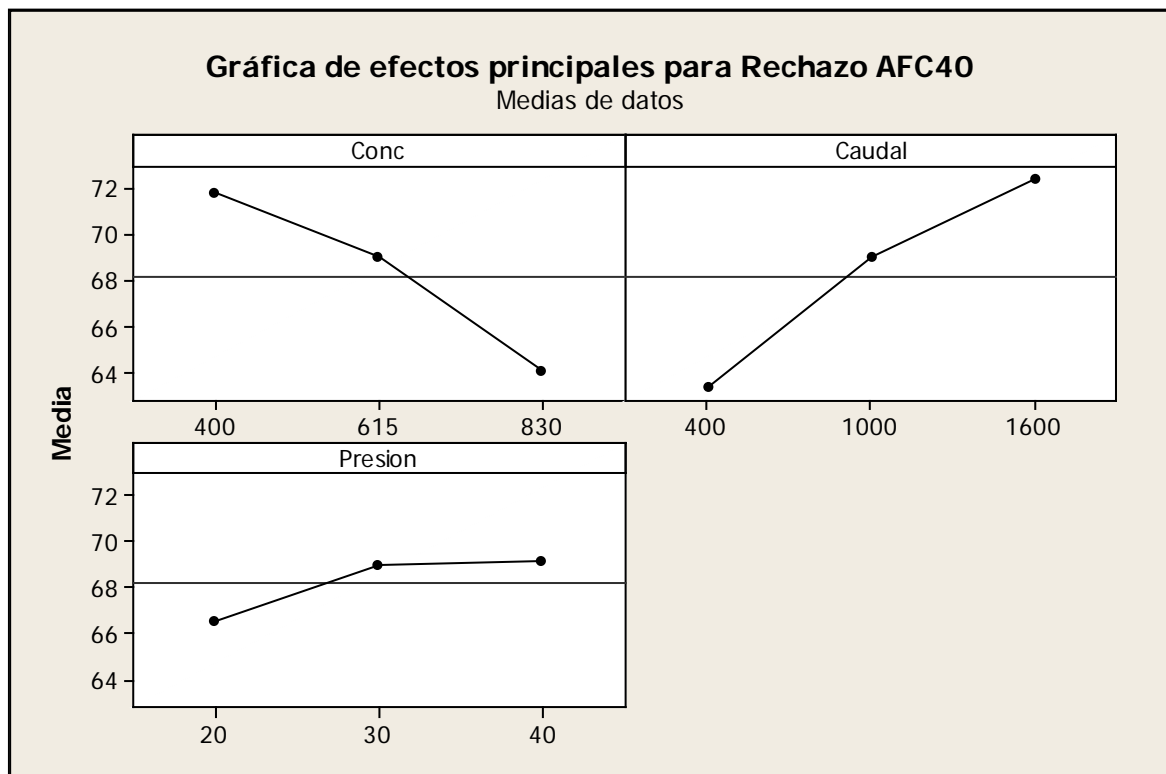
c

Fig. 9.2.23. (a). Gráfica de contorno R(%) vs Caudal/Presión. (b) Idem R(%) vs Concentración / Caudal. (c) Idem R(%) vs. Concentración / Presión. Tª 25°C. Membrana AFC40

3) Efectos principales para el Flujo de permeado (J_p) y el Rechazo, $R(\%)$



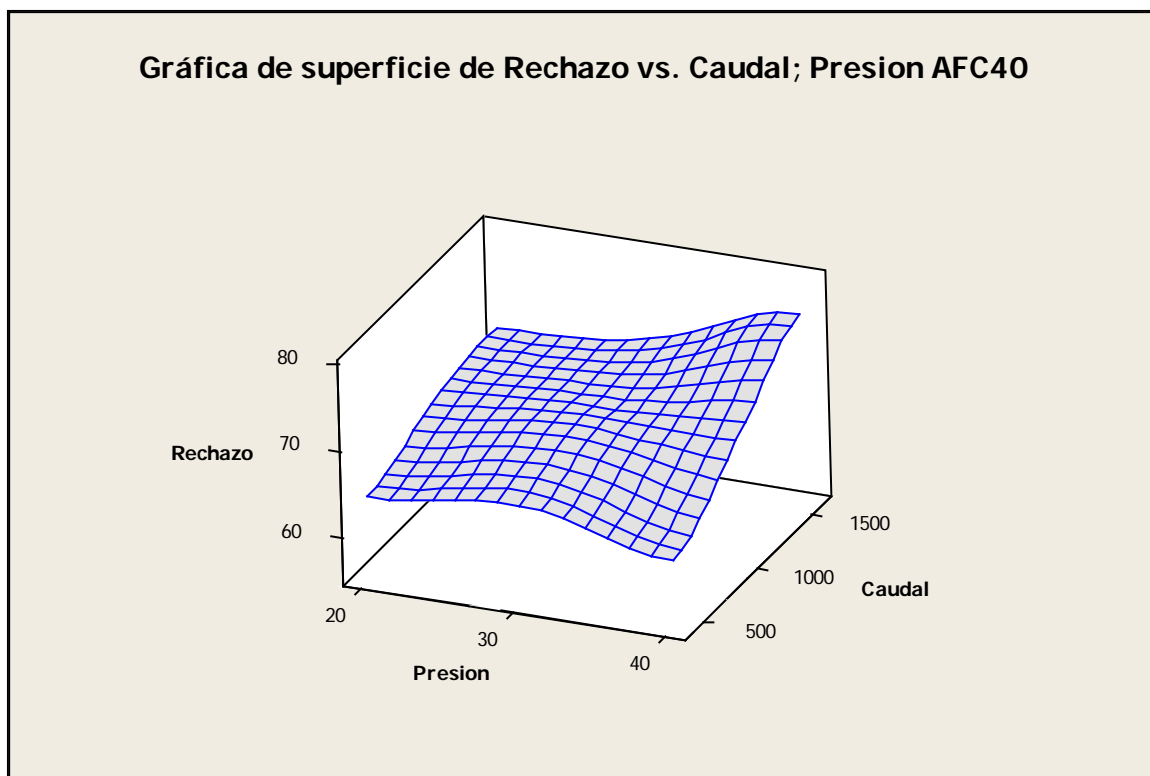
a



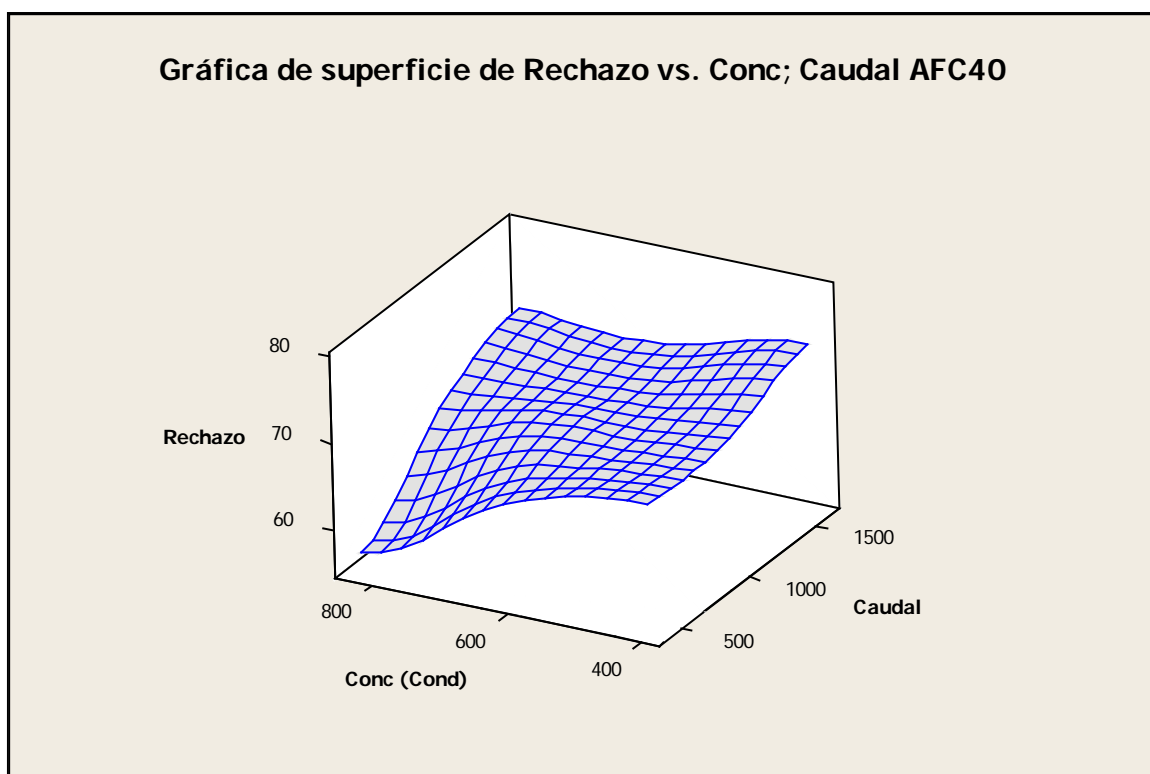
b

Fig. 9.2.24. Gráficas de los efectos de las variables de operación. (a) Influencia sobre el J_p . (b) Efectos sobre el rechazo, $R(\%)$. $T^\circ 25^\circ\text{C}$. Membrana AFC40.

4) Gráficas de Superficie respuesta del Rechazo, R (%)



a



b

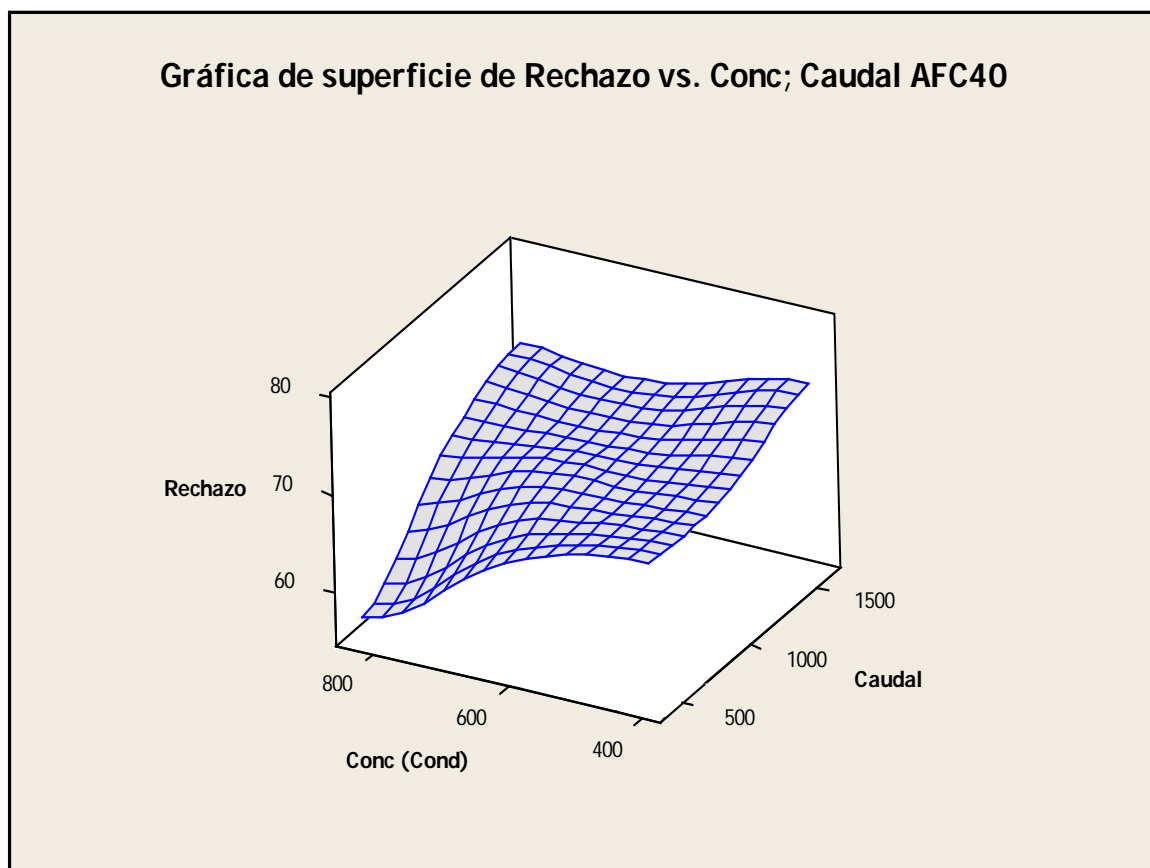


Fig. 9.2.25. Gráficas de superficie respuesta de la variable rechazo, R (%) en relación con las diferentes variables. (a) Cudal / Presión. (b)Concentración / Caudal. (c) Concentración / Presión. Tª 25°C. membrana AFC40.

9.2.7. Experiencias con la membrana AF340

A continuación se exponen los resultados obtenidos para la membrana AFC30, que muestra unas tendencias similares a la anterior membrana AFC40. De las tres membranas es la más negativa y la de mayor tamaño de poro. Esto se traduce en una mayor productividad y una menor selectividad, fundamentalmente sobre los metales alcalino – térreos (Ca, Mg), frente a los alcalinos (Na, K). Por este motivo se va centrar en análisis en la información relativa al diseño factorial y la superficie respuesta, sobre su comportamiento con el agua de red.

1) *Análisis del estado de las membranas*

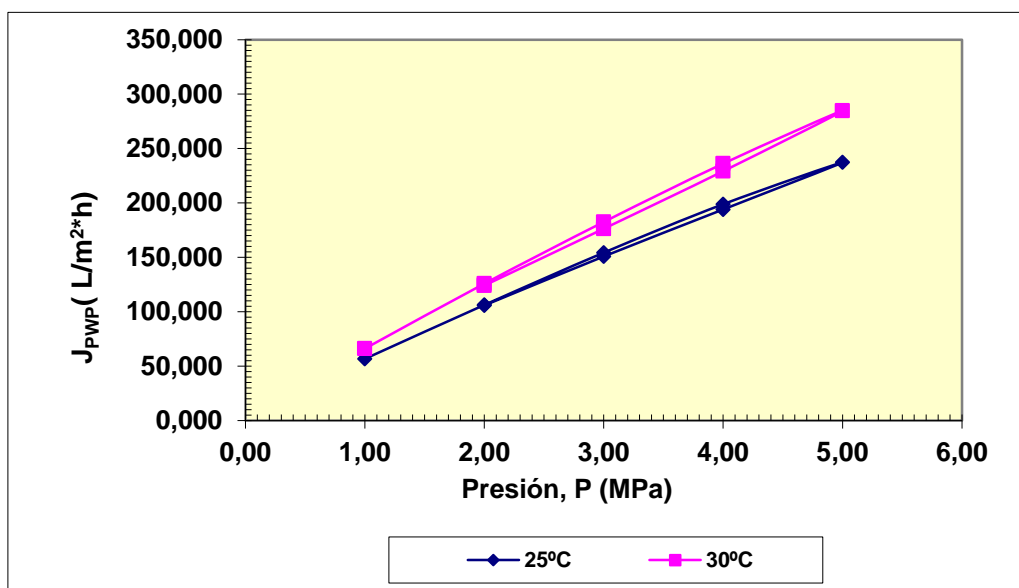


Fig. 9.2.26. Evolución del flujo de permeado con el tiempo. Membrana AFC30. T^a=25°-30°C. Q_c=1000L/h, v= 2,180 m/s; P = 3MPa.

2) *Estabilidad con el tiempo*

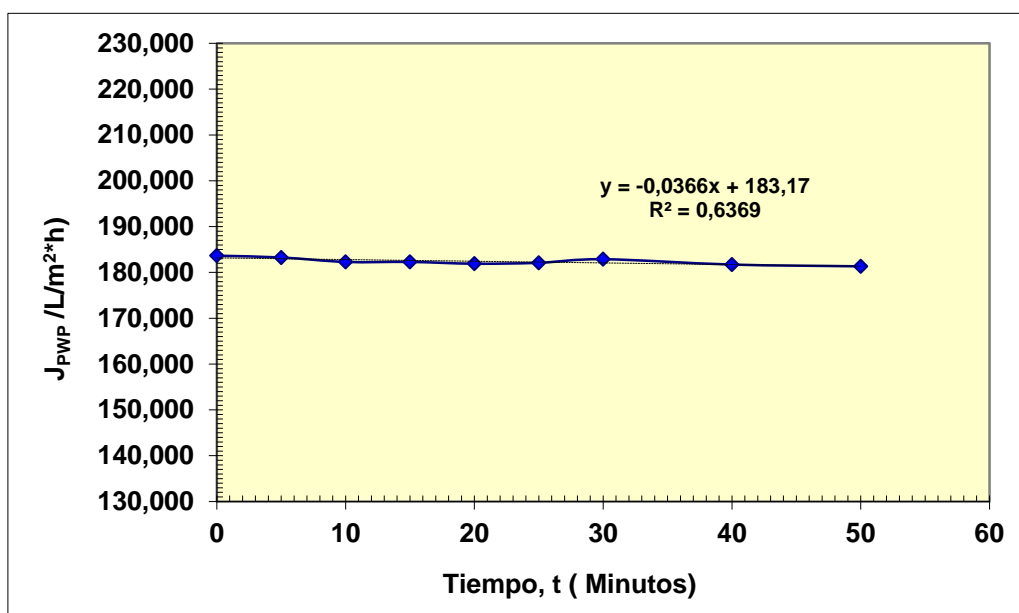


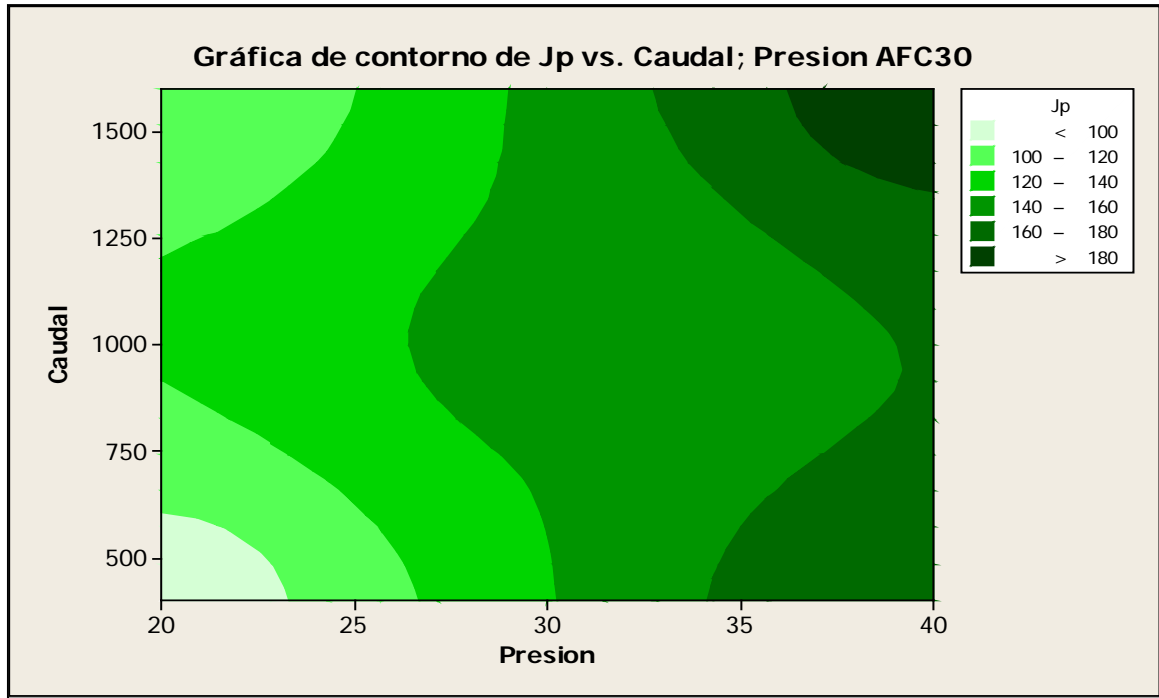
Fig. 9.1.27. Evolución del flujo de permeado con el tiempo. Q_c = 1000L/h, v = 2,180 m/s; T^a= 25°C; P = 3MPa. Membrana AFC30.

Del análisis anterior vemos que las membranas no presentan histéresis, por lo que se consideran limpias y aptas para el desarrollo de posteriores experimentos. La planta piloto también tiene un comportamiento estable.

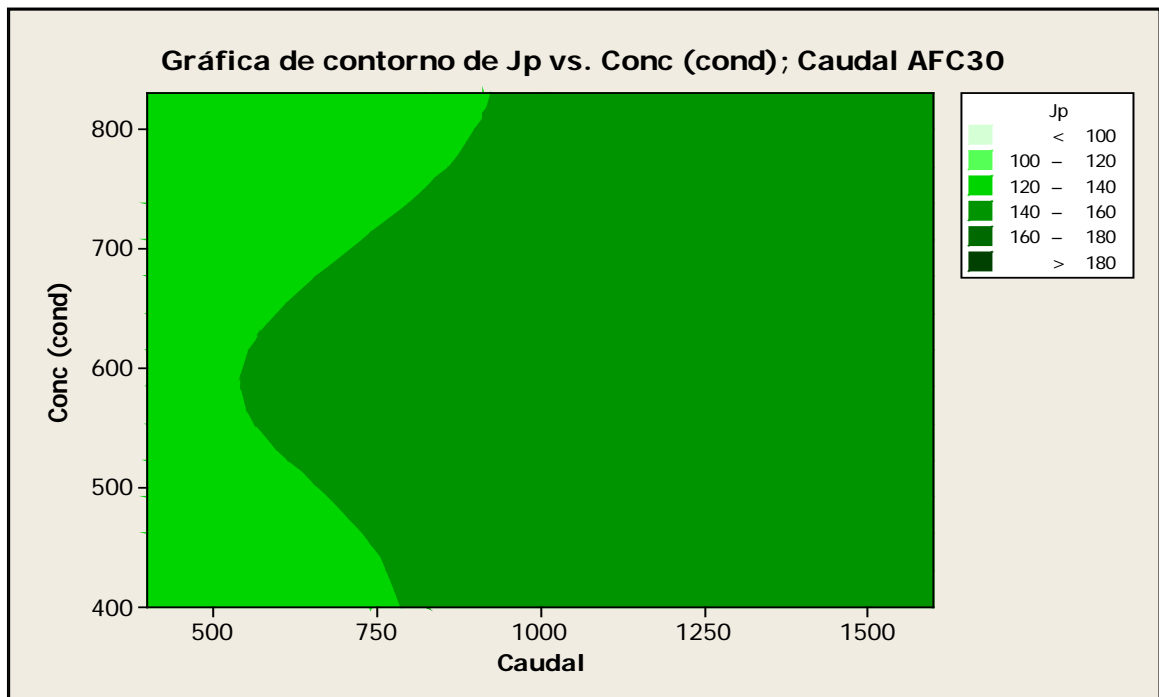
9.2.7.1 Diseño factorial y Superficie respuesta. Membrana AFC 30

A continuación se presentan los resultados después del tratamiento de los datos correspondientes al tratamiento del agua de red con la membrana AFC30.

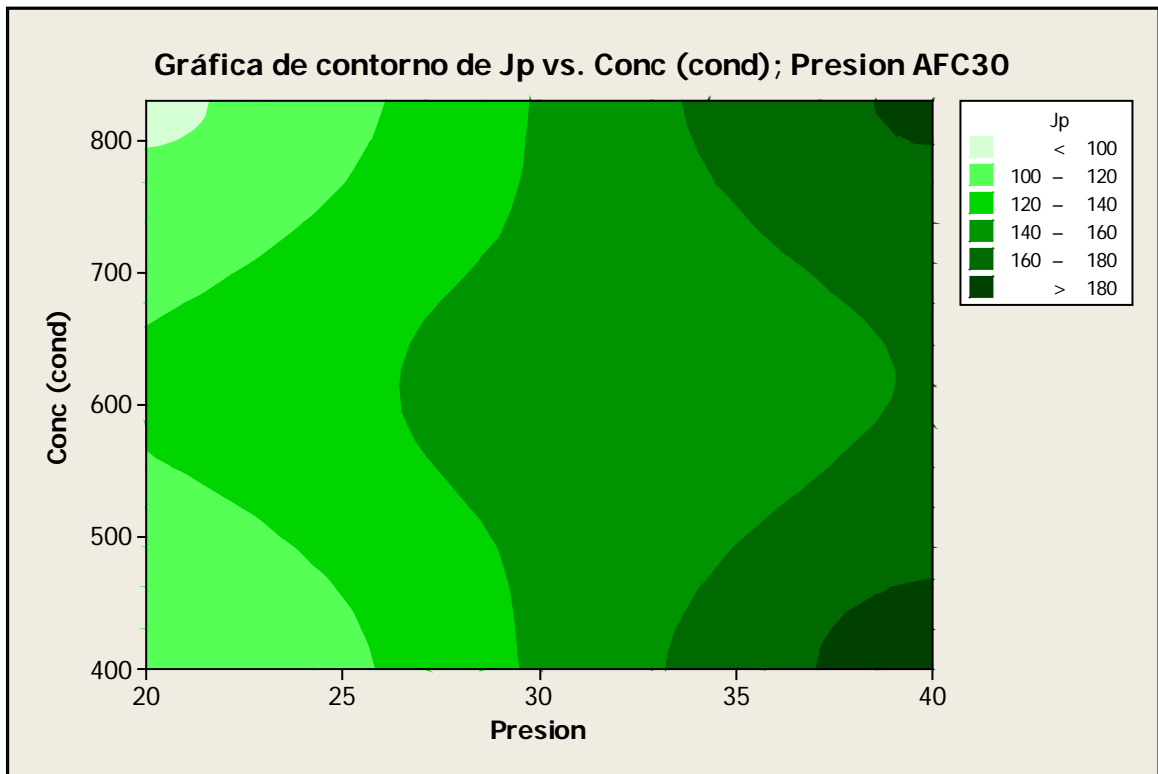
1) Gráficas de contorno relativas al Flujo de permeado. Membrana AFC30



a



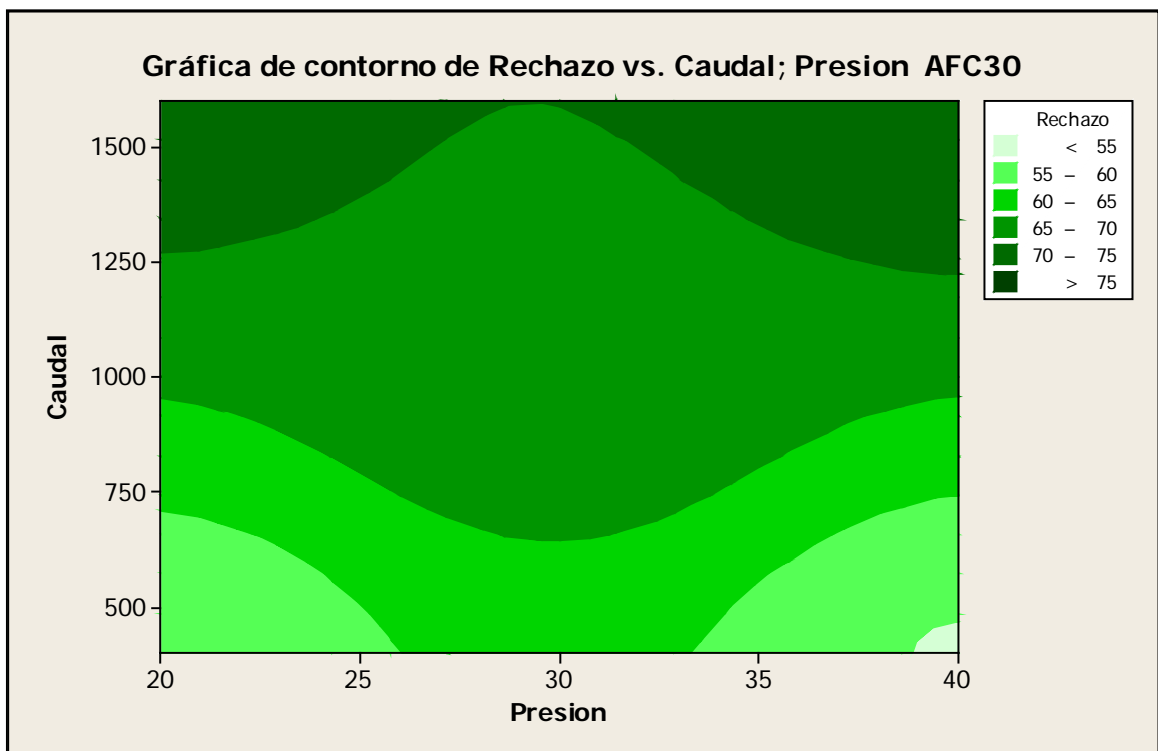
b



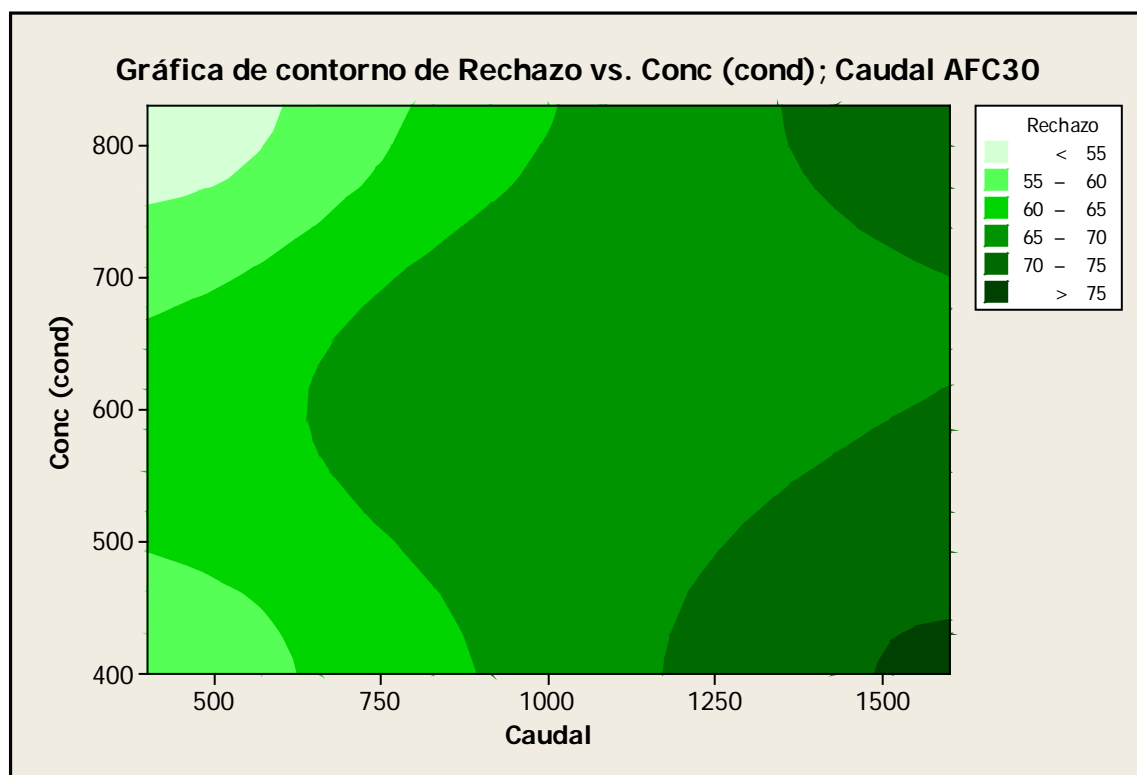
c

Fig 9.2.28. Gráfica de contorno para el J_p . (a) J_p vs. Caudal/Presión. (b) Idem J_p vs. Concentración / Cauda. (c) J_p vs. Concentración/Presión. T^a 25°C. Membrana AFC30.

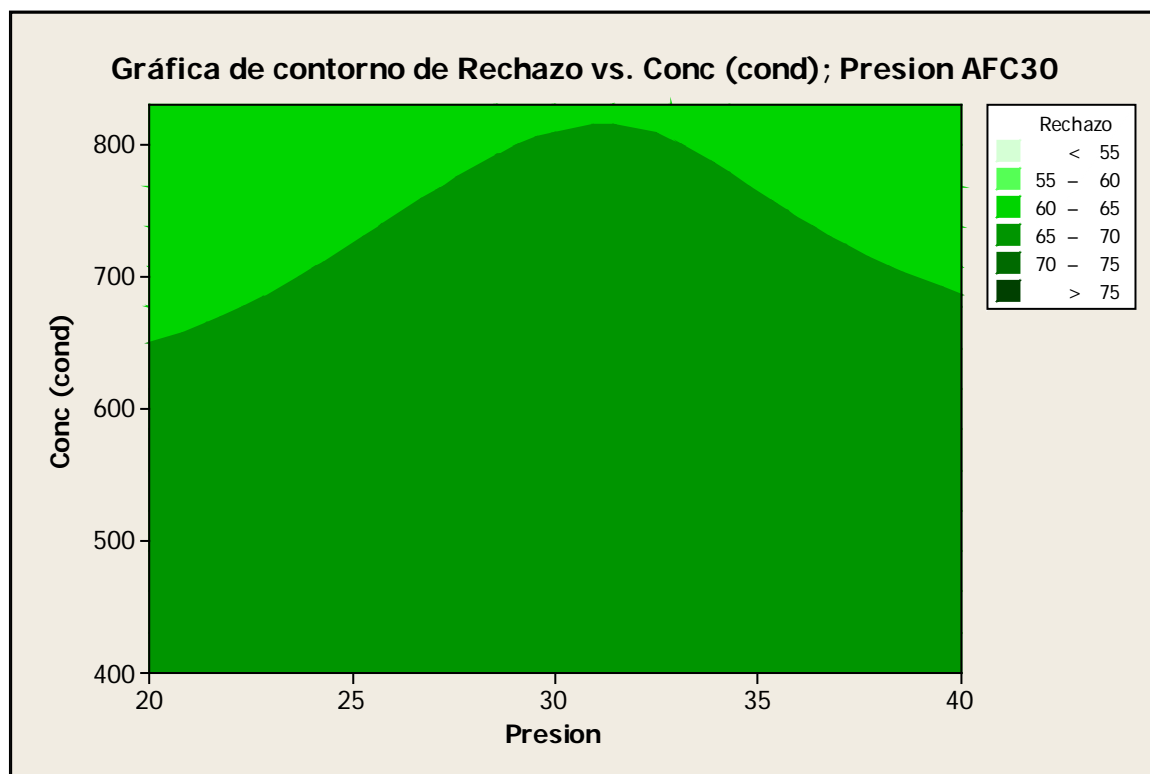
2) Gráficas de contorno sobre el Rechazo, $R(\%)$. Membrana AFC30



a



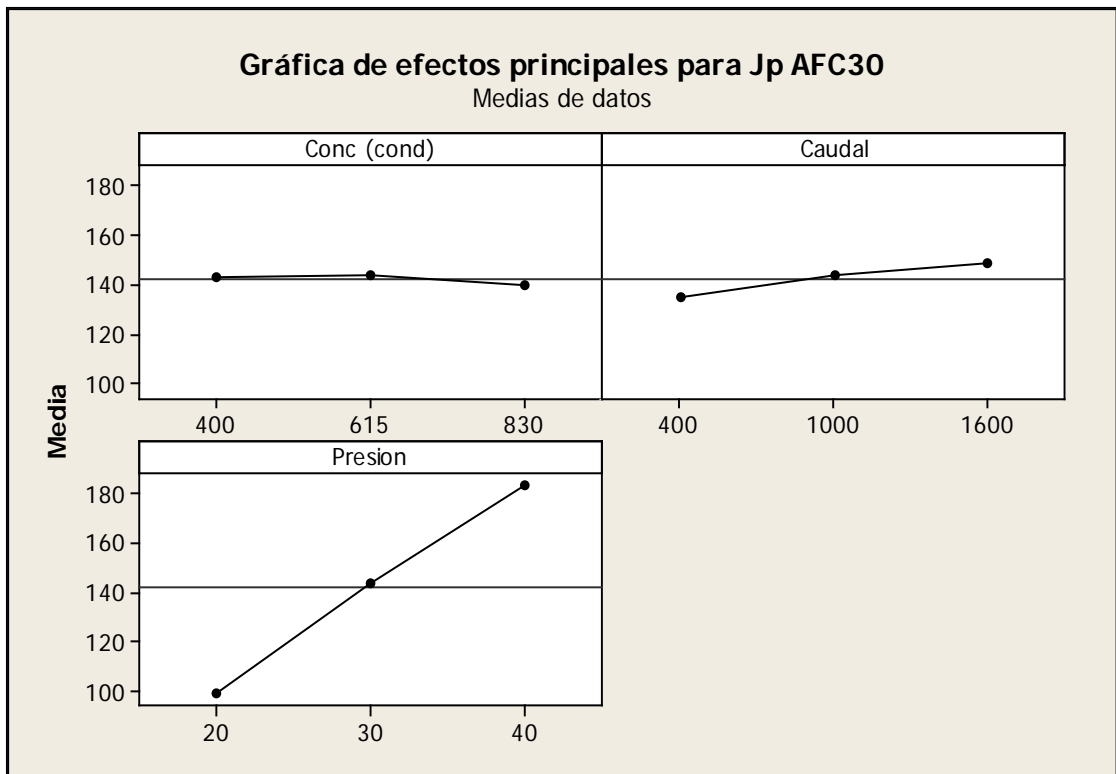
b



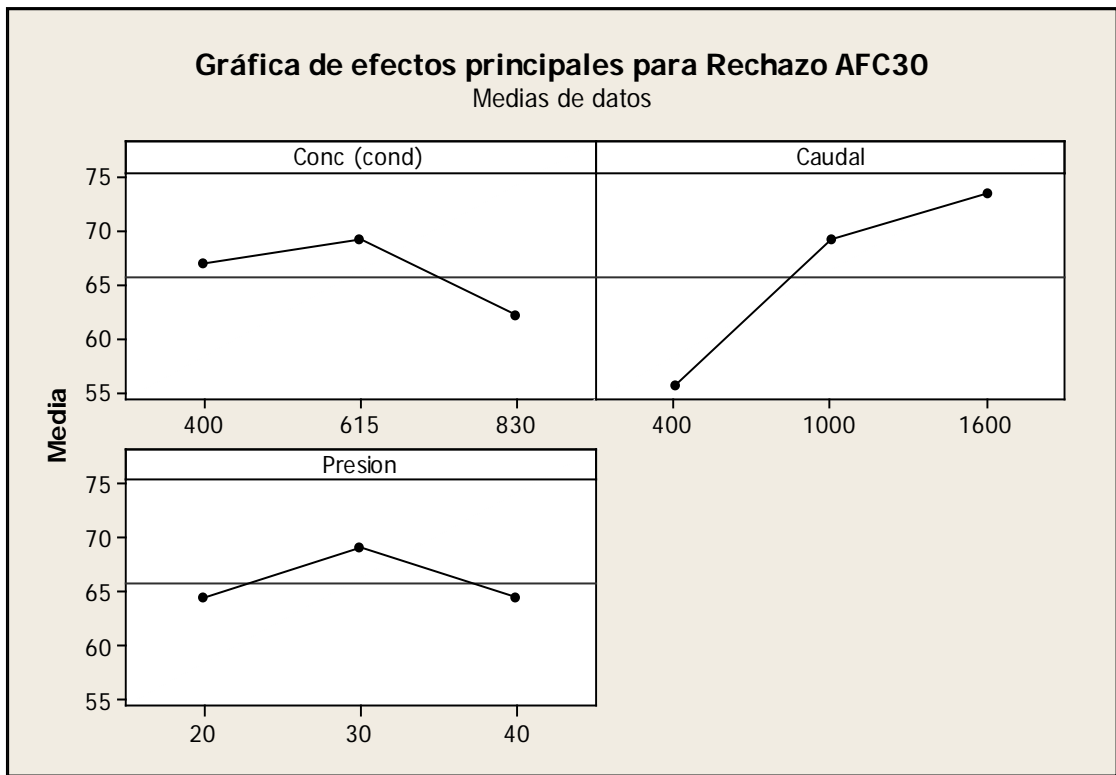
c.

Fig.9.2.29. (a) Gráficas de contorno R(%) vs. Caudal/Presión. (b) Idem R(%) vs. Concentración / Caudal. (c) Idem R(%) vs. Concentración/Presión. Tª 25°C. Membrana AFC30.

3) Efectos principales para el Flujo de permeado (J_p) y el Rechazo. AFC30.



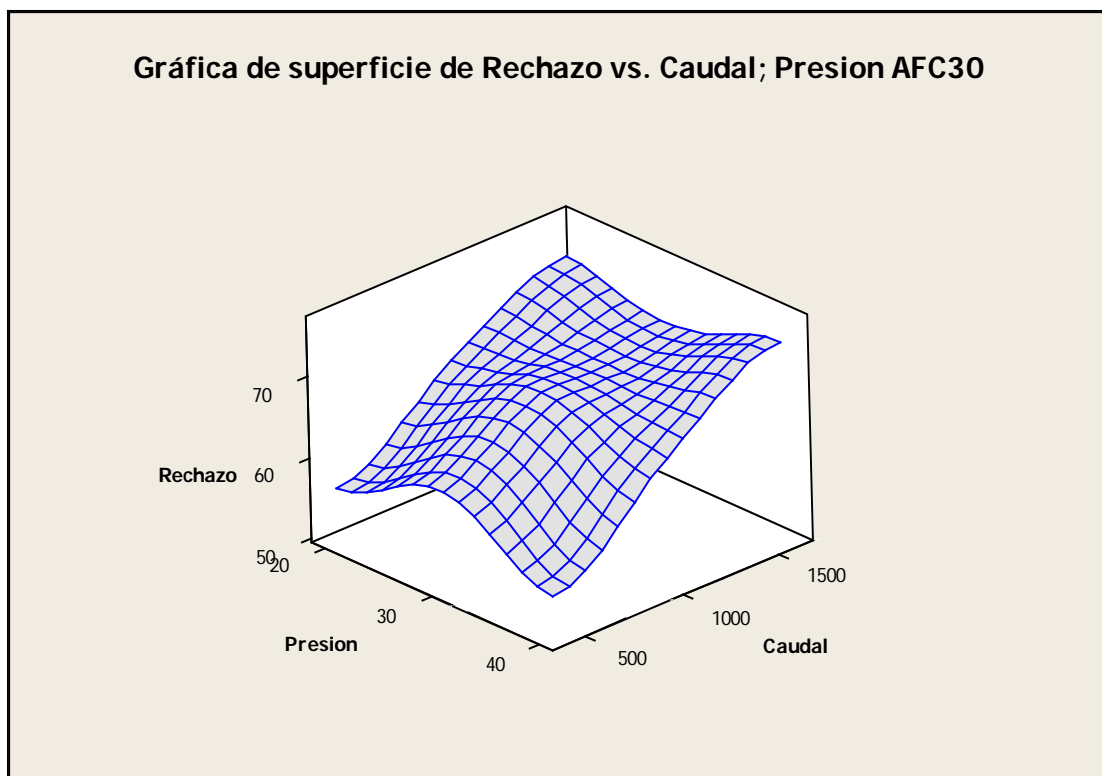
a



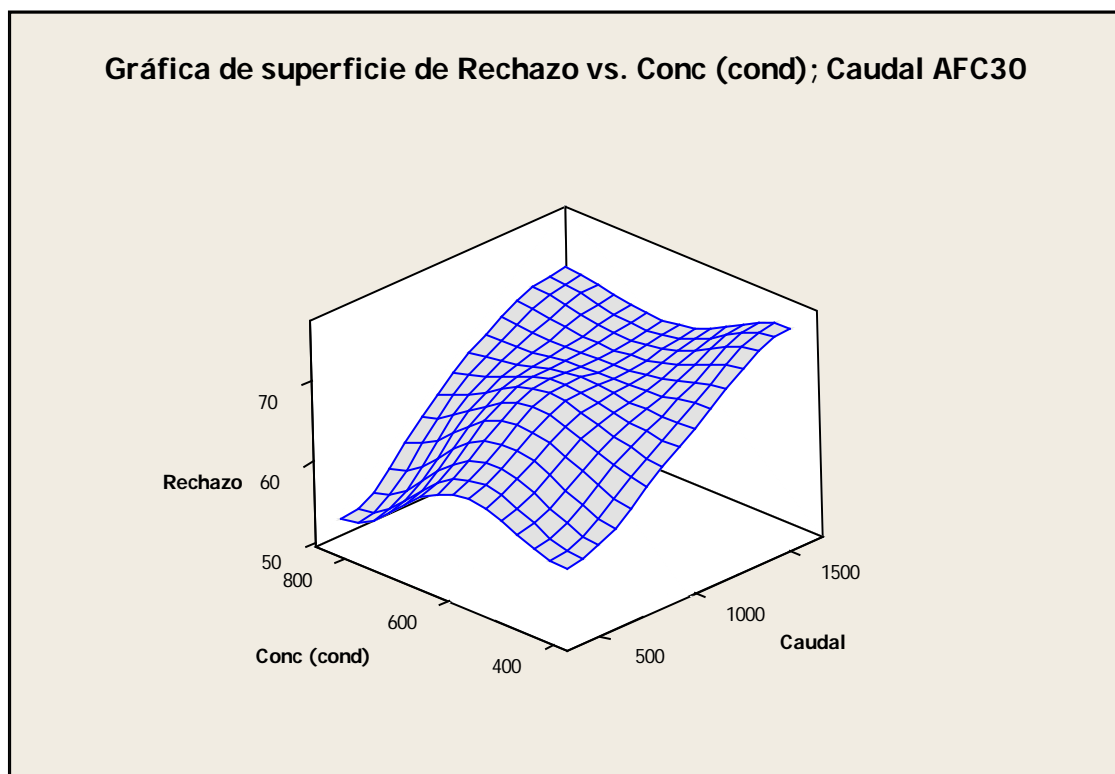
b

Fig. 9.2.30. Gráficas de los efectos principales de las variables de operación . (a) Sobre el J_p . (b) Sobre el rechazo, R (%).

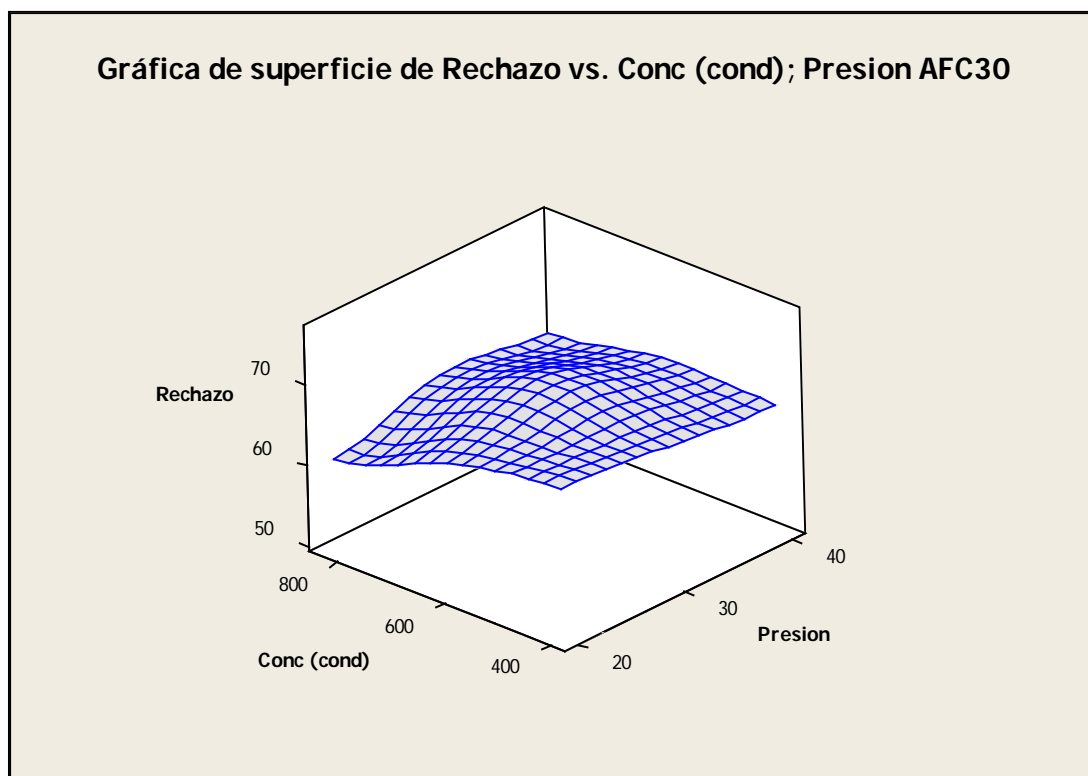
4) Gráficas de la superficie respuesta del Rechazo, $R(\%)$. Membrana AFC30.



a



b



C

Fig. 9.2.31. Gráficas de la superficie respuesta del Rechazo, R (%) para las variables, (a) Caudal/Presión. (b) Idem Concentración/ Caudal. (c) Concentración / Presión. T^a 25°C. Membrana AFC30.

9.2.8. Aplicaciones de la Nanofiltración (NF) en la obtención de agua de calidad farmacéutica (WPU)

Como etapa previa a establecer las posibles aplicaciones de la nanofiltración en el acondicionamiento del agua potable para la obtención de agua de calidad farmacéutica (WPU), es fundamental analizar los resultados obtenidos de forma global para las tres membranas ensayadas: AFC80, AFC40 y AFC30.

Con esta finalidad se resumen a continuación los resultados de las variables de operación, presión (P), caudal (Qc) y concentración (C) y sus efectos sobre el flujo de permeado (Jp) y el rechazo salino (R, %) en las referidas membranas.

Membrana AFC80

Por sus características es una membrana de pequeño tamaño de poro (0,38 nm), ligeramente negativa, baja productividad (< 60 L/m².h a 40 bar) y muy elevado rechazo salino (> 96%). Se asemeja pues, a una membrana de ósmosis inversa pero con mayor productividad que aquella.

Del análisis de las gráficas de contorno y los efectos de las variables de operación obtenidos a partir del diseño factorial y la superficie respuesta resumimos dichos resultados.

Tabla 9.2.8 (a). Resultados de las variables de operación sobre el flujo de permeado (Jp)

| Presión (P) bar | Caudal Qc (L/h) | Concentración(ppm) | Jp (L/m ² .h) |
|-----------------|-----------------|--------------------|---------------------------|
| ≥ 30 | ≥ 1000 | 300-1000 | ≥ 40 |

Tabla 9.2.8 (b). Resultados de las variables de operación sobre el rechazo salino, R (%)

| Presión (P) bar | Caudal Qc (L/h) | Concentración(ppm) | JR (%) |
|-----------------|-----------------|--------------------|--------|
| ≥ 30 | ≥ 1000 | 300-1000 | ≥ 97 |

Tabla 9.2.8 (c). Efectos significativos sobre el flujo de permeado (Jp)

| Presión (P) bar | Caudal Qc (L/h) | Concentración(ppm) |
|-----------------|-----------------|--------------------|
| ↑↑ | ↑ | ≈ |

Tabla 9.2.8 (d). Efectos significativos sobre el rechazo salino, R (%)

| Presión (P) bar | Caudal Qc (L/h) | Concentración(ppm) |
|-----------------|-----------------|--------------------|
| ↑ | ↑ | ≈ |

Membrana AFC40

Por sus características es una membrana de mayor tamaño de poro (0,44 nm), más negativa que la AFC80, alta productividad ($\approx 160 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ a 40 bar), rechazo salino moderado ($> 60\%$). Es una membrana típica de nanofiltración para la desmineralización parcial.

Del análisis de las gráficas de contorno y los efectos de las variables de operación obtenidos a partir del diseño factorial y la superficie respuesta resumimos dichos resultados.

Tabla 9.2.9 (a). Resultados de las variables de operación sobre el flujo de permeado (J_p)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) | J_p (L/m ² .h) |
|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------------|
| ≥ 30 | ≥ 1000 | 300-1000 | ≥ 120 |

Tabla 9.2.9 (b). Resultados de las variables de operación sobre el rechazo salino, R (%)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) | JR (%) |
|-----------------|--------------------|--------------------|-----------|
| ≥ 30 | ≥ 1000 | 300-1000 | ≥ 70 |

Tabla 9.2.9 (c). Efectos significativos sobre el flujo de permeado (J_p)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| $\uparrow\uparrow$ | \uparrow | \approx |

Tabla 9.2.9 (d). Efectos significativos sobre el rechazo salino, R (%)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) |
|-----------------|--------------------|--------------------|
| \uparrow | $\uparrow\uparrow$ | \downarrow |

Membrana AFC40

Por sus características es de las tres ensayadas la membrana de mayor tamaño de poro (0,51 nm), la más negativa, alta productividad ($\approx 190 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ a 40 bar), rechazo salino moderado ($> 60\%$). Es una membrana típica de nanofiltración para la desmineralización parcial, con gran permeabilidad para los alcalino-térreos.

Del análisis de las gráficas de contorno y los efectos de las variables de operación obtenidos a partir del diseño factorial y la superficie respuesta resumimos dichos resultados.

Tabla 9.2.10 (a). Resultados de las variables de operación sobre el flujo de permeado (J_p)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) | J_p (L/m ² .h) |
|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------------|
| ≥ 30 | ≥ 1000 | 300-1000 | ≥ 160 |

Tabla 9.2.10 (b). Resultados de las variables de operación sobre el rechazo salino, R (%)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) | JR (%) |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------|
| ≥ 30 | ≥ 700 | 300-1000 | ≥ 70 |

Tabla 9.2.10 (c). Efectos significativos sobre el flujo de permeado (J_p)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) |
|-----------------|--------------------|--------------------|
| ↑↑ | ↑ | ≈ |

Tabla 9.2.10 (d). Efectos significativos sobre el rechazo salino, R (%)

| Presión (P) bar | Caudal Q_c (L/h) | Concentración(ppm) |
|-----------------|--------------------|--------------------|
| ↑ | ↑↑ | ↓ |

9.2.8.1. Evolución del flujo de permeado (J_p) y el rechazo (R) del agua de red (AR)

La tendencia general del rechazo, es aumentar a medida que se incrementa el J_p , como consecuencia del incremento de la presión de operación. Los valores medios del flujo de permeado del agua de red (J_{AR}), así como rechazo total referido a la conductividad para las diferentes membranas, se muestra en la Tabla 9.2.11. En la Tabla 9.2.12, se recogen los valores relativos de la Productividad (P_R) y Selectividad (S_R), de las membranas de nanofiltración, en relación con la membrana de Osmosis Inversa que se utiliza como referencia., la AFC99 de la misma firma comercial (PCI) (Otero-Fernández, 2015).

Tabla 9.2.11. Flujo de Permeado (J_{AR}) y Rechazo de la conductividad (%) del Agua de Red, para la diferentes membranas de Nanofiltración y Osmosis Inversa.

| Membrana | J_{AR} (L/m ² .h) | Rechazo(%)Conductividad |
|-----------|--------------------------------|-------------------------|
| NF-AFC 30 | 178 | 70 |
| NF AFC 40 | 131 | 71 |
| NF-AFC 80 | 52 | 96,6 |
| OI-AFC 99 | 35 | 99 |

Tabla 9.2.12. Productividad (P^*_R) y Selectividad (S^*_R) relativas de las membranas de Nanofiltración, en relación con la membrana de Osmosis Inversa, que se utiliza como referencia.

| Membrana | $P^*_R (J_{ARNF}/J_{AROI})$ | $S^*_R (R_{NF}/R_{OI})$ |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|
| NF-AFC 30 | 5,10 | 0,72 |
| NF-AFC 40 | 3,74 | 0,72 |
| NF-AFC 80 | 1,48 | 0,97 |
| OI-AFC 99 | 1 | 1 |

9.2.8.2 Discusión de los resultados

A la vista de los resultados anteriores, se puede afirmar que la membrana de Nanofiltración **NF-AFC 80**, es la más apropiada para obtener agua purificada de calidad farmacéutica. Compite con su homóloga de Osmosis Inversa **OI-AFC99**, ya que tiene una selectividad ligeramente menor, pero tiene una productividad un 48% superior, lo que supone un gran ahorro energético y de costo de membranas, reduciéndose al mismo tiempo el tamaño de la instalación necesario para obtener un determinado volumen de agua purificada, con la consiguiente disminución de los gastos de inversión. Los resultados muestran que para agua potable de red, con una conductividad de entrada menor de 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, utilizando dos etapas de nanofiltración en serie, el agua purificada obtenida tendría una conductividad **$< 1,3 \mu\text{S}/\text{cm}$** , cumpliendo así los requisitos contemplados en las Farmacopeas de referencia: The United States Pharmacopoeia (USP), The European Pharmacopoeia (Ph Eur) y la The Japanese Pharmacopoeia (JP). Se cumplen además los otros requisitos exigidos para los parámetros relativos al agua purificada (PW) y al agua para inyección (WFI).

La utilización de las otras membranas de nanofiltración ensayadas, permitirá realizar distintas configuraciones, acoplándose con la **NF-AFC 80** y la **OI-AFC 99**, con el fin de optimizar la producción de agua de calidad farmacéutica. Se podrán así recuperar y reutilizar diferentes corrientes de proceso, generadas fundamentalmente en el rechazo de la primera etapa de Nanofiltración u Osmosis Inversa (que en las instalaciones convencionales se evacúan directamente al desagüe), con el consiguiente ahorro de agua, haciendo los procesos más sostenibles y acercándonos así al “*vertido cero*”.

9.2.8.2. Propuestas de aplicación de la nanofiltración (NF) en la producción de WPU

A continuación se muestran a modo de ejemplo, algunas posibilidades de acoplamiento de los diferentes tipos de membranas de nanofiltración (NF) ensayadas, para la producción de agua de calidad farmacéutica (WPU), que cumplan el requisito final de tener una conductividad $\leq 1,3 \mu\text{S/cm}$, contemplada en las diferentes Farmacopeas. En todos los casos partiremos de un agua de red con un caudal de 2.400 L/h, y una conductividad de $600 \mu\text{S/cm}$. En todos los esquemas se tuvieron en cuenta los valores de rechazo experimentalmente obtenidos de forma previa para todas las membranas.

En primer lugar se muestra el esquema de una planta tradicional de Ósmosis Inversa de doble paso (RO-RO) para la producción de agua de alta pureza. Se utilizan cuatro fases de módulos de ósmosis con una disposición paralelo-serie (Fig. 9.2.32)

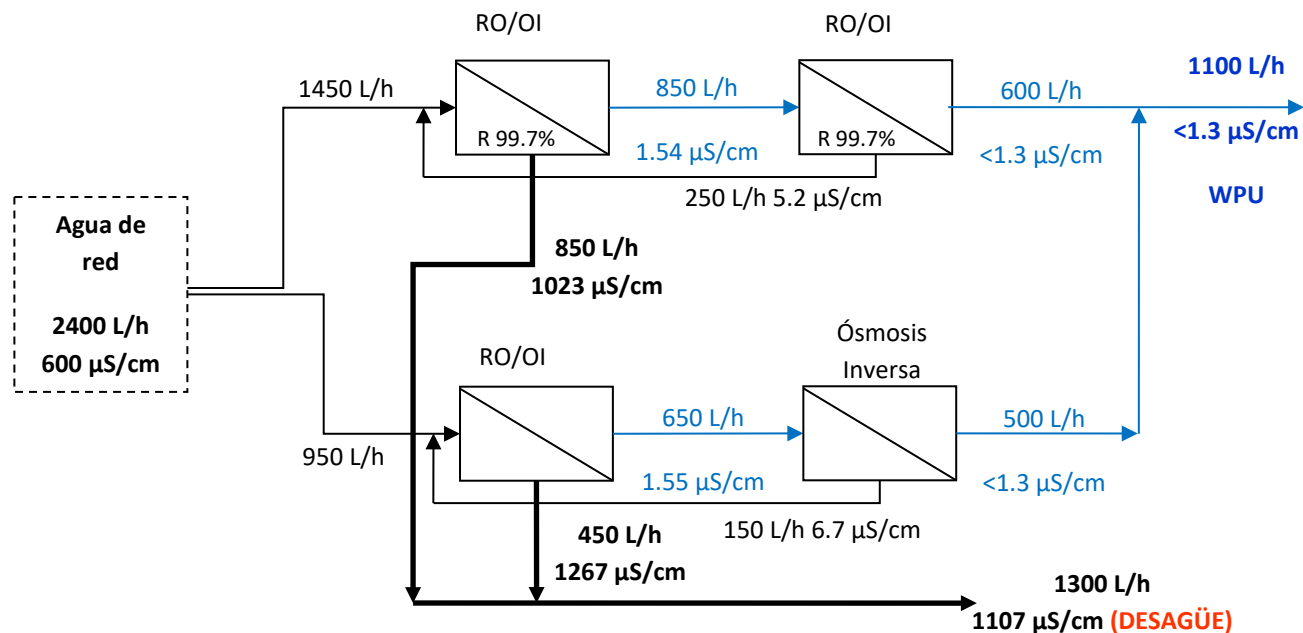


Fig.9.2.32. Procedimiento actual de obtención de agua de alta pureza (WPU) mediante ósmosis inversa

PROPUESTA 1.- Reemplazar el primer paso de RO/OI por una etapa de nanofiltración (AFC80).

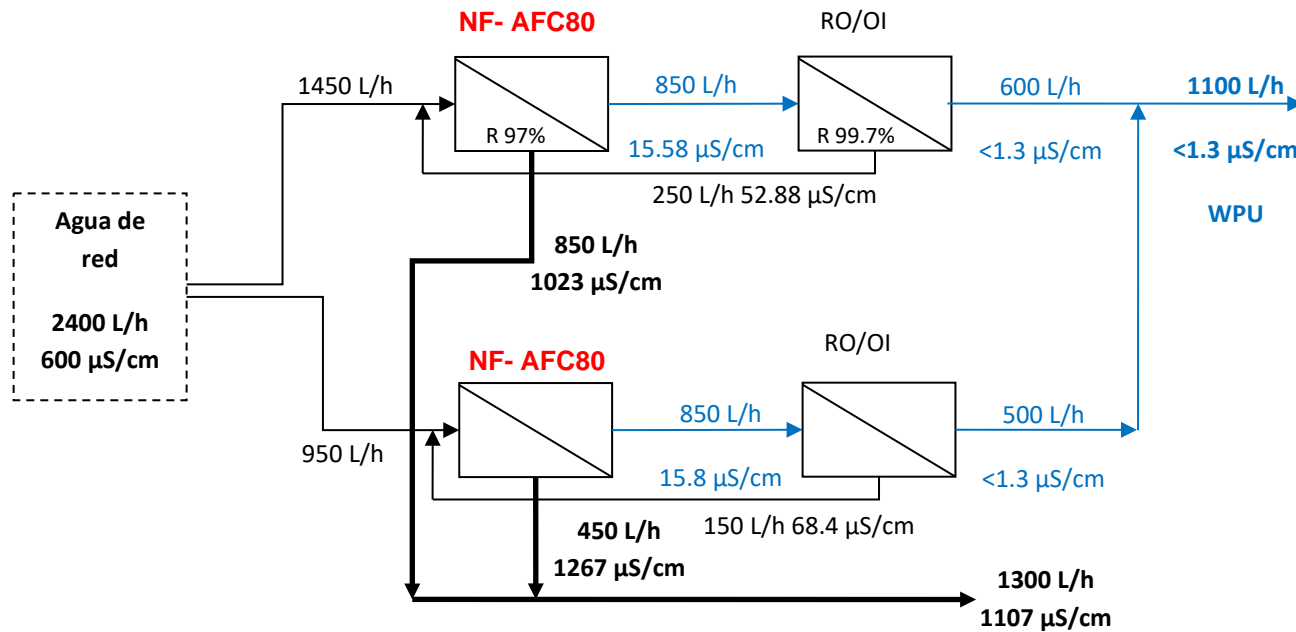


Figura 9.2.33. Propuesta 1: Incorporación de una primera etapa de NF (AFC80) en la primera fase del tratamiento

PROPUESTA 2.- Reemplazar las dos etapas de Osmosis Inversa (RO/OI) por dos etapas de NF utilizando la membrana AFC80.

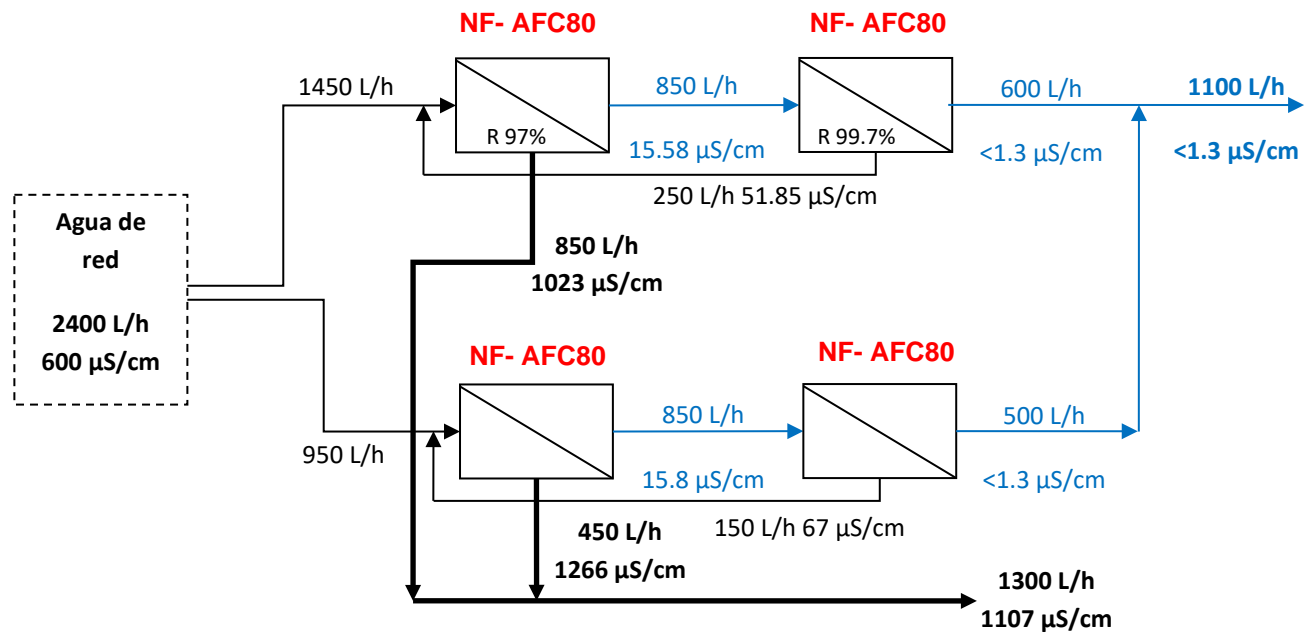


Fig.9.2.34. Propuesta 2. Utilizar nanofiltración (AFC80) en la primera y segunda fase del tratamiento

PROPUESTA 3.- Sustituir en el método actual (Fig. 9.2.32), la primera etapa de tratamiento de ósmosis inversa, por una etapa de nanofiltración (AFC80) (Propuesta 1) y posteriormente recoger el concentrado de esta primera etapa y tratarlo con nanofiltración (AFC40). Con este procedimiento se reduce el concentrado final resultante que inicialmente se vertía al desagüe.

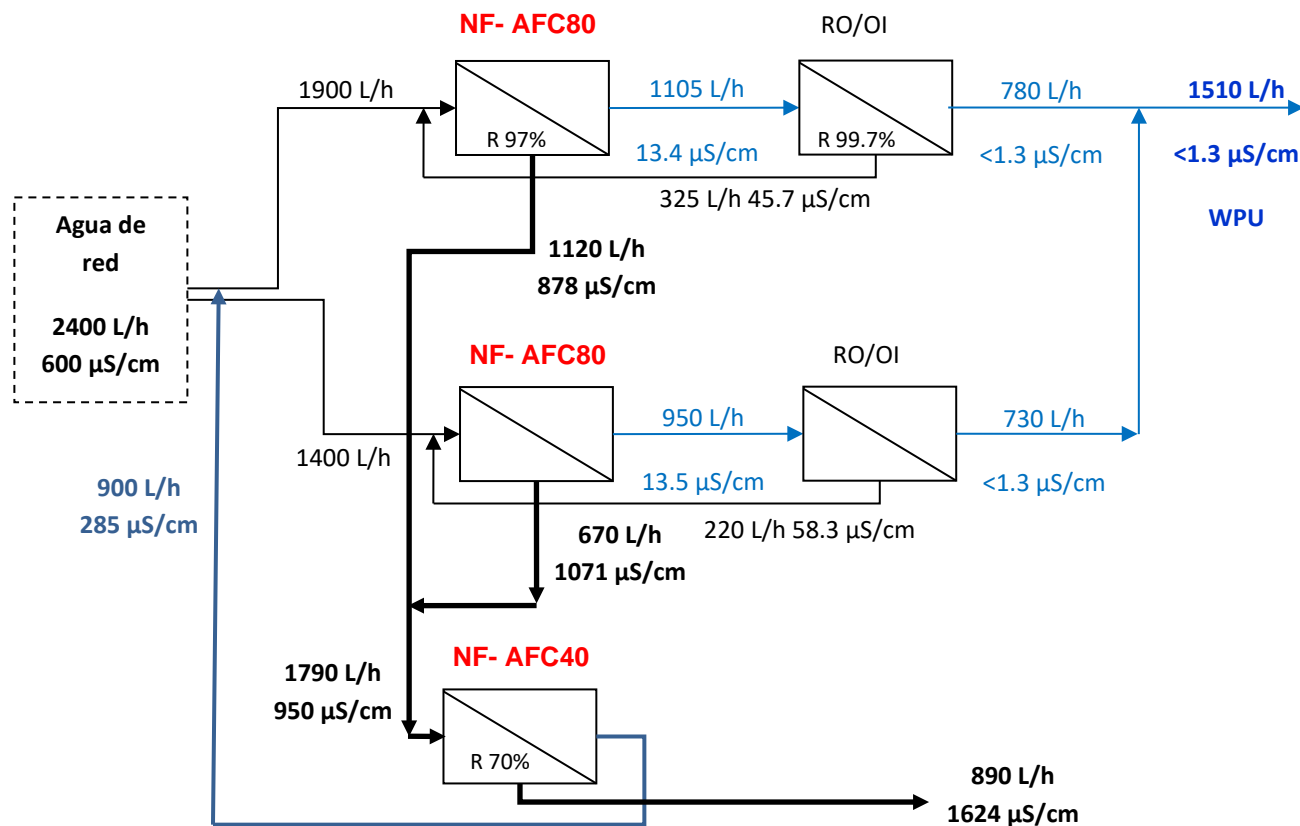


Fig.9.2.35. Propuesta 3. Utilizar nanofiltración (AFC80) en la primera fase del tratamiento y tratar los concentrados de esta fase con nanofiltración (AFC40).

PROPUESTA 4. La figura muestra el mismo esquema que la Propuesta 3 (Fig.9.2.35), adaptándolo a la misma producción de agua de calidad farmacéutica (1145 L/h) de los esquemas anteriores, pero generando un ahorro en el agua de red de alimentación a la entrada. Con ello se ahorra un 25% del consumo de agua potable, produciendo idéntica cantidad de WPU.

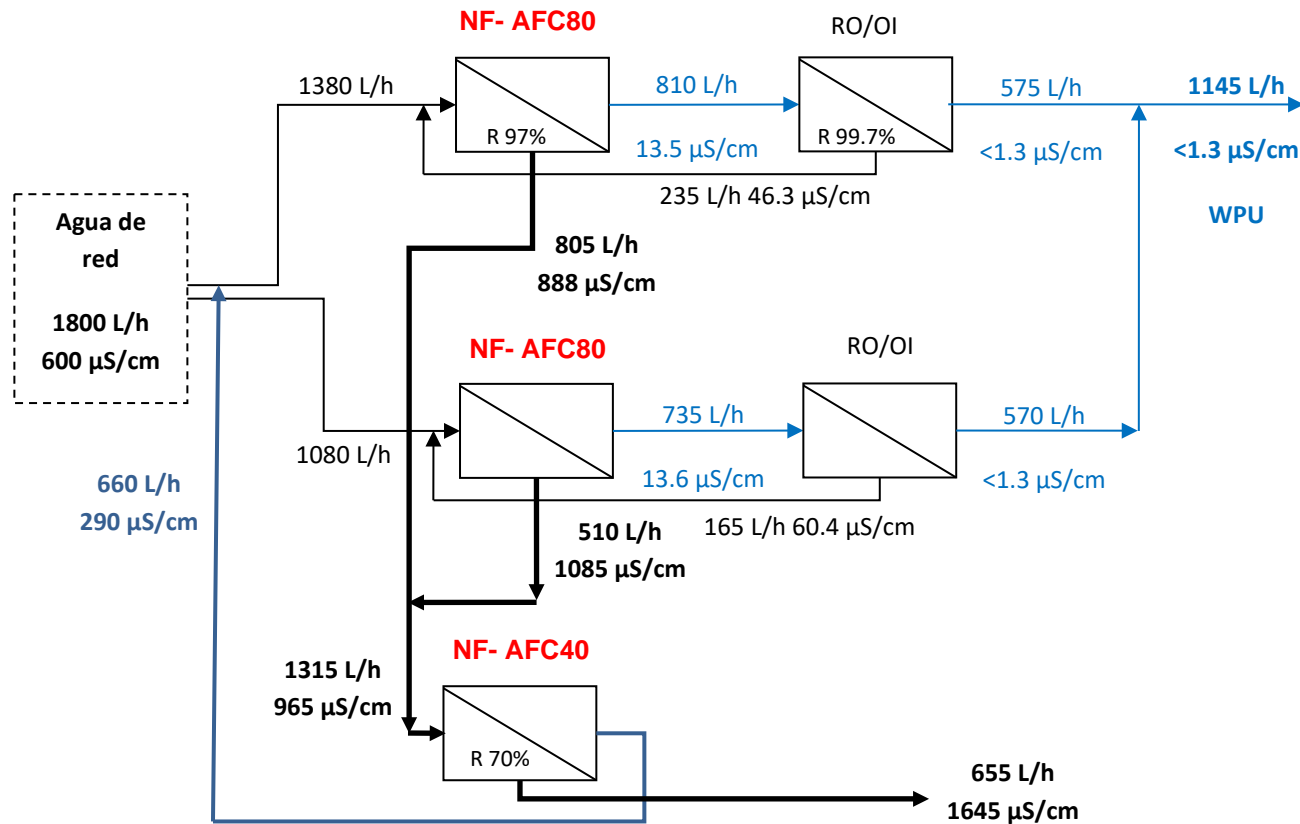


Fig. 9.2.36.: Propuesta 4. Planta de producción que utiliza nanofiltración (AFC80) en la primera fase del tratamiento y trata posteriormente los concentrados de esta fase con otra membrana de nanofiltración más abierta (AFC40). Con este cambio se reduce el caudal de agua de red produciendo al final la misma cantidad de WPU.

Los esquemas propuestos anteriormente, son un pequeño ejemplo de las posibilidades que ofrece la nanofiltración (NF), en lo que se refiere a la optimización del proceso de producción de agua de calidad farmacéutica. Algunas ventajas se resumen en la Tabla 9.2.14, en base a los esquemas anteriormente propuestos.

Tabla 9.2.14. Resumen de las propuestas de aplicación de la nanofiltración.

| PROPUESTA | Q _{AR} (L/h) | Q _P (L/h) | Q _c (L/h) | PC (%) | RC (%) | S (m ²) |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|--------|---------------------|
| Método actual (Fig.9.2.32) | 2400 | 1100 | 1300 | 54,16 | 45,83 | 60 |
| Propuesta 1 (Fig.9.2.33) | 2400 | 1100 | 1300 | 54,16 | 45,83 | 54 |
| Propuesta 2 (Fig.9.2.34) | 2400 | 1100 | 1300 | 54,16 | 45,83 | 50 |
| Propuesta 3 (Fig.9.2.35) | 2400 | 1510 | 890 | 37,08 | 62,92 | 81 |
| Propuesta 4 (Fig.9.2.36) | 1800 | 1145 | 655 | 36,40 | 63,61 | 63 |

*Superficie aproximada de membrana (S), teniendo en cuenta los valores del flujo de permeado obtenidos para las diferentes membranas.

Q_{AR}: Agua de potable de la red; Q_P: Caudal de permeado;

Q_c: Caudal de concentrado al desagüe (rechazo de las etapas de OI y NF).

PC: Pérdida de concentrado $(Q_c/Q_{AR}) \cdot 100$; RC: Recuperación: $(Q_{AR}/Q_P) \cdot 100$

Después del análisis realizado, vemos como la Propuesta nº4 tiene claras ventajas sobre las anteriores. En ella se incorporan dos tipos de membranas de nanofiltración (NF), la AFC80 y la AFC40 (más abierta). La AFC80 reemplaza a la primera etapa de ósmosis inversa, favoreciendo así la productividad del sistema y produciendo un permeado muy parecido al conseguido con la OI. Posteriormente los rechazos de la etapa de NF-AFC80, se unen y forman la alimentación de la etapa nueva de NF-AFC40, cuyo permeado producido se recicla y se une al agua de red de la entrada principal y la corriente de rechazo se desecha al desagüe.

Esta propuesta permite reducir el concentrado que se despreciaba, desde el 54% al 36%, lo que supone un ahorro muy importante del agua de alimentación desde el punto de vista medioambiental, haciendo el sistema mucho más sostenible, habida cuenta del problema de la escasez del agua (ver Capítulo 2). Por otra parte se consigue en definitiva producir la misma cantidad de agua de alta pureza de calidad farmacéutica (WPU), consumiendo menos agua potable como alimentación. Además el sistema tiene la máxima recuperación.

Los costes de inversión ligeramente superiores en superficie de membrana, se amortizan con la puesta en marcha de la nueva instalación.

9.2.9. Conclusiones sobre las aplicaciones de la Nanofiltración en la producción de agua ultrapura (WPU)

Según los datos experimentales obtenidos, la incorporación de la nanofiltración puede ser una tecnología muy prometedora para la producción de agua de calidad farmacéutica. La elección entre la Nanofiltración y la Osmosis Inversa dependerá del objetivo final a conseguir en las aguas, dependiendo de su uso finalista. En estos casos se debe tener en cuenta siempre el factor de selectividad S ($\%,R$) y Productividad $P_R(JAR)$. Para cierto tipo de membranas de NF como la AFC 80, el rechazo es muy similar al conseguido con OI/RO y sin embargo la productividad se puede multiplicar hasta por un factor cercano a 1,5 dependiendo de las condiciones de operación (Tabla 9.2.12). Esto supondría un ahorro energético y de coste de inversión extraordinario, a la hora de implementar una solución a escala industrial. Al mismo tiempo, el proceso de obtención de agua de alta pureza para la industria farmacéutica, se haría más sostenible, ya que la nanofiltración permitiría reciclar y reutilizar corrientes que de otra forma se pierden, ayudando así a evitar el grave problema de abastecimiento. La escasez de las fuentes de agua como recurso imprescindible para desarrollo, ya fue puesto de manifiesto de manera exhaustiva en el Capítulo 2 de esta Tesis Doctoral.

Los módulos y membranas utilizados en la planta piloto semi-industrial son comerciales, por lo que los resultados experimentales tienen un gran valor práctico, facilitándose así el cambio de escala.

Esta experiencia en relación con la nanofiltración (NF), podría extrapolarse a cualquier otro proceso implicado en la producción de agua ultrapura, como la industria electrónica, la producción de energía eléctrica mediante turbinas de vapor, la industria agroalimentaria, o cualquier otra actividad que requiera agua con unas determinadas especificaciones de pureza.

CAPITULO IX-III

Tratamiento de las aguas residuales conteniendo sales de Cr (VI) y Pb(II)

CAPITULO IX-III

9.3. Tratamiento del agua residual conteniendo sales de Cr(VI)

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos después del tratamiento de las sales de Cr(VI) con nanofiltración (NF).

9.3.1. Membrana AFC 80: Efectos de las variables de operación

Membrana y modulo

Se utilizó una membrana comercial de nanofiltración, AFC80^{PCI} (PCI Membranes es una división de Xylem, White Plains, New York, USA), del tipo “thin film composite” con capa activa poliamida aromática sobre un soporte de polisulfona. Las membranas tubulares están dispuestas en 18 tubos conectados en serie, dentro de un módulo tipo B1 de acero inoxidable AISI 316. Cada tubo de membrana tiene un diámetro interno de $12,73 \cdot 10^{-3}$ m y una longitud de 1,2 m. El área total de filtración del módulo es de 0.864m². Tanto el módulo como las membranas fueron suministrados por PCI (Paterson Candy International Ltd., UK). Las características más importantes de la membrana utilizada se recogen en la Tabla 9.3.1.

Table 9.3.1. Main characteristics of the NF module and membrane used (c)

| Membrane | structural parame | Data origin |
|--|---|-------------|
| Applicable Module | B1 tubular | |
| Membrane type AFC80 ^{PCI} | Thin-film composite, tubular | Supplier |
| Material | Polyamide film on Polysulfone substrate | Supplier |
| Operating temperature (°C) | 0–70 | Supplier |
| pH range | 1.5–10.5 | Supplier |
| Operating pressure (bar) | 0–60 | Supplier |
| Aparent Retention | 80 % NaCl | Supplier |
| Hydrophilicity | 4 (1 low, 5 high) | Supplier |
| Solvent Resistance | ++ (+ low, +++ high) | Supplier |
| Membrane surface charge | Negative | Supplier |
| Thickness to porosity ratio δ/A_k (μm) | 17.7 | [a] |
| Mean pore radius (nm) (AFM) | 0.38 | [b] |
| Average roughness (nm) | $R_q = 0.16$ | [b] |
| Water permeability A_w at 25 °C (L/m ² h. MPa) | 15,627 | [c] |

(a) Otero et al, 2006; (b) Otero et al, 2008; (c) Otero-Fernández et a. 2017.

Experiencias de filtración

Se utilizó una planta piloto de escala semindustrial con un volumen de tanque de alimentación de 150 L, desarrollada y patentada por el Grupo de Ingeniería de los Procesos de Filtración con Membranas de la Universidad de Cantabria (IPFM-UC-Spain) (Otero et al., 2008).

La Planta tiene un sistema autónomo de bombeo, dotado de grupo moto-bomba principal con conexión directa, sin correas ni intercambio de poleas, con un variador de velocidad, que cubre todos los rangos de trabajo (MF, UF, NF y RO). En dicha planta se acopló el módulo tipo B1 PCI, con la membrana de nanofiltración AFC80^{PCI}.

Los experimentos se realizaron en modo de reflujo total, en el cual el permeado y el concentrado vuelven al tanque de alimentación, manteniéndose así el estado estacionario con una composición constante en la alimentación. Las variables de operación ensayadas cubren los siguientes rangos de trabajo: Presión (1-4 MPa); T^a (20-40 °C), Caudal (200-800 L/h) y Concentración de Cr⁶⁺ (1-120 ppm). La temperatura de trabajo se mantiene constante durante las experiencias gracias a un intercambiador de calor tubular que posee la planta piloto.

Antes del inicio de los experimentos, las membranas utilizadas fueron estabilizadas durante al menos 1-2 h. a la presión máxima utilizada en este estudio (4 MPa). La constante de permeabilidad para el agua destilada A_w (L/m².h.MPa) se determinó a partir de la pendiente de la gráfica del flujo de agua pura (J_w) vs. a diferentes presiones transmembranares.

Después de cada bloque de experimentos, se comprobó el estado de las membranas, haciendo el correspondiente test de permeabilidad para el agua destilada, procediéndose a su limpieza si fuese necesario, con el fin de restaurar la permeabilidad original de la membrana.

Se estudiaron los efectos de las variables de operación, presión, temperatura, caudal y concentración sobre el flujo de permeado (J_p) y el rechazo del Cr⁶⁺.

El rechazo del Cr⁶⁺ se calculó a partir de la ecuación

$$R (\%) = [(C_T - C_P) / C_T] \times 100 \quad (9.3.1)$$

Donde C_T y C_P representan la concentración de Cr^{6+} en el tanque de alimentación y en el permeado respectivamente.

El pH de trabajo fue de 6.8. A bajas concentraciones como las utilizadas, el Cr (VI) se presenta en forma de especie monovalente $HCrO_4^-$ a pH por debajo 6,5 y divalente CrO_4^{2-} entre 6,5 y 10 [McNeil et al. (2012); Sperling et al. (1992); Świetlik (1998); Rai et al. (1987); Butler, 1967; Tong & King, 1953;].

En estas condiciones el pH del Permeado se mantiene prácticamente constante en las experiencias. En las condiciones de pH estudiadas, la especie predominante es CrO_4^{2-}

Esto también puede verse en la Fig. 9.3.1(Vicente Pérez, 1989):

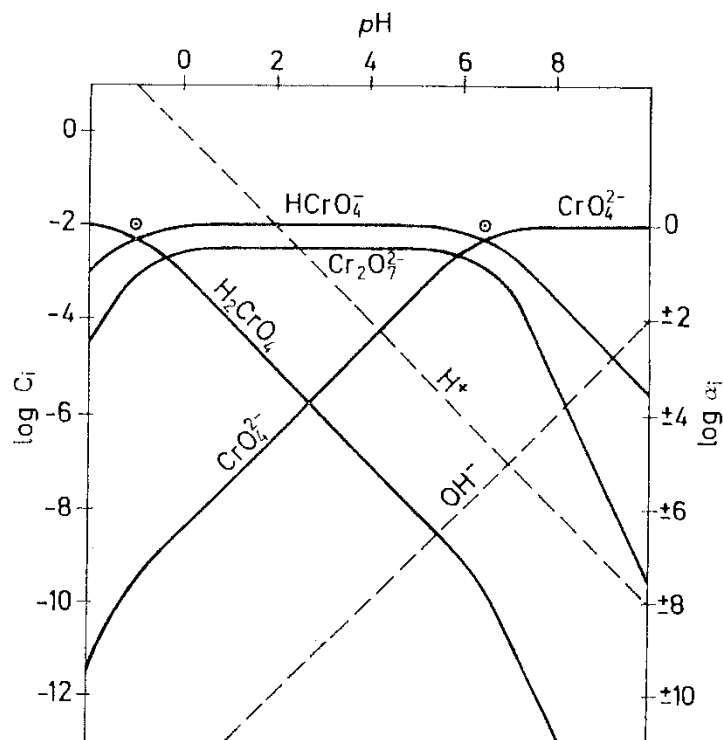
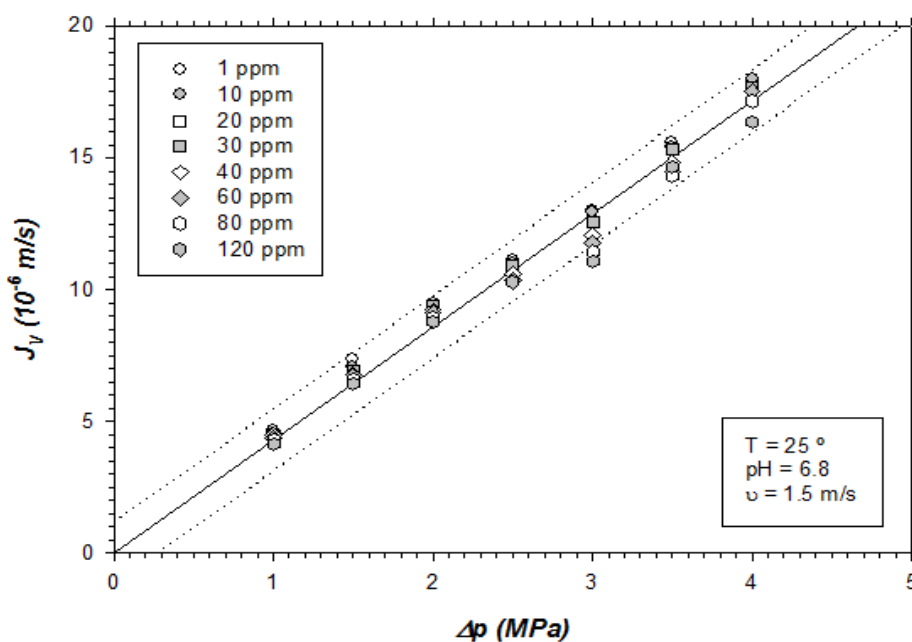


Fig.9.3.1. Diagrama de especiación del cromo, en función de la concentración y el pH, (Vicente Pérez, 1989).

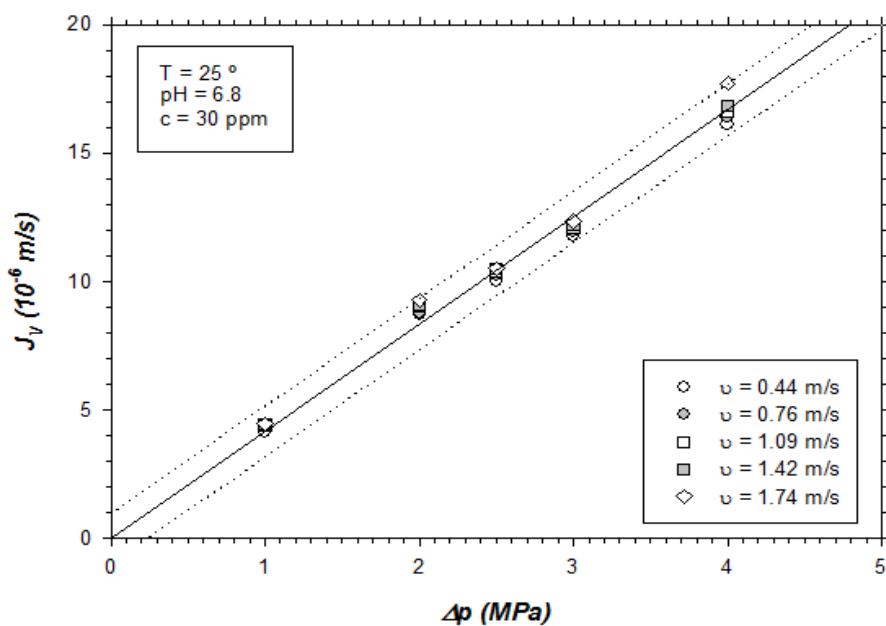
Efectos sobre el Flujo de permeado (Jv)

En la Fig.9.3.2, se representa el flujo volumétrico frente a la presión transmembranar. Vemos claramente una dependencia lineal, apenas sin ninguna influencia relevante de la concentración de Cr (VI) (Fig.9.3.2. a) o de la velocidad

de circulación superficial de la alimentación sobre la superficie de la membrana (Fig.9.3.2. b). En estas condiciones, el flujo de soluto a través de la membrana debe ser principalmente difusiva. Obsérvese que, como parece razonable, hay un incremento muy ligero de flujo cuando la velocidad de la alimentación aumenta y también hay una pequeña reducción del flujo cuando a medida que se incrementa la concentración del Cr(VI). En la Fig.9.3.3, se muestra el flujo frente a la presión para diferentes temperaturas, donde observamos un claro aumento en la permeabilidad cuando la temperatura aumenta. probablemente debido a la correspondiente disminución de la viscosidad. Si se tiene en cuenta los valores de la viscosidad agua pura y se toman en cuenta lo recomendado por la Oficina Nacional de Normas (Kestin et al., 1978) frente a la temperatura, la viscosidad disminuye de 1002,0 mPa s a 20°C a 652,6 mPa s a 40°C, lo que representa una reducción en un factor 2 / 3 que conduciría a un aumento de casi 3 / 2 en la permeabilidad, lo que coincide con los datos representados en la Fig. 4. (Otero-Fernández, 2017).



(a)



(b)

Fig. 9.3.2. Flujo de permeado frente a la diferencia de presión transmembranar. (a) Efecto de la concentración. (b) Evolución con la velocidad de circulación. Las líneas de confianza del 95% se muestran como rectas punteadas. Membrana AFC 80. Cr(VI) = 30 ppm

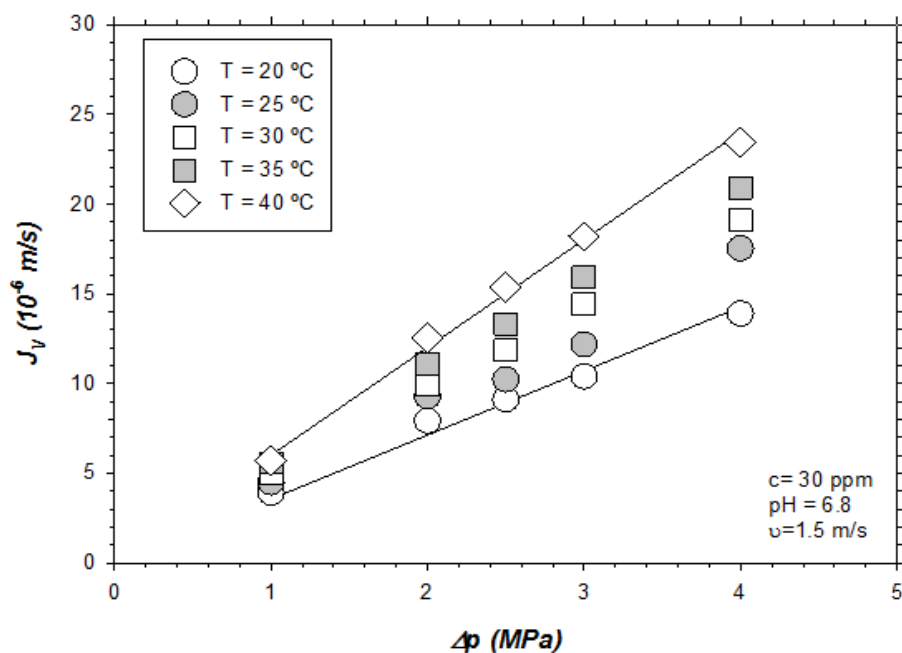
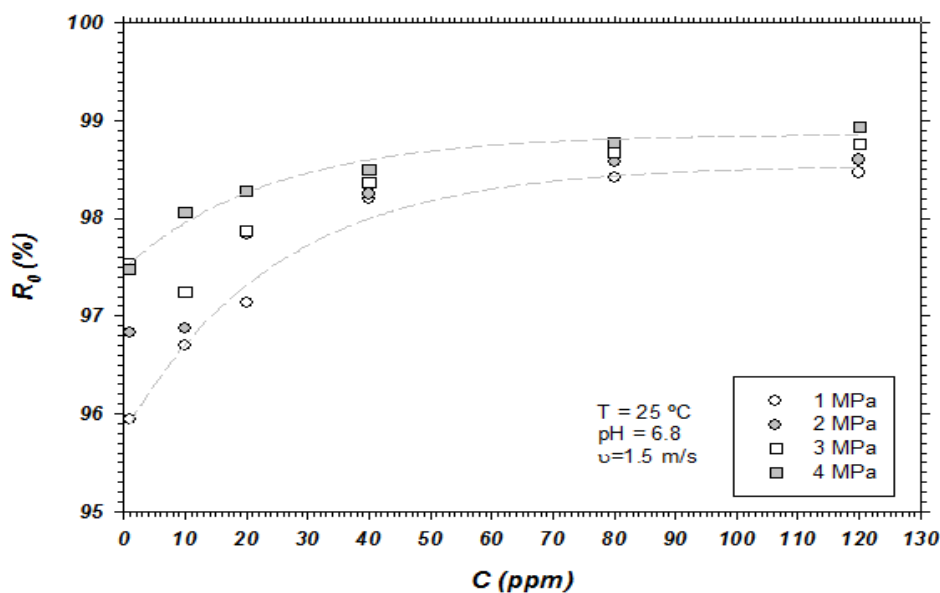


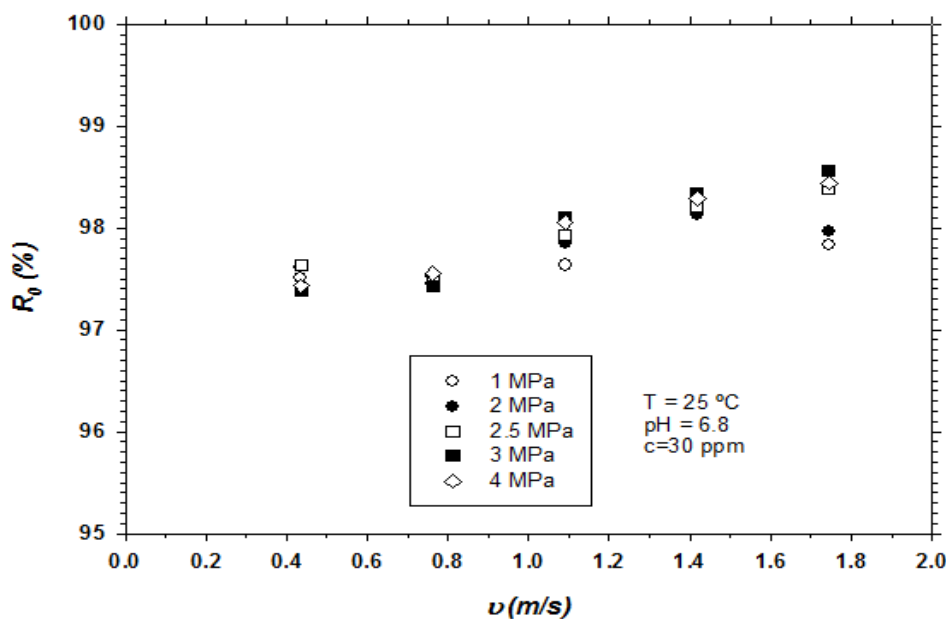
Fig. 9.3.3. Flujo de permeado frente a la diferencia de presión transmembranar para diferentes temperaturas. La representación lineal se corresponde con las temperatura utilizadas, inferior (20°C) y superior (40°C). Membrana AFC 80. Cr(VI) = 30 ppm

Efectos sobre el Rechazo (%)

En la Fig. 9.3.4 (a) y (b), se muestran las correspondientes retenciones observadas como una función de la concentración y velocidad para las diferentes presiones aplicadas. En ambos casos, las presiones crecientes conducen a un aumento de las retenciones observadas. Esta es una característica ligada principalmente a la difusión ya que se sabe que la retención observada disminuiría con la presión si la convección controla la capa de polarización por concentración. Se puede observar también que el aumento de la concentración se corresponde con un incremento en la retención observada hasta que se alcanza una meseta común más o menos plana con un aumento más rápido del rechazo observado (R_0) con la concentración para bajas concentraciones. Este incremento de la retención observada cuando aumentan las bajas concentraciones es característico de la nanofiltración y puede ser debido, al aumento de la carga de poro como consecuencia de la adsorción de los iones de la disolución de alimentación, que sólo se equilibran parcialmente con el aumento de la polarización por concentración que reduciría la retención observada. También parece claro que la retención observada aumenta para velocidades tangenciales más altas de la alimentación. Este comportamiento es más claro para presiones de más de 2 MPa. En la Fig. 9.3.4(b) también se muestra la evolución de la retención (rechazo, R , %) en función del correspondiente número de Reynolds.



(a)



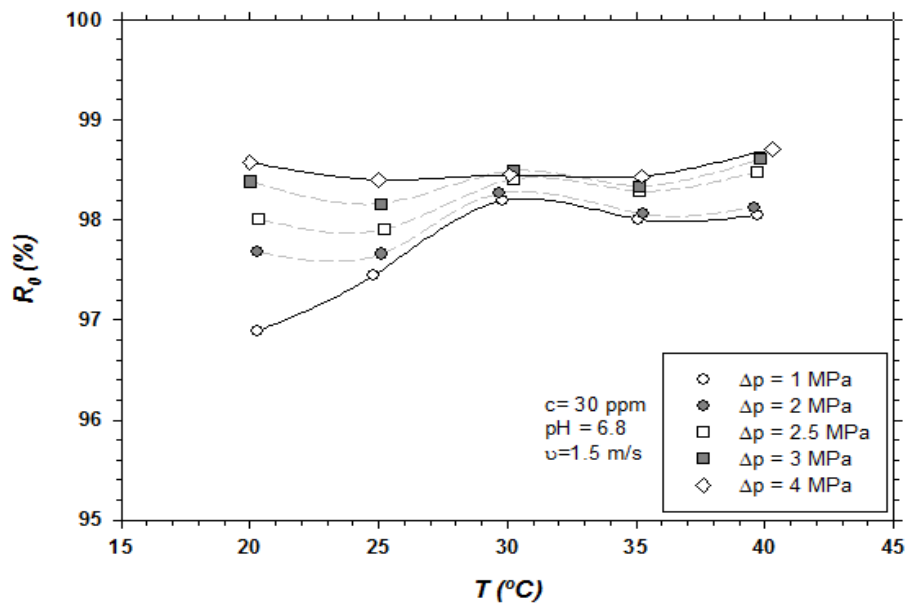
(b)

Fig. 9.3.4. Retenciones observadas R_0 frente a la concentración de Cr (VI) (a) y con la velocidad superficial sobre la superficie de la membrana AFC80 (b).

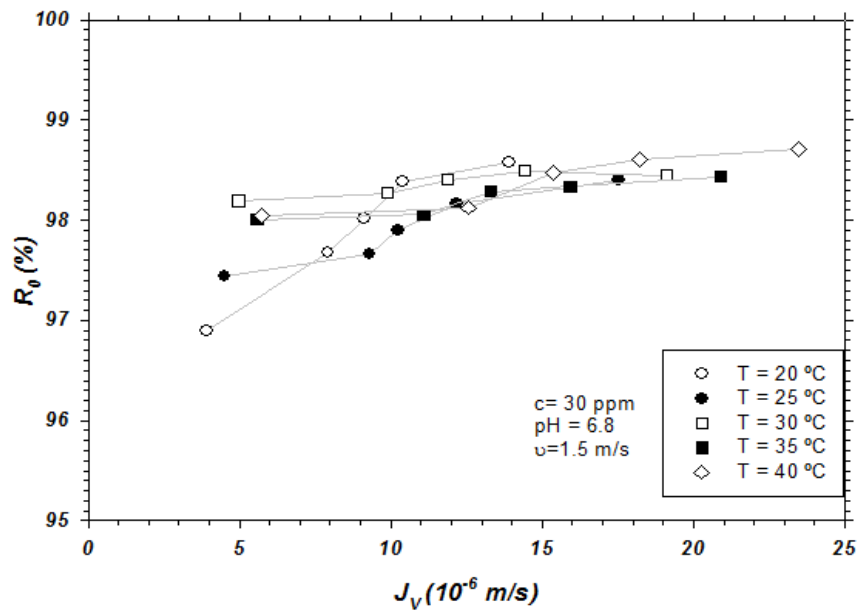
Respecto al papel de la carga de membrana, vale la pena tener en cuenta que dado que el pH de alimentación es siempre muy próximo al del permeado, las retenciones para todos los iones en equilibrio electroquímico resultante, CrO_4^{2-} , HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, serán bastante similares. Esto significaría que ni el tamaño ni la carga de estos iones en la disolución son el factor clave probablemente debido a las altas retenciones encontradas. Hafiane et al. (2000) obtuvieron retenciones

del orden del 80% utilizando una membrana de lámina plana TFCS de Fluid Systems (Anglian Water) que trabajaron con concentraciones de K_2CrO_4 superiores a las utilizadas en este trabajo y al mismo pH. Taleb-Ahmed y colaboradores usaron pH 4 tratando con concentraciones extremadamente bajas de ion dicromato y obteniendo retenciones por debajo del 60% para concentraciones comparables (con altos rangos de error) a través de una membrana en espiral Nanomax 50 de Millipore (Taleb-Ahmed et al., 2002). Muthukrishnan y Guha (2008) usaron dos membranas de filtración NF no identificadas hechas de poliamidas obteniendo retenciones del orden de 80% y 95% a pH 7 sin variación significativa con la concentración. Ren et al. (2010). Finalmente Xu y colaboradores (Xu et al., 2014) utilizaron varias membranas de fibra hueca fabricadas de forma diferente y alcanzaron retenciones alrededor del 95% para bajas concentraciones y pH sobre 6,5. Vale la pena señalar que ninguno de ellos tomó en cuenta la polarización por la concentración.

En las Fig. 9.3.5 (a) y (b), se muestra cómo la retención observada depende de la temperatura. Los valores experimentales muestran que esto ocurre para cualquier valor de incremento de presión (ΔP), resultando más evidente para bajas presiones y temperaturas. La retención observada (R_o) aumenta con la temperatura. Este efecto casi desaparece para altas presiones (altos flujos de permeado) siendo más claramente visible en la Fig. 9.3.5 (b). Al aumentar la temperatura se incrementa la difusión (El-Abd et al., 1975) y disminuye la viscosidad (Kestin et al., 1978), por lo que ambos efectos reducen la acumulación en la capa de polarización de concentración. Esto produciría un aumento de la retención observada, acercándose a la retención verdadera (R_v), que como ya sabemos es siempre superior a la observada. Por supuesto, estos dos efectos aumentan el flujo a través de la membrana (como se muestra en la Fig. 9.3.3) y, en cierta medida, aumentan la polarización por concentración, aunque este efecto es insuficiente para equilibrar la mejora de la mecánica del fluido en la superficie membrana. Cabe señalar que, según los resultados de retención observados, si comenzamos con una concentración de Cr (VI) de 120 ppm, después de la nanofiltración reduciríamos la concentración a 1,2 ppm para una velocidad de recirculación de 1,5 m / s y a una temperatura de 25 ° C .



(a)



(b)

Fig. 9.3.5. Evolución del rechazo observado con la temperatura a diferentes presiones (a) y con el flujo de permeado a diferentes temperaturas (b).Cr(VI) = 30 ppm. Membrana AFC80.

Un segundo paso reduciría la concentración a 30 ppb muy por debajo del valor máximo de 50 ppb para el cromo total en el agua potable establecida por la OMS (OMS, 2003).

9.3.1.1. Conclusiones para la membrana AFC80

Los resultados experimentales muestran un elevado rechazo para el Cr (VI), lo que nos permite concluir que la membrana de nanofiltración AFC80 puede utilizarse para eliminar el Cr (VI) de las aguas residuales industriales, especialmente cuando se trata de bajas concentraciones. Las concentraciones bajas son particularmente difíciles de manejar por métodos más convencionales, sin embargo las regulaciones ambientales requieren que sean eliminadas.

Esto sugiere que, al menos en la formación de esquemas híbridos, la nanofiltración (NF) podría desempeñar un papel más relevante para eliminar la presencia de los metales pesados que contaminan las fuentes de agua. De acuerdo con los resultados obtenidos, los elevados rechazos se consiguen con las altas presiones, las temperaturas y las velocidades de recirculación respectivamente, conjuntamente con los diseños NF de múltiples etapas, hasta alcanzar los límites contemplados en la legislación vigente (Otero- Fernández, et al. 2017).

9.4. Tratamiento del agua residual conteniendo sales de Pb (II)

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos después del tratamiento de las sales de Pb(II) con nanofiltración (NF).

9.4.1. Membrana AFC 80: Efectos de las variables de operación

Membrana y modulo

Se utilizó una membrana comercial de nanofiltración, AFC80^{PCI}, del tipo “thin film composite” con capa activa poliamida aromática sobre un soporte de polisulfona. Las membranas tubulares están dispuestas en 18 tubos conectados en serie dentro de un módulo tipo B1 de acero inoxidable AISI 316. Cada tubo de membrana tiene un diámetro interno de $12,73 \cdot 10^{-3}$ m y una longitud de 1,2 m. El área total de filtración del módulo es de 0.864m². Tanto el módulo como las membranas fueron suministrados por PCI ((PCI Paterson Candy International Ltd, membranes a division of Xylem, White Plains, New York, USA).

Las características más importantes de la membrana utilizada se recogen en la Tabla 9.4.1.

Table 9.4.1. Main characteristics of the NF module and membrane used (c)

| Membrane | structural parame | Data origin |
|---|--|-------------|
| Applicable Module | B1 tubular | |
| Membrane type | Thin-film composite, tubular | Supplier |
| Material | Polyamide film on Polysulfone substrate | Supplier |
| Operating temperature (°C) | 0–70 | Supplier |
| pH range | 1.5–10.5 | Supplier |
| Operating pressure (bar) | 0–60 | Supplier |
| Aparent Retention | 80 % NaCl | Supplier |
| Hydrophilicity | 4 (1 low, 5 high) | Supplier |
| Solvent Resistance | ++ (+ low, +++ high) | Supplier |
| Membrane surface charge | Negative | Supplier |
| Thickness to porosity ratio | | |
| δ/A_k (μm) | 17.7 | [a] |
| Mean pore radius (nm) (AFM) | 0.38 | [b] |
| Average roughness (nm) | $R_q = 0.16$ | [b] |
| Water permeability A_w at 25 °C (L/m ² h. MPa) | 16,061 | [c] |

(a) Otero et al, 2006; (b) Otero et al, 2008; (c) Otero-Fernández et a. 2017.

Experiencias de filtración

Se utilizó una planta piloto de escala semiindustrial con un volumen de tanque de alimentación de 150 L, desarrollada y patentada por el Grupo de Ingeniería de los Procesos de Filtración con Membranas de la Universidad de Cantabria (IPFM-UC-Spain) (Otero et al., 2008).

La Planta tiene un sistema autónomo de bombeo, dotado de grupo moto-bomba principal con conexión directa, sin correas ni intercambio de poleas, con un variador de velocidad, que cubre todos los rangos de trabajo (MF, UF, NF y RO). En dicha planta se acopló el módulo tipo B1 PCI, con la membrana de nanofiltración AFC80^{PCI}.

Los experimentos se realizaron en modo de reflujo total, en el cual el permeado y el concentrado vuelven al tanque de alimentación, manteniéndose así el estado estacionario con una composición constante en la alimentación. Las variables de operación ensayadas cubren los siguientes rangos de trabajo: Presión (1-4 MPa); T^a (20-40 °C), Caudal (200-800 L/h) y Concentración de Pb²⁺ (1-120 ppm). La temperatura de trabajo se mantiene constante durante las experiencias gracias a un intercambiador de calor tubular que posee la planta piloto.

Antes del inicio de los experimentos, las membranas utilizadas fueron estabilizadas durante al menos 1-2 h. a la presión máxima utilizada en este estudio (4 MPa). La constante de permeabilidad para el agua destilada A_w (L/m².h.MPa) se determinó a partir de la pendiente de la gráfica del flujo de agua pura (J_w) vs. a diferentes presiones transmembranares.

Después de cada bloque de experimentos, se comprobó el estado de las membranas, haciendo el correspondiente test de permeabilidad para el agua destilada, procediéndose a su limpieza si fuese necesario, con el fin de restaurar la permeabilidad original de la membrana.

Se estudiaron los efectos de las variables de operación, presión, temperatura, caudal (velocidad de recirculación sobre la superficie de la membrana) y concentración sobre el flujo de permeado (J_p) y el rechazo del Pb²⁺.

El rechazo del Pb^{2+} se calculó a partir de la ecuación

$$R (\%) = [(C_T - C_P) / C_T] \times 100 \quad (9.4.1)$$

Donde C_T y C_P representan la concentración de Pb^{2+} , en el tanque de alimentación y en el permeado respectivamente.

Efectos sobre el flujo de permeado (J_v)

En la Fig. 9.4.1, se representa el flujo de permeado (J_p) frente a la presión transmembrana aplicada, para el conjunto de concentraciones ensayadas en el intervalo de 1-120 ppm, de Pb(II). Se observa una dependencia lineal con una pequeña disminución del flujo con el aumento de la concentración de Pb (II) [Fig. 9.4.2 (a)] y también un pequeño incremento del flujo cuando aumenta la velocidad de recirculación de la alimentación [Fig. 9.4.2 (b)]. En estas condiciones, el flujo de soluto a través de la membrana debe ser principalmente difusiva especialmente a través de la capa polarización de concentración.

En la Fig. 9.4.3, se muestra la evolución del flujo de permeado con la presión para un cierto rango de temperaturas. Se observa un aumento significativo de permeabilidad con la temperatura, el cual debe ser atribuido principalmente a la correspondiente disminución de la viscosidad. Las temperaturas crecientes aumentan la difusión y disminuyen la viscosidad, ambos cambios reducirían la acumulación en la capa de polarización de concentración. Por supuesto, estos dos efectos aumentan el flujo a través de la membrana (como se muestra en la Figura 9.4.3) y, en cierta medida, aumentan la polarización de concentración, aunque este efecto es insuficiente para equilibrar los efectos mecánicos del flujo en la superficie de la membrana.

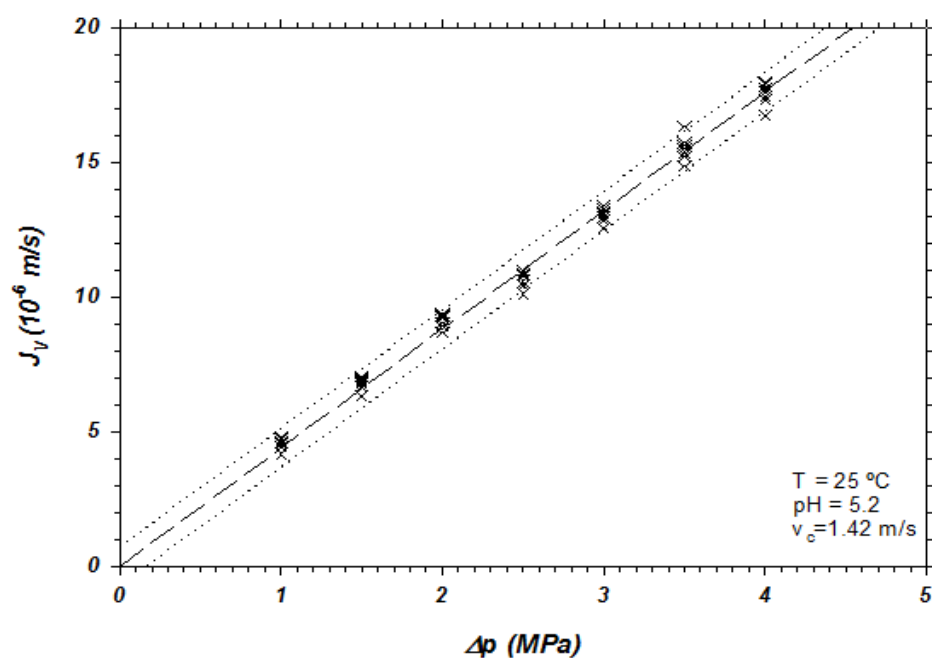
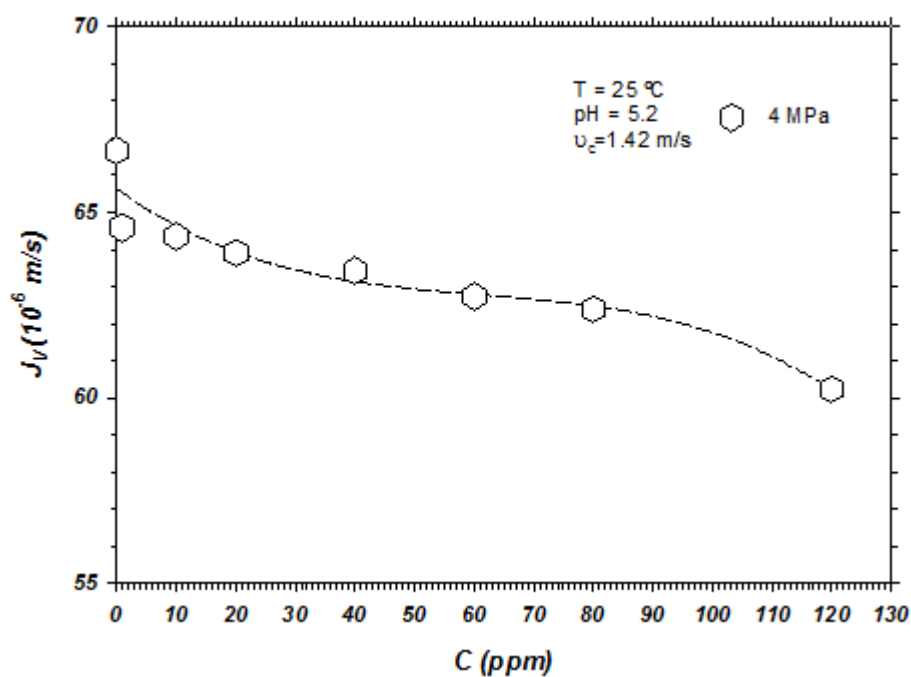


Fig. 9.4.1. Evolución del flujo de permeado con la presión, para todas la concentraciones de Pb(II) (1-120 ppm). Membrana AFC80.



(a)

Fig. 9.4.2.(a). Evolución del flujo de permeado con la concentración de Pb(II). Membrana AFC80.

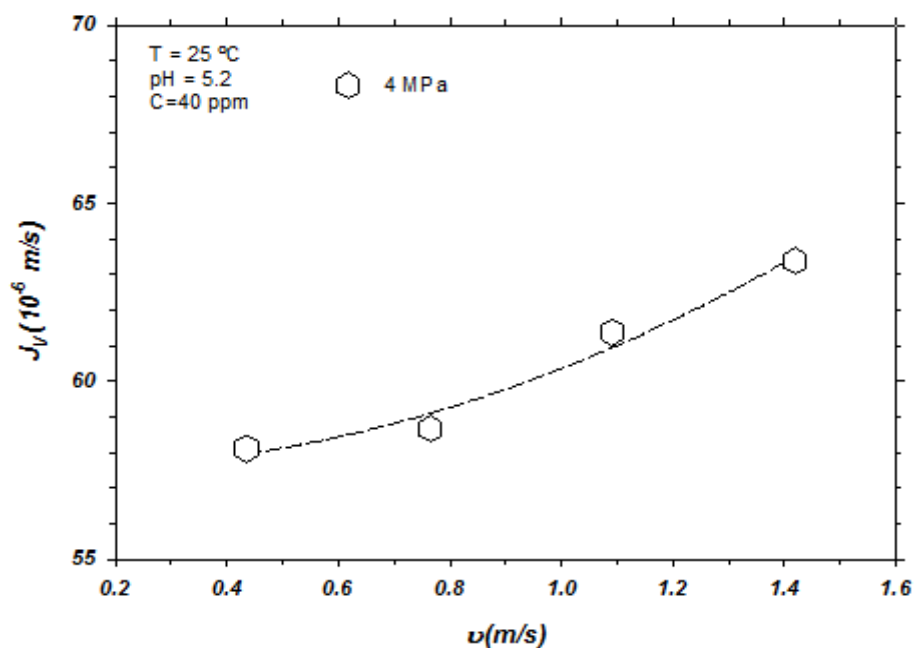


Fig. 9.4.2 (b). Evolución del flujo de permeado con la velocidad de recirculación. Pb(II)= 40 ppm Membrana AFC80.

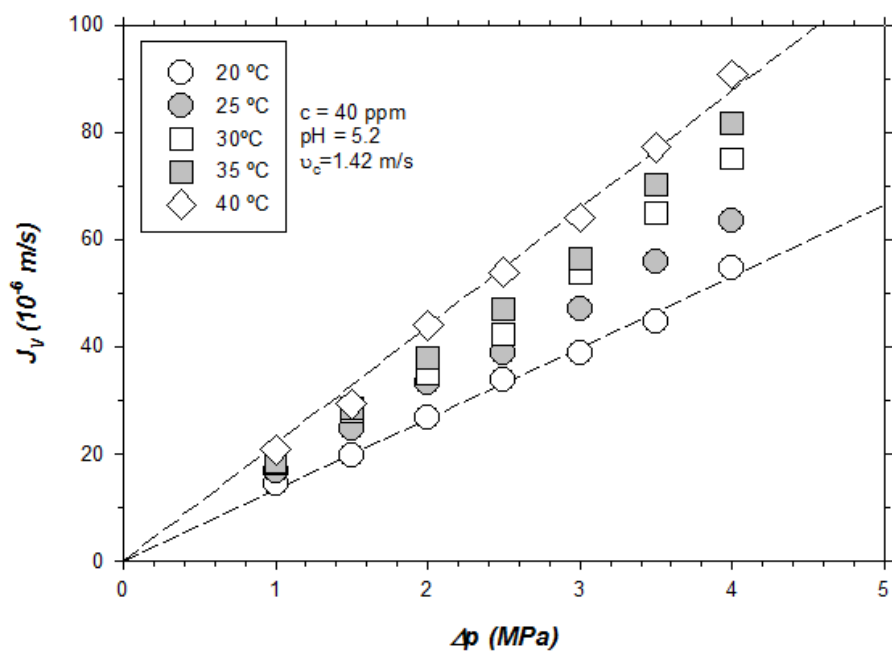
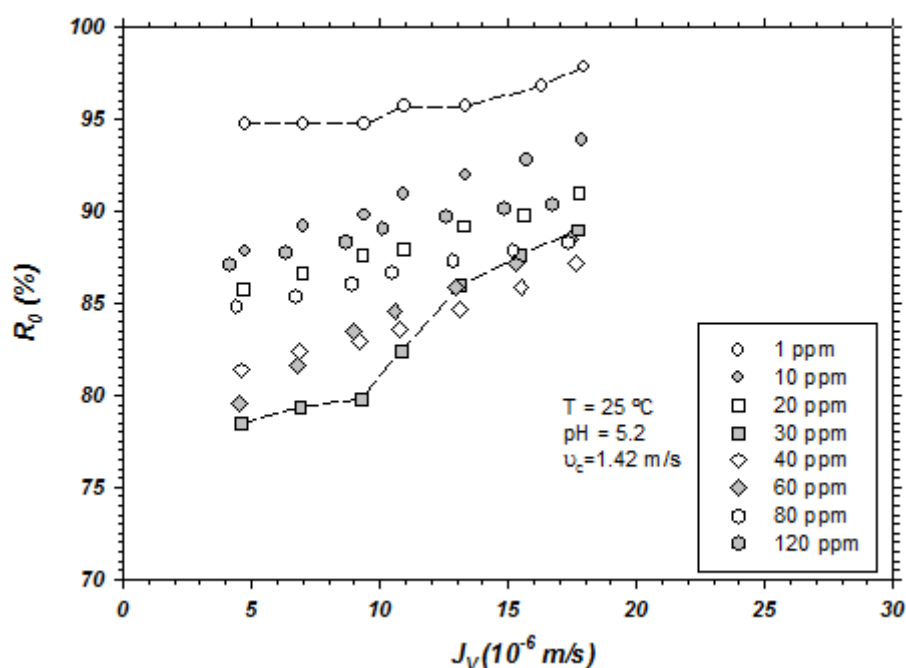


Fig. 9.4.3. Evolución del flujo de permeado con la presión para un cierto rango de temperaturas. Pb(II) = 40 ppm. Membrana AFC 80.

Evolución del rechazo observado R_0 (%)

En la Fig.9.4.4, se muestran las retenciones observadas correspondientes frente flujo de permeado para diferentes concentraciones de alimentación (Fig. 9.4.4-a) y en función de la concentración para diferentes presiones aplicadas (Figura 9.4.4-b). Parece claro que la retención observada es mínima para concentraciones en el rango de 30 a 40 ppm, para aumentar posteriormente a medida que se incrementa la concentración, aunque este ascenso es más moderado que el decrecimiento observado anteriormente por debajo de 30-40 ppm. En la literatura (Al-Rashdi et al. 2013; Bouranene et al., 2008; Gherasim et al. ,2013; Mehdipour et al. 2015) es habitual ver que los coeficientes de retención disminuyen monótonamente con la concentración, aunque no se han estudiado concentraciones tan bajas como las utilizadas en este trabajo (Maher et al., 2014). Esto es lo que sucede cuando el transporte es controlado principalmente por la difusión. Se sabe que la retención observada disminuiría con la presión cuando la convección controla la capa de polarización de la concentración.



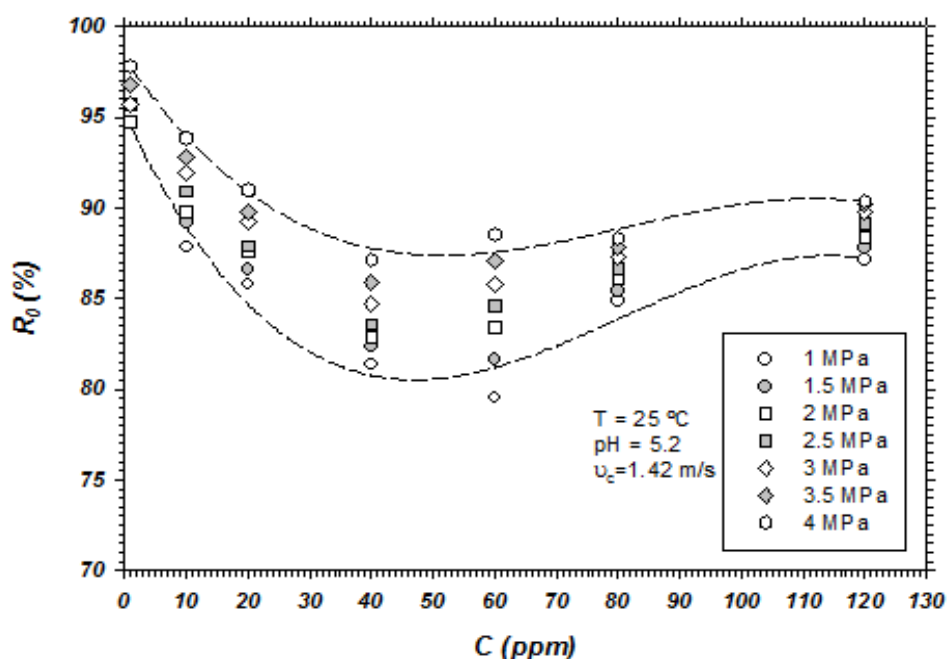


Fig. 9.4.4.(b). Evolución del rechazo observado con la concentración de Pb(II) a diferentes presiones. Membrana AFC 80.

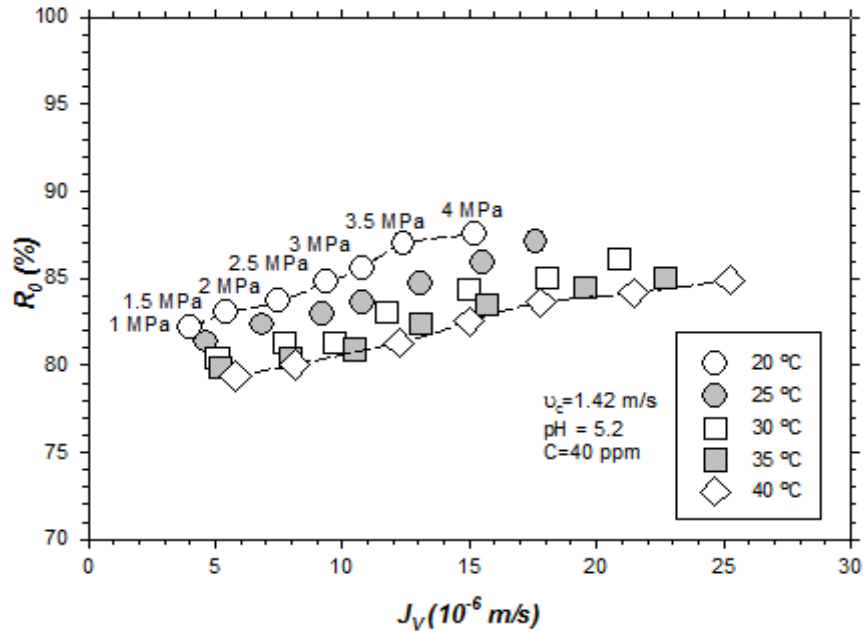
El comportamiento de alguna manera singular de la retención observada frente a la concentración, podría deberse a un aumento inicial de la concentración (concentración baja) de la polarización por el efecto de los iones adsorbidos sobre la membrana, que disminuiría la retención aumentando la concentración en el permeado. La irrelevancia de la adsorción para concentraciones bajas podría ser incrementada por la velocidad relativamente alta a través del canal de alimentación (1,42 m / s en la Figura 9.4.4).

El efecto de la temperatura en la retención observada es mucho más monótona, R_0 disminuye cuando la temperatura aumenta, como se muestra en la Fig.9.4.5.

La fig. 9.4.5.(a), muestra la evolución del rechazo observado con el flujo de permeado a diferentes temperaturas y presiones, y la Fig.9.4.5. (b) recoge dicha variación con la temperatura a diferentes presiones. Es fácil concluir, a partir de las de las Fig. 9.4.4 y 9.4.5, que, en todas las concentraciones o temperaturas, las presiones aumentan las retenciones observadas.

Por otra parte, también parece claro que la retención observada se incrementa a medida que las velocidades tangenciales de recirculación de la alimentación aumentan, como se muestra en la Fig.9.4.6. La Fig.9.4.6.(a) muestra las retenciones observadas en función del flujo de permeado (J_v) para diferentes

velocidades de recirculación y la Fig.9.4.6.(b) muestra las retenciones en función de la velocidad para diferentes presiones aplicadas respectivamente.



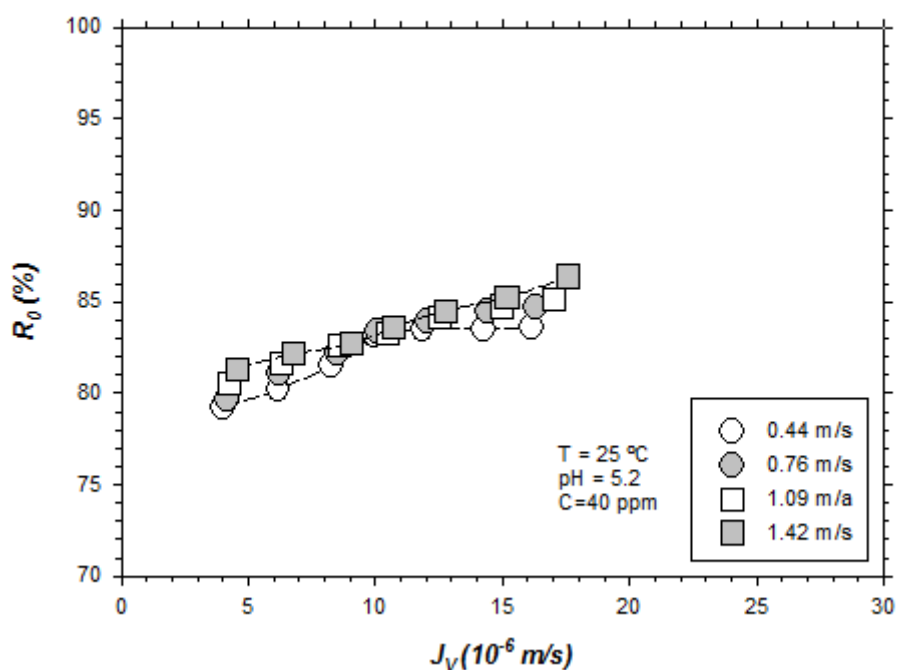


Fig. 9.4.6. (a). Evolución de las retenciones observadas con el flujo de permeado (J_v), a diferentes velocidades de recirculación. 40 ppm. Membrana AFC80.

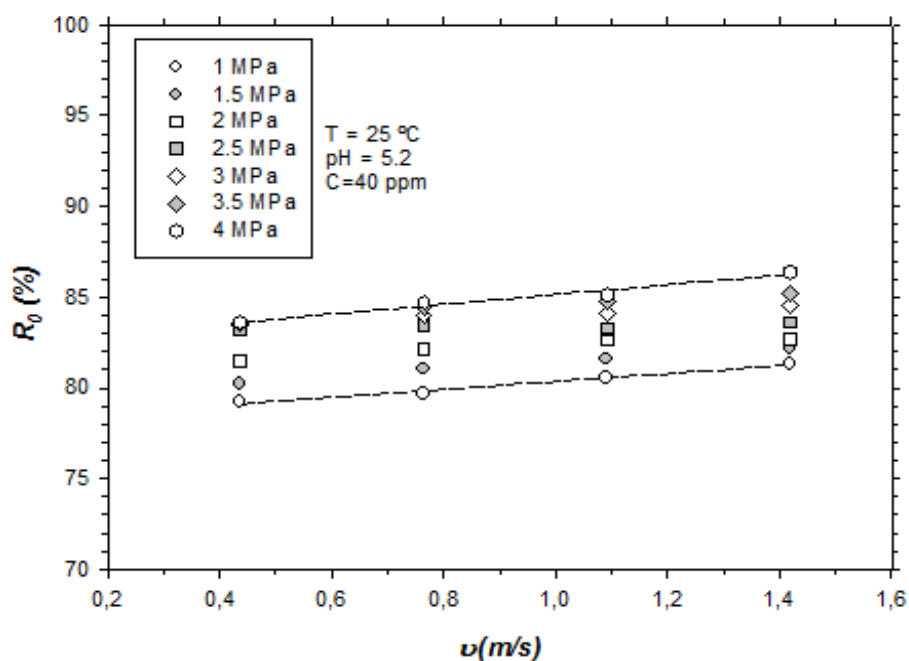


Fig. 9.4.6. (b). Evolución de las retenciones observadas frente a la velocidad de recirculación, a diferentes presiones. Pb(II)= 40 ppm. Membrana AFC80.

Bouranene et al.(2008) estudiaron la retención de Co (II) y Pb (II) por membranas AFC30 obteniendo retenciones relativamente bajas (alrededor del 70%) para 100 ppm de concentración de Pb (II). Gherasim y colaboradores (2013, 2014) han investigado Pb (II) y Cd (II) a través de membranas AFC80 obteniendo retenciones inusualmente altas alrededor del 98% para 250 ppm de soluciones de agua Pb (II). Cabe señalar que utilizan una única membrana de 30 cm de largo en un dispositivo de escala de laboratorio mientras en este estudio se utiliza una membrana equivalente de 21 m de largo en una planta de nanofiltración semi-industrial. Mehdipour et al. (2015) trabajó con otra membrana de compuesta de poliamida de capa fina (en este caso en un módulo enrollado en espiral), la membrana NE 4040-90 fabricada por CSM, Corea del Sur. Obtuvieron retenciones del 70 al 87% para una concentración de alimentación de 20 ppm de Pb (II). Vale la pena tener en cuenta que la retención de NaCl dada por el fabricante es tan alta como 95% respecto a la AFC80, que es del 80%, mientras que la AFC30 tiene un 75% de retención de NaCl. Otras membranas de nanofiltración dan retenciones de Pb (II) alrededor del 90% (Thong et al. ,2014).

Así, aunque la interacción eléctrica podría desempeñar un papel clave en NF, la discriminación de tamaño puro justificaría una retención no demasiado alta de Pb (II). Gao et al. (2014) encontraron, midiendo la retención de las membranas P84 reticuladas de PEI que resultaron mostrar diferentes tamaños de poro, que los radios de poro alrededor de 0,34 nm dieron retenciones alrededor del 85% con una disminución rápida para membranas con poros más amplios y una acción más relevante de interacción eléctrica .

Gherasim et al.(2014) afirman que sus membranas AFC80 tienen un radio de poro de 0,32 nm, que es cercano pero menor que el tamaño obtenido por nosotros. Atribuyeron las pequeñas diferencias en las retenciones de soluto neutro o a un posible lote diferente.

9.4.2. Cumplimiento de la normativa de la OMS para el plomo (II)

Si se desea utilizar una operación en cascada NF para reducir la concentración por debajo de un cierto objetivo de concentración de permeado ($C_{p,ob}$) se puede

evaluar el número de pasos o platos teóricos utilizando un proceso de nanofiltración en cascada.

El uso de configuraciones en cascada, en analogía con las separaciones (convencionales) basadas en el equilibrio termodinámico, podría permitir mejorar las separaciones o el fraccionamiento. Hasta la fecha, la operación en cascada aplicada a la nanofiltración (NF) no ha recibido mucha atención, aunque para otros procesos de membrana como separación de gas (Seader et al. , 1998) o ósmosis inversa (Maskan et al., 2000), el concepto se está explorando desde hace mucho tiempo. La Nanofiltración, es cascada no ha sido ampliamente considerada antes, pero se ha sugerido como una forma de mejorar la separación (Van der Bruggen, et al. 2008; Lin et al., 2006).

Aplicado al caso del plomo se procedería de la siguiente manera:

Partimos del supuesto que el rechazo observado R_o se mantiene constante durante el proceso:

El rechazo se expresa ahora como coeficiente de retención observada $r_o \leq 1$

$$C_{p1} = (1-r_o)C_{f1} = (1-r_o) C_f$$

$$C_{p2} = (1-r_o)C_{f2} = (1-r_o) C_{p1} = (1-r_o) (1-r_o) C_f \quad 9.5$$

.....

$$C_{p,ob} = C_{pn} = (1-r_o)^n C_f$$

O también

$$S \equiv (C_{p,ob} / C_f) = (1-r_o)^n \rightarrow n = \ln S / \ln (1-r_o)$$

Se puede suponer que la concentración de permeado objetivo es de 10 ppb de acuerdo con el valor de la guía provisional sobre el cual su presencia en el agua potable tiene un efecto apreciable negativo sobre la salud establecido por la OMS (2004, 2011a,2011b) . Si esto se hace así, el número resultante de pasos NF, en una operación en cascada, se muestran en la (Fig.9.4.7). En laFig,9.4.7.(a), el número de pasos teóricos NF necesarios para alcanzar la concentración de 10 ppb se muestran como una función del verdadero coeficiente de retención desde una concentración de 120 ppm. Parece claro que no aparecen grandes diferencias en “n” para coeficientes de retención razonablemente altos.

En la Fig.9.4.7.(b), se han utilizado los coeficientes de retención mostrados en la Fig.9.4.4-b, para evaluar el número “n” de pasos para las presiones 1 y 4 MPa en

función de la concentración inicial, suponiendo que R_0 permanece posteriormente constante (lo que claramente es solamente una aproximación).

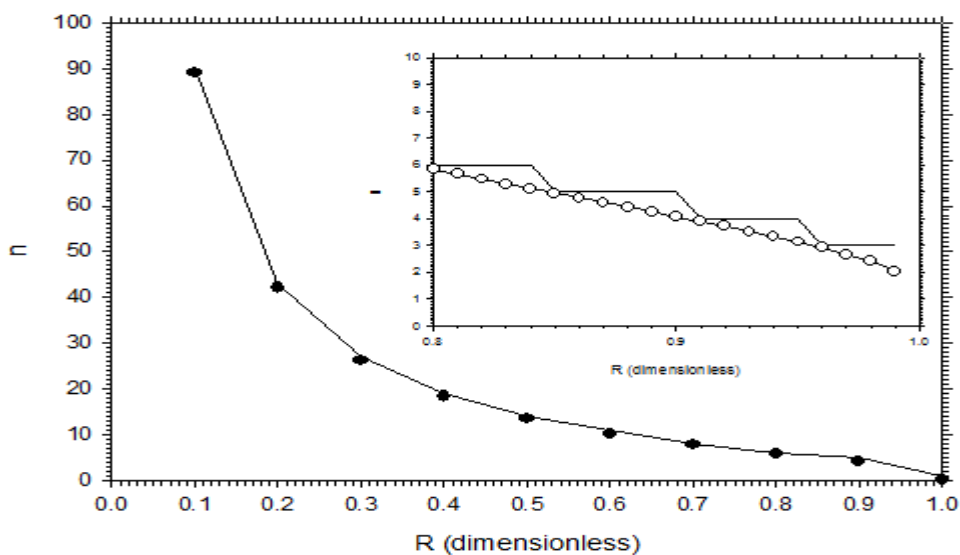


Fig. 9.4.7.(a). Número de pasos teóricos necesarios para alcanzar la concentración de 10 ppb de Pb(II) partiendo de una concentración inicial de 120 ppm, suponiendo que R_0 permanece constante. $S= 8,33 \cdot 10^{-5}$. Membrana AFC80.

En particular, los máximos en “n” aparecen debido a la presencia de mínimos en la Fig.9.4.4-a. Parece claro que para presiones relativamente altas aplicadas, las disoluciones acuosas de concentración moderadamente alta de Pb (II) pueden reducirse a niveles totalmente seguros en menos de 4 etapas de nanofiltración

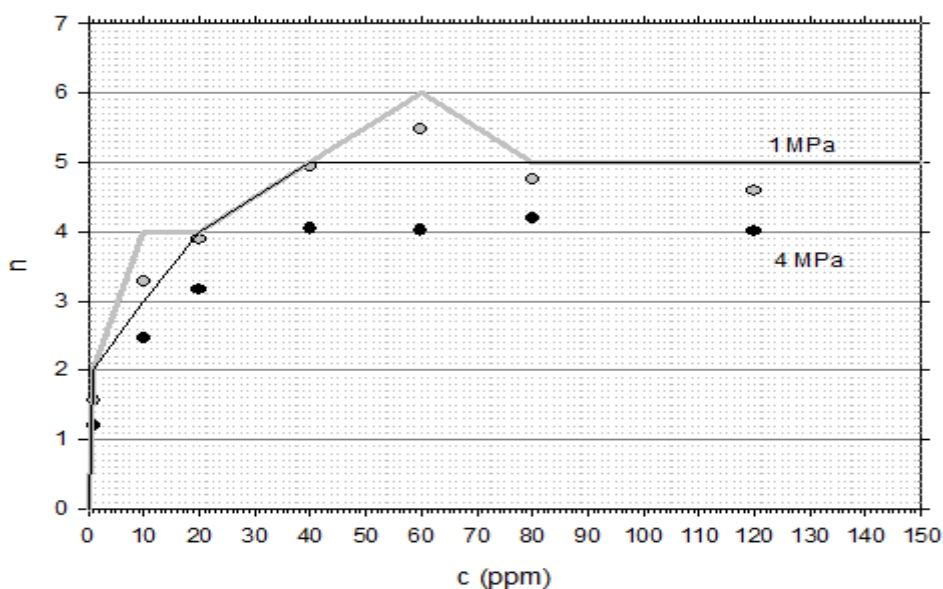


Fig. 9.4.7.(b). Número de pasos teóricos necesarios para alcanzar la concentración de 10 ppb de Pb(II) partiendo de una concentración inicial de 120 ppm, en función del verdadero coeficiente de retención. $S= 8,33 \cdot 10^{-5}$. Membrana AFC80.

9.4.1.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados experimentales que muestran retenciones bastante altas de Pb (II), la membrana de nanofiltración AFC80 puede utilizarse para eliminar Pb (II) de aguas residuales industriales, con un bajo número de pasos en cascada NF cuando se trata de bajas concentraciones. Como se ha mencionado anteriormente, las bajas concentraciones son particularmente difíciles de tratar con métodos que más convencionales. De acuerdo con nuestros resultados, se obtienen mayores rechazos para las altas presiones aplicadas y velocidades de recirculación y para temperaturas más bajas.

CAPITULO IX-IV

MODELADO

AGUA POTABLE

METALES CONTAMINANTES: Cr(VI) y Pb(II)

CAPITULO IX-IV

MODELADO

AGUA POTABLE y METALES CONTAMINANTES: Cr(VI) y Pb(II)

9.5 Modelado

A continuación se presentan los resultados del modelo de Splieger-Keden, aplicado a los vertidos de Cr(VI) y Pb(II) en la membrana AFC80.

Posteriormente se expondrán los resultados de las ecuaciones de diseño como resultado de aplicar el diseño factorial a las muestras de agua potable y a los vertidos de Cr(VI) y Pb(II)

9.5.1. Membrana AFC80

9.5.1.1. Disoluciones conteniendo sales de Cr(VI)

En la Fig. 9.5.1, se muestran los resultados del rechazo observado para las sales de Cr(VI), en función del flujo de permeado y en la Fig. 9.5.2 se pueden ver los rechazos verdaderos

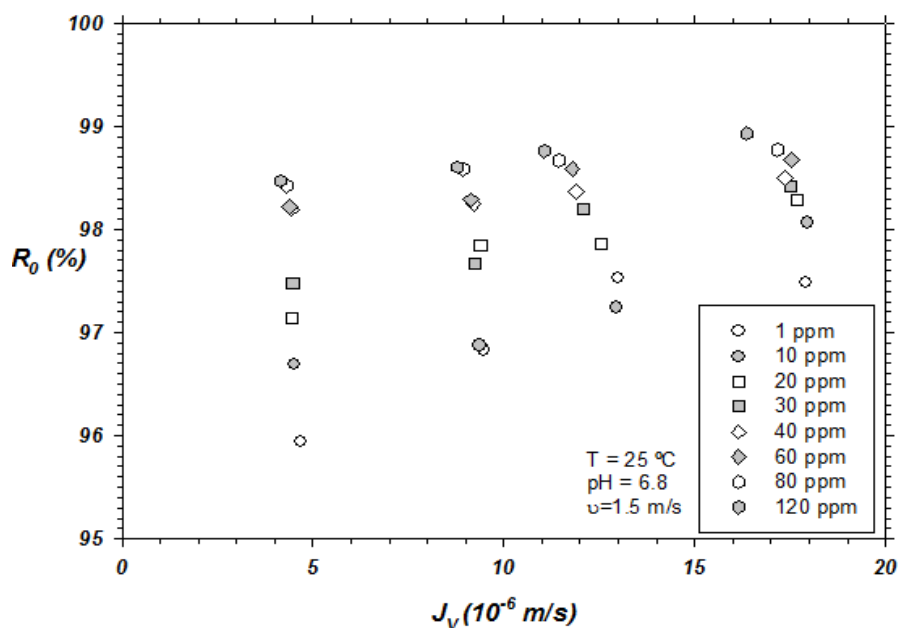


Fig. 9.5.1. Rechazos observados para el Cr(VI), en la membrana AFC80.

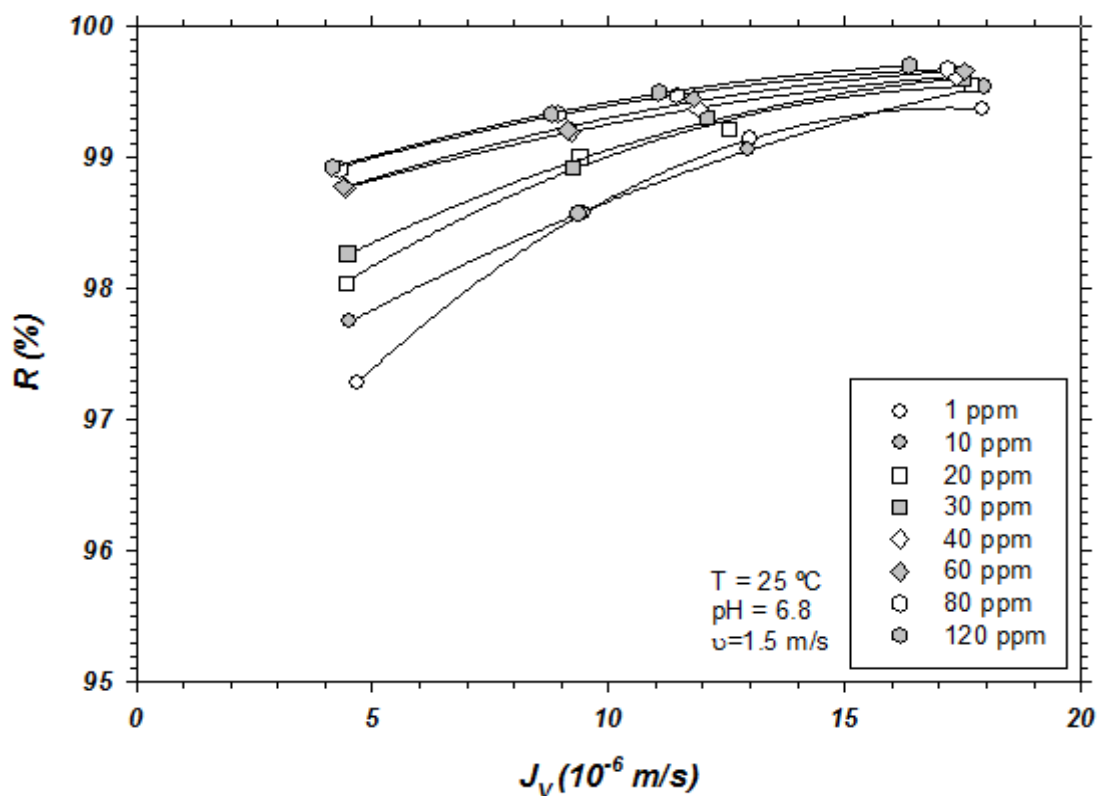


Fig. 9.5.2. Rechazos verdaderos para el Cr(VI), en la membrana AFC80.

Como se muestra en ambas figuras, las retenciones verdaderas son lógicamente más altas que las correspondientes observadas y menos dependientes tanto del flujo (presión) como de la concentración, si bien también son crecientes con estos dos parámetros.

En la Fig. 9.5.3. se muestra una aplicación del método de variación de la velocidad.

Por otra parte en las Fig. 9.5.4 y Fig. 9.5.5. se representan los parámetros característicos del modelo de Spiegler-Kedem para el Cr(VI), P y σ respectivamente. Se puede observar que ambos disminuyen al aumentar la concentración, siendo este aspecto más pronunciado a bajas concentraciones. Además vemos que σ es bastante próximo a 1.

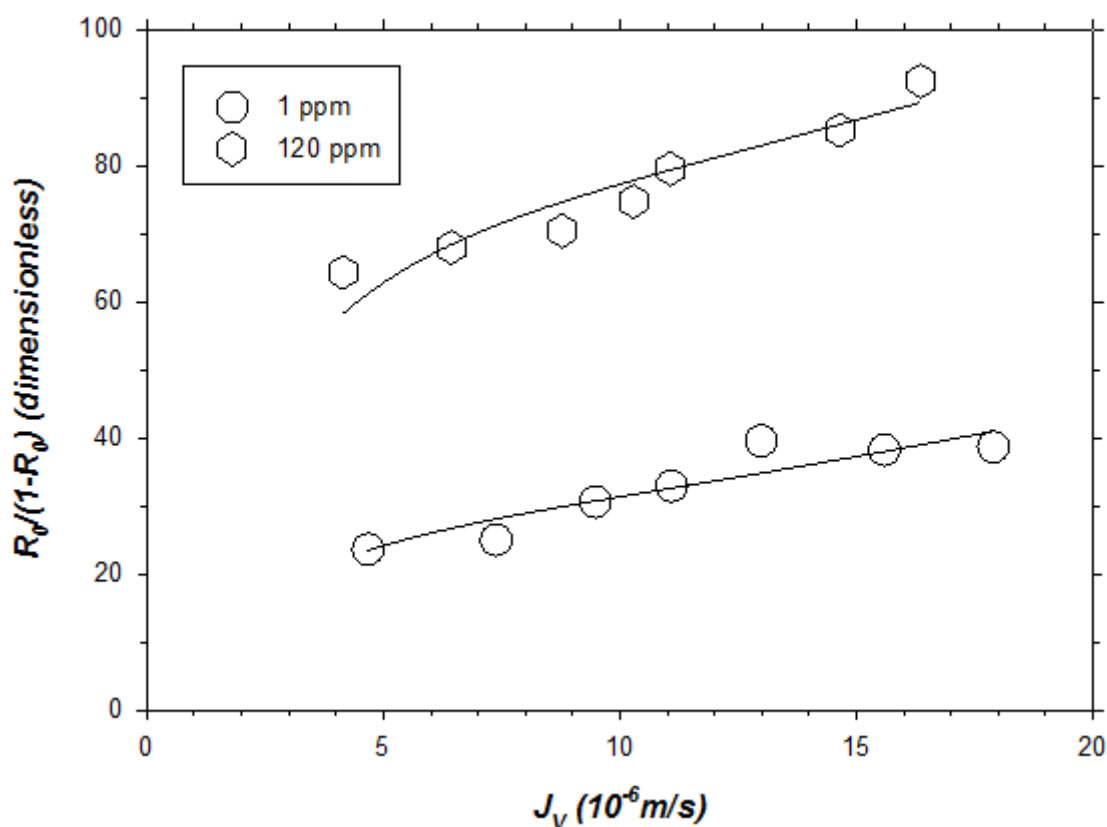


Fig. 9.5.3. Aplicación del método de variación de la velocidad. Cr (VI). Membrana AFC80.

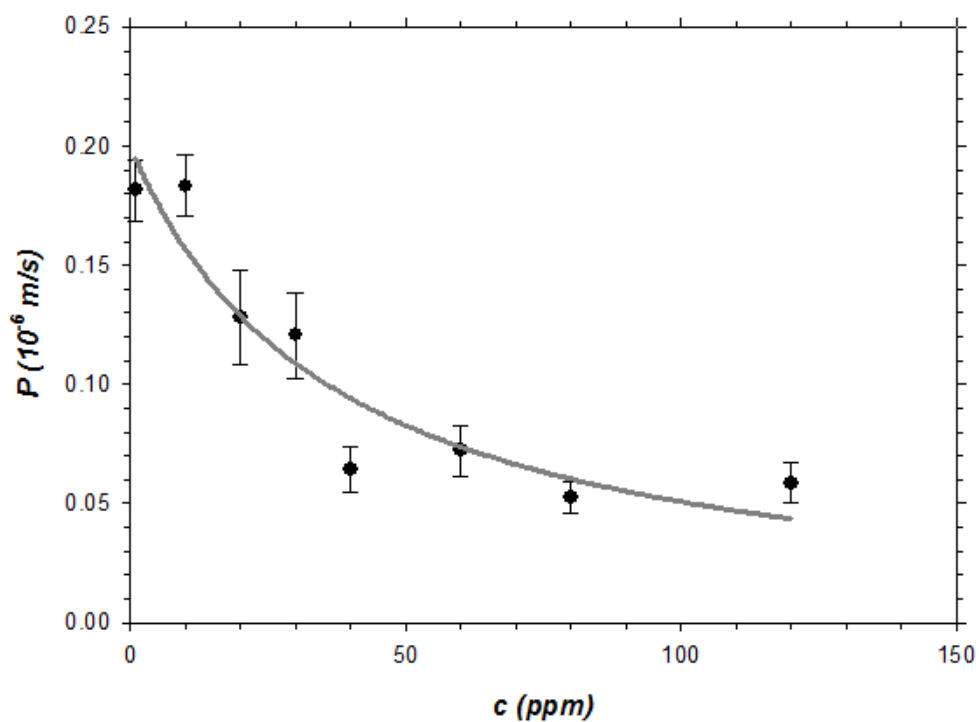


Fig. 9.5.4. Valores del parámetro característico (P) del modelo Spiegler-Kedem, para el Cr(VI). Membrana AFC80.

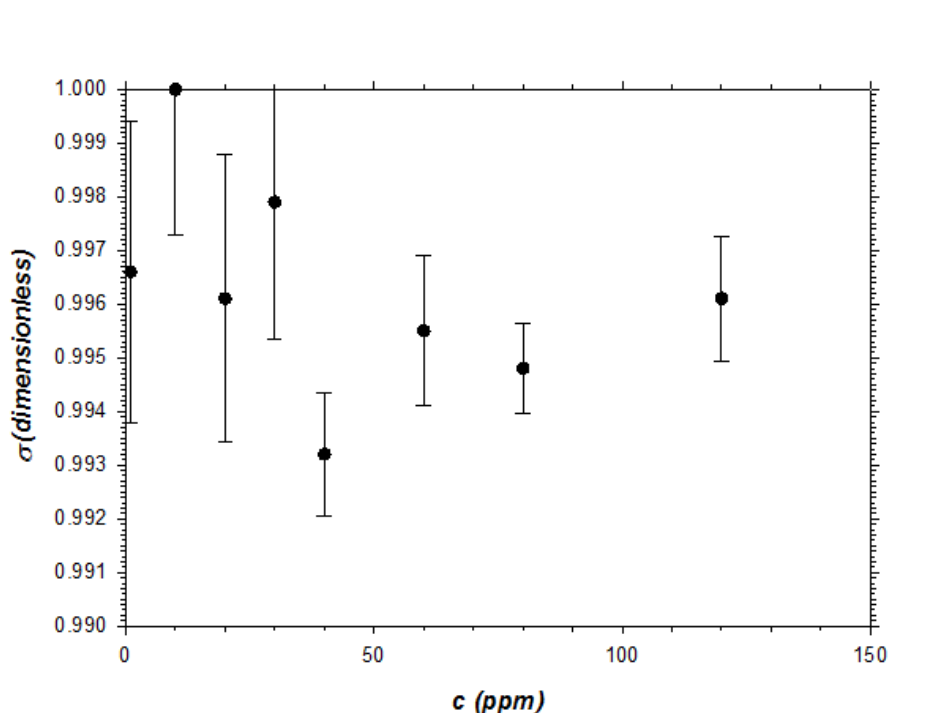


Fig. 9.5.5. Valores del parámetro característico (σ) del modelo Spiegler-Kedem, para el Cr(VI). Membrana AFC80.

9.5.1.2. Disoluciones conteniendo sales de Pb(II)

En la Fig. 9.5.6, se muestran los resultados del rechazo observado para las sales de Pb(II) en función del flujo de permeado y en la Fig. 9.5.7 se pueden ver los rechazos verdaderos, que en este caso son bastante similares a los observados.

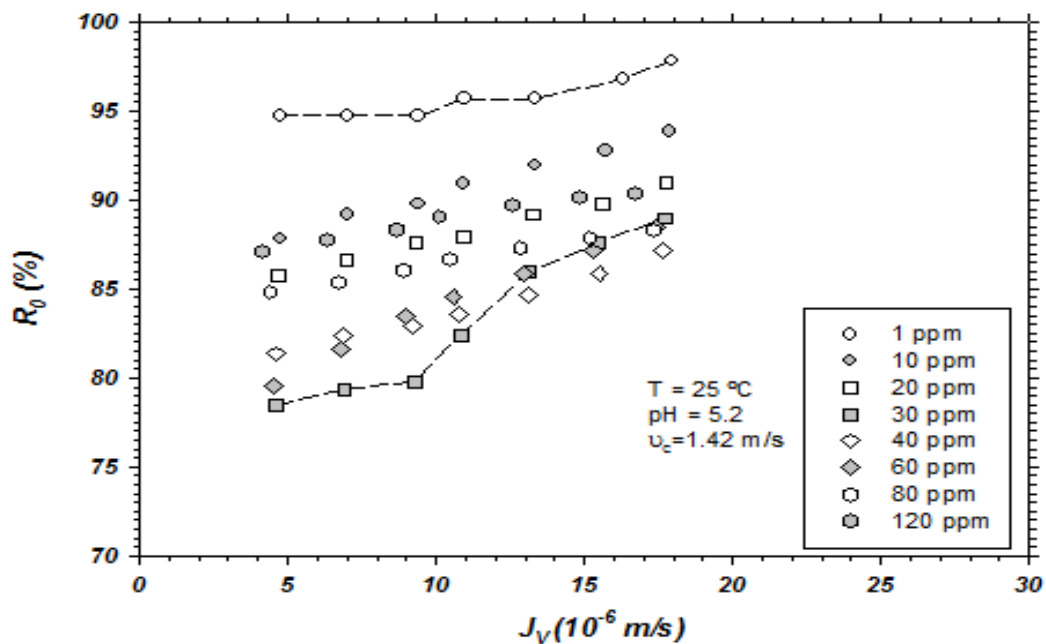


Fig. 9.5.6. Rechazos observados para el Pb (II), en la membrana AFC80.

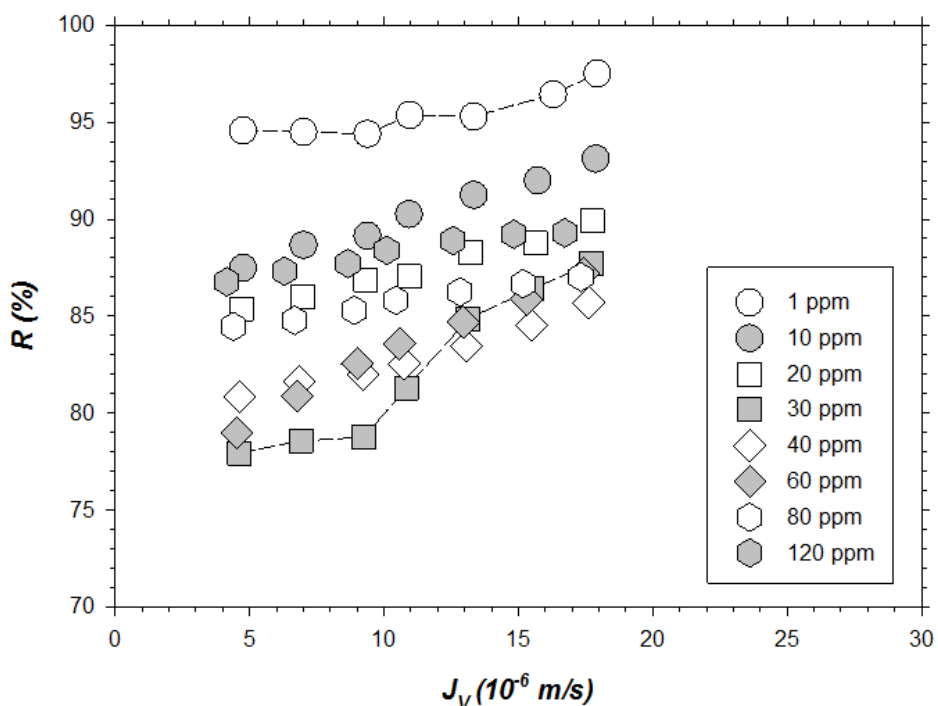


Fig. 9.5.7. Rechazos verdaderos para el Pb (II), en la membrana AFC80.

9.5.2. Diseño de factorial: Agua potable

A continuación se recogen las ecuaciones de diseño obtenidas para simular el flujo de permeado y el rechazo par el agua potable destinada a la obtención de agua de calidad farmacéutica en las membranas ensayadas.

9.5.2.1. Membrana AFC80

Ecuación para el Rechazo (R,%)

$$\text{Ecuacion Rechazo (R, \%)} = (101.36) + (-0.0063241 * \text{Conductividad}) + (-0.0133201 * \text{Caudal}) + (-0.106178 * \text{Presion}) + (0.0000135494 * \text{Conductividad} * \text{Caudal}) + (0.000144441 * \text{Conductividad} * \text{Presion}) + (0.000322778 * \text{Caudal} * \text{Presion}) + (-0.000000319197 * \text{Conductividad} * \text{Caudal} * \text{Presion})$$

Ecuación para el Flujo de perneado (Jp)

$$\text{Ecuacion Jp} = (1.6656) + (-0.00696783 * \text{Conductividad}) + (0.00248738 * \text{Caudal}) + (1.1753 * \text{Presion}) + (0.00000262124 * \text{Conductividad} * \text{Caudal}) + (0.000183145 * \text{Conductividad} * \text{Presion}) + (0.00000919464 * \text{Caudal} * \text{Presion}) + (-0.000000879037 * \text{Conductividad} * \text{Caudal} * \text{Presion})$$

9.5.2.2. Membrana AFC40

Ecuación para el Rechazo (R,%)

$$\begin{aligned} \text{Ecuacion Rechazo} = & (85.819) + (-0.0296431 * \text{Conductividad}) + (-0.0118122 * \\ & \text{Caudal}) + (-0.104645 * \text{Presion}) + (0.0000133172 * \text{Conductividad} * \text{Caudal}) + \\ & (-0.000222896 * \text{Conductividad} * \text{Presion}) + (0.000268926 * \text{Caudal} * \\ & \text{Presion}) + (0.000000167803 * \text{Conductividad} * \text{Caudal} * \text{Presion}) \end{aligned}$$

Ecuación para el Flujo de permeado

$$\begin{aligned} \text{Ecuacion Jp} = & (-3.14747) + (0.0064957 * \text{Conductividad}) + (0.0121129 * \text{Caudal}) \\ & + (3.82423 * \text{Presion}) + (-0.00000153163 * \text{Conductividad} * \text{Caudal}) + (- \\ & 0.000579579 * \text{Conductividad} * \text{Presion}) + (-0.000107913 * \text{Caudal} * \text{Presion}) \\ & + (0.000000137609 * \text{Conductividad} * \text{Caudal} * \text{Presion}) \end{aligned}$$

9.5.2.3. Membrana AFC30

Ecuación para el Rechazo (R,%)

$$\begin{aligned} \text{Ecuacion Rechazo} = & (89.8604) + (-0.0576555 * \text{Conductividad}) + (-0.0061531 * \\ & \text{Caudal}) + (-1.0159 * \text{Presion}) + (0.0000283028 * \text{Conductividad} * \text{Caudal}) + (\\ & 0.00145634 * \text{Conductividad} * \text{Presion}) + (0.000643435 * \text{Caudal} * \text{Presion}) + \\ & (-0.000000846957 * \text{Conductividad} * \text{Caudal} * \text{Presion}) \end{aligned}$$

Ecuación para el Flujo de permeado

$$\begin{aligned} \text{Ecuacion Jp} = & (5.2906) + (-0.0050642 * \text{Conductividad}) + (0.00933426 * \text{Caudal}) \\ & + (4.46423 * \text{Presion}) + (0.0000067973 * \text{Conductividad} * \text{Caudal}) + (- \\ & 0.000296196 * \text{Conductividad} * \text{Presion}) + (-0.0000754843 * \text{Caudal} * \\ & \text{Presion}) + (-0.00000000689199 * \text{Conductividad} * \text{Caudal} * \text{Presion}) \end{aligned}$$

Las ecuaciones anteriores permiten obtener los valores del Rechazo y el flujo de permeado (Jp) en función de las variables de operación indispensables para el escalado industrial,

CAPITULO X

CONCLUSIONES GENERALES

CAPITULO X

CONCLUSIONES GENERALES

A continuación se recogen las principales conclusiones generales, que se fundamentan en los resultados obtenidos después de la elaboración de esta Tesis Doctoral.

El orden será cronológico en función de los resultados de cada CapítuloV

CAPITULO IV: EL AGUA DE CALIDAD FARMACEUTICA

En una reciente publicación (Otero-Fernández, 2015), se puso de manifiesto el interés de la Nanofiltración (NF), en el acondicionamiento del agua potable para la producción de agua de calidad farmacéutica. En muchos casos la NF permite recuperar el rechazo del primer paso de ósmosis inversa (RO), que de forma habitual se desecha al desagüe, con la consiguiente pérdida económica. En otros casos, también puede sustituir ventajosamente a una de las etapas del doble paso de ósmosis inversa (RO-RO), remplazando la primera etapa por NF, convirtiendo el proceso de dos etapas en NF-RO. Según los datos experimentales obtenidos, la incorporación de la nanofiltración puede ser una tecnología muy prometedora para la producción de agua de calidad farmacéutica.

CAPITULO IX-I: CARACTERIACION DE LAS MEMBRANAS DE NANOFILTRACION, AFC80, AFC40 y AFC30.

Se llevó a cabo la caracterización macroscópica en términos de flujo de permeabilidad para el agua destilada, flujo de permeado, energía de activación y rechazo salino para las tres membranas.

Permeabilidad para el agua destilada Aw

| | Aw (L / m ² *h*MPa) | | |
|-----------------------|--------------------------------|--------|--------|
| T ^a (°C) | AFC30 | AFC40 | AFC80 |
| 25 | 49,266 | 39,405 | 15,610 |

Productividad (Jp), secuencia : $J_{PWP}(AFC30) > J_{PWP}(AFC40) > J_{PWP}(AFC80)$

Energía de Activación: $E_a AFC30 < E_a AFC40 < E_a AFC80$

Estos resultados son coincidentes con la productividad encontrada para las diferentes membranas, lo cual muestra una excelente correlación entre la energía de activación y la permeabilidad.

Selectividad: Rechazo salino:

| | Rechazo (R,%) | Rechazo (R,%) | Rechazo (R,%) |
|----------|---------------|------------------------------|---|
| Membrana | NaCl (0,01 M) | CaCl ₂ (0,0073 M) | Na ₂ SO ₄ (0,00769 M) |
| AFC30 | 79,93 | 47,54 | 99,51 |
| AFC40 | 67,08 | 71,20 | 99,69 |
| AFC80 | 84,91 | 98,65 | 99,84 |

Carga de las membranas vs. Rechazo salino: AFC80, FC30; AFC40

De acuerdo con la serie de Peeters que relaciona la carga superficial con el rechazo salino a sales del tipo 1:1 (NaCa); 2:1(CaCl₂) y 1:2(Na₂SO₄) la secuencia de negatividad , de más negativa a menos negativa fue :

$$AFC30 > AFC40 > AFC80$$

Punto Isoeléctrico

En un análisis general, vemos como el punto isoeléctrico (IEP) desciende para todas las membranas y para todas las sales empleadas siguiendo la siguiente secuencia

$$IEP (AFC80) > IEP (AFC40) > IEP (AFC30)$$

Esto significa que el punto isoeléctrico se desplaza hacia la izquierda (pH más ácidos), desde la membrana AFC80 a la AFC30, lo cual es compatible con el hecho de que la carga superficial de la capa activa se hace más negativa (Zhou et al., 2009). De acuerdo con este criterio, las membranas tendrán la siguiente secuencia en cuanto a su carácter negativo (-)

$$(-) (AFC80) < (AFC40) < (AFC30)$$

Estos resultados son coincidentes con los encontrados anteriormente teniendo en cuenta el análisis de Peeters (1998).

Composición de la capa activa: Análisis con XPS

Después del análisis de la capa activa mediante XPS, se llega a la conclusión; de que la composición parece indicar una secuencia de carácter negativo en el orden siguiente de menos negativo a más negativo:

$$(-) (AFC80) < (AFC40) < (AFC30)$$

Como conclusión podemos indicar que los resultados son bastante concordantes con los tres métodos empleados.

Microscopia de Fuera Atómica (AFM)

La secuencia de tamaño de poro encontrada es la siguiente:

$$(r_p) AFC30 (0,51nm) > (r_p) AFC40 (0,44nm) > (r_p) AFC80 (0,38nm)$$

.....00000.....

CAPITULO IX-II:9.2. APLICACIONES DE LA NANOFILTRACION PARA EL ACONDICIONAMIENTO DEL AGUA POTABLE PARA LA INDUSTRIA FARMACEUTICA

Tabla 9.2.12. Productividad (P^*_R) y Selectividad (S^*_R) relativas de las membranas de Nanofiltración, en relación con la membrana de Osmosis Inversa, que se utiliza como referencia.

| Membrana | $P^*_R (J_{ARNF}/J_{AROI})$ | $S^*_R (R_{NF}/R_{OI})$ |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|
| NF-AFC 30 | 5,10 | 0,72 |
| NF-AFC 40 | 3,74 | 0,72 |
| NF-AFC 80 | 1,48 | 0,97 |
| OI-AFC 99 | 1 | 1 |

A la vista de estos resultados se plantearon una serie de propuestas muy interesantes de acoplamiento de la nanofiltración en el circuito de la obtención de agua de calidad farmacéutica. Se plantea la posibilidad de reemplazar la osmosis inversa de dos pasos RO-RO, bien por NF-RO, e incluso por NF-NF utilizando la membrana AFC80 de rechazo muy próximo a la RO y de mayor productividad

CAPITULO IX-III : Tratamiento del agua residual conteniendo sales de Cr(VI) y Pb(II)

Cr(VI): Conclusiones para la membrana AFC80

Los resultados experimentales muestran un elevado rechazo para el Cr (VI), lo que nos permite concluir que la membrana de nanofiltración AFC80 puede utilizarse para eliminar el Cr (VI) de las aguas residuales industriales, especialmente cuando se trata de bajas concentraciones. Las concentraciones bajas son particularmente difíciles de manejar por métodos más convencionales, sin embargo las regulaciones ambientales requieren que sean eliminadas.

Pb(II)

De acuerdo con los resultados experimentales que muestran retenciones bastante altas de Pb (II), la membrana de nanofiltración AFC80 puede utilizarse para eliminar Pb (II) de aguas residuales industriales, con un bajo número de pasos en cascada NF cuando se trata de bajas concentraciones. Como se ha mencionado anteriormente, las bajas concentraciones son particularmente difíciles de tratar con métodos que más convencionales. De acuerdo con nuestros resultados, se obtienen mayores rechazos para las altas presiones aplicadas y velocidades de recirculación y para temperaturas más bajas.

.....000000.....

CAPITULO IX-IV: MODELADO

AGUA POTABLE y METALES CONTAMINANTES: Cr(VI) y Pb(II)

(a) Agua Potable para la industria farmacéutica

A partir de la información que suministra el diseño factorial, se obtuvieron las ecuaciones prácticas de trabajo que permiten simular con precisión, el flujo de permeado (Jp) y el rechazo (R,%) para el agua potable destinada a la obtención de agua de calidad farmacéutica con las membranas ensayadas.

Las ecuaciones encontradas son de un gran valor práctico, ya que al ser obtenidas a partir de módulos comerciales industriales, facilitaran en el futuro el cambio de escala.

Se obtuvieron las ecuaciones de diseño para las tres membranas:

AFC80, AFC40 Y AFC30.

BIBLIOGRAFIA

- «BOE» núm. 287, de 30 de noviembre de 2007, páginas 49436 a 49458 (23 págs.), Ref: BOE-A-2007-20623). http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2007-20623
- AchaWater, 2016. Water Purifier Guide. <http://www.achawater.com/membrane-water-purification.html>
- ACS, 2015. Tecnología de membranas. <http://www.acsmedioambiente.com/membranas.html>.
- Adamson, A.W.1982. "Physical Chemistry of Surfaces",J. Wiley & Sons, Nueva York, EE.UU.
- Ahmed, F.N., 2013. Modified Spiegler-Kedem Model to Predict the Rejection and
- Alexandratos, N. and Bruinsma, J. 2012. *World agriculture towards 2030/2050: The 2012 revision*. ESA Working Paper No. 12-03. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Algeo Tyler, 2014. New Opportunities in Ultrapure Water Technologies for the Semi-Conductor Industry. BlueTech Research.
- A. Aliane, N. Bounatiro, A.T. Cherif, and D.E. Akretche. Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand. *Water Res.*, 35 (2001) 2320)
- Alkhatim HS, Alcaina MI, Soriano E, Iborra MI, Lora J, Arnal J.. *Desalination* 119 (1998) 177-184.
- Allianz Risk Pulse (November 2015). The megacity state: The world's biggest cities haping our future. https://www.allianz.com/v_1448643898000/media/press/document/Allianz_Risk_Pulse_Megacities_20151130-EN.pdf
- Allinger, N, Cava,M.P., de Jongh, D.C., Johnson, C.R., Lebel, N.A, Stevens, C.L.. *Química Orgánica.*, 1976. Ed. Reverte. Barcelona. ISBN: 84-291-7025-1.
- Al-Shammiri, M. , Al-Saffar, A. , Bohamad , S. and Ahmed, M., 2005. Waste water quality and reuse in irrigation in Kuwait using microfiltration technology in treatment. *Desalination, Volume 185, Issues 1-3, 1, Pages 213-225*.
- Antonio Hernández-Cardoso, 2011. USP: Water for Pharmaceutical Purposes. NCSLI – Metrological Traceability in Pure Water Testing.
- APHA, AWWA,WEF., 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, vol. 1, 21th ed., American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. Washington, D.C.
- Aquarius Technology Pty. Ltd (2002). Aquarius Technical Bulletin n ° 8 (AT_TB 008, Rev 3). Electrolytic Conductivity Measurement : Theory & Application. March 2002.
- AQUASTAT - FAO's (2003) Information system on water and agriculture.
- AQUASTAT (2016). *Municipal Wastewater*. AQUASTAT database. Rome, Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO). www.fao.org/nr/water/aquastat/wastewater/index.stm
- M.K. Aroua, F.M. Zuki, and N.M. Sulaiman. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 752).
- Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, N. Jaya, D. Mohan, and M. Raajenthiren. Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. *J. Hazard. Mater.*, 139 (2007) 44.
- ASTM, 2007. Designation: D 5127 – 07. Standard Guide for Ultra-Pure Water Used in the Electronics and Semiconductor Industries. <https://www.astm.org/>
- Rabindra Bade, Seung Hwan Lee, Sungsik Jo, Hong-Shin Lee, Sung-eok Lee. *Desalination, Volume 229, Issues 1-3, 15 September 2008, Pages 264-278*.
- Baker R. W., 2004. *Membrane Technology and Applications*. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0470-85445-6
- Bandini S and Vezzani D., *Chem. Enginee. Sci.* 58 (2003) 3303 – 3326.

- Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* (2011) 4, 361–377.
- Barceló, D. & Petrovic, M. 2007. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment. *Anal Bioanal Chem*, 387, 1.
- Bartlett M, Bird MR, Howel JA I. *J. Membr. Sci.* (105) (1995) 147-157.
- Basmadjian, D., 2004. Mass Transfer. Principles and Applications. CRC Press, Boca Raton.
- Bason and Freger, 2010], Sarit Bason, Viatcheslav Freger. *J. Membr. Sci.*, Volume 360, Issues 1–2, 15 September 2010, Pages 389-396.
- Bason et al. 2009] ,[S. Bason, O. Kedem, V. Freger. *J. Membr. Sci.*, Volume 326, Issue 1, 5 January 2009, Pages 197-204.
- Bates, N. R., 2007: Interannual variability of the oceanic CO₂ sink in the subtropical gyre of the North Atlantic Ocean over the last 2 decades. *J. Geophys. Res. Oceans*, 112, C09013.
- Bellona C, Drewes J. (2005). The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *Journal of Membrane Science* 249 (1-2), 227-234.
- Bellona Ch, Drewes JE, Xu P, Amy G, *Water Res.* 38 (2004) 2795-2809.
- Christopher Bellona, Melissa Marts, Jörg E. Drewes. *Separation and Purification Technology*, Volume 74, Issue 1, 30 July 2010, Pages 44-54.
- Bennett Anthony, 2004. Advances in high purity water filtration technologies. *Filtration+Separation*, Vol. 41, pp. 28-30.
- Bennett, A. (2009). Water processes and production: high purity and ultra-high purity water, *Filtr. Separat.* 46 (2009) 24–27.
- Bennett, A. 2007. High purity water :Advances in ion exchange technology *Filtration+Separation*, 44(6), pp 20–23..
- Bequet S. , T. Abenoza, P. Aptel, J.-M. Espenan, J.-C. Remigy, A. Ricard.,2000. New composite membrane for water softening *Desalination* Volume 131, Issues 1–3, 299–305.
- Bhave, R.R. 1991, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA.
- Binnig G., Quate C. F. y Gerber C.,1986. *Phys. Rev. Lett.*,56, p. 930.
- Bartlett M, Bird MR, Howel JA I. *J. Membr. Sci.* (105) (1995) 147-157.
- Blackford David (2012) ITRS, SEMI and ASTM Guidelines for Semiconductor Ultrapure Water
- Bluspr, 2016. A novel, combination Reverse Osmosis-EDI water purification system for the pharmaceutical industry. *Pharmaceutical USP Water Systems*.
- Bodycomb Jeffrey, 2016. Introduction to Zeta Potential Analysis. Horiba Scientific. www.horiba.com/us/particle
- Bodzek M. and Dudziak M., 2006. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, Volume 198, Issues 1-3, Pages 24-32.
- BOE. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. «BOE» núm. 18, de 21 de enero de 2015 Referencia: BOE-A-2015-467.
- Bongers., 2013. Demonstration of purification of a pharmaceutical intermediate via organic solvent nanofiltration in the presence of acid, *Sep. Purif. Technol.* 115, 158–162.
- Alka G. Boricha, Z.V.P. Murthy. *Separation and Purification Technology*, Volume 65, Issue 3, 12 March 2009, Pages 282-289.
- Bowen WR and Mukhtar H., *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 263-274.
- Bowen, W.R., Calvo, J.I., Hernández,A., *J. Membr. Sci* 153 (1995), 153.
- W. Richard Bowen, Meirion G. Jones, Julian S. Welfoot, Haitham N.S. Yousef *Desalination*, Volume 129, Issue 2, 10 July 2000, Pages 147-162.
- Bowen W.R, Doneva T.A.,2000. Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion, *Desalination* 129, 163.
- Bowen WR, Cassey B, Jones P and Oatley DL , *J. Membr. Sci.*, 242(2004) 211-220

- Boyd, G. R., Reemtsma, H., Grimm, D. A., Mitra, S. 2003. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of The Total Environment*, 311, 135-149.
- Bradford De Long J. (24 May 1998). "Estimating World GDP, One Million B.C. – Present". Retrieved 5 February 2013.
- British Water (formerly British Effluent and Water Association). 1986. *Water Quality Classification BEWA: DS.02.86*.
- Brown Amber; Matlock. Marty D. "A Review of Water Scarcity Indices and Methodologies". *Sustainability Consortium (FOOD, BEVERAGE & AGRICULTURE)*. White Paper #106 | April 2011.
- Brun, J.P. 1988."Procédés de Séparation par Membranes", Masson et cie., París, Francia.
- Buda Mihaela, 2015. Reverse Osmosis in Ph. Eur. Monograph for Water for Injections: an Overview. EDQM Webinar, Council of Europe.
- Buonomenna M.G., L.C. Lopez, M. Davoli, P. Favia, R. d' Agostino, E. Drioli., 2009. Polymeric membranes modified via plasma for nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds, *Microporous Mesoporous Mater.* 120,147–153.
- Burton, Mark L.; Hicks, Michael J. (septiembre de 2005). «Hurricane Katrina: Preliminary Estimates of Commercial and Public Sector Damages» (en inglés). *Universidad Marshall*: Center for Business and Economic Research. y es considerado como el mas costoso de los registrados en América (NOAA, 2011). http://web.archive.org/web/20080624185025/assets.opencrs.com/rpts/RL33117_20051_018.pdf; https://es.wikipedia.org/wiki/Hurac%C3%A1n_Katrina;
- Butler, J.N., 1967. *Ionic Equilibrium*. Addison-Wesley, New York, NY.
- Cadotte J., Forester R., Kim M., Tetersen R. and Stocker T. *Desalination* 70(1-3) (1988) 77-88.
- Caldeira K and Wickett ME 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425, 365.
- Calmon, C.; Mindler, A.B., 1980. Preparation of ultrapure water, in: K.S. Spiegler, A.D.K. Laird (Eds.), *Principles of Desalination, Part B*, second ed., Academic Press, New York, NY, pp. 561-625.
- Calvo I., A. Hernández, P. Prádanos, F. Tejerina . 1996. Charge Adsorption and Zeta Potential in Cyclopore Membranes. *J. Colloid and Interface Science*, 181 (397): 399 – 412.
- Pablo Cañizares, Ángel Pérez, Javier Llanos, Guiomar Rubio. *Desalination, Volume 223, Issues 1-3, 1 March 2008, Pages 229-237*.
- Castellan, G.W. 1987. *Fisicoquímica*. 2ª Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. Mexico.
- Castro, A. ,2016. Pharmaceutical water systems.
- CEDEX: http://www.cedex.es/CEDEX/lang_castellano/;
- Chakraborty, Dasgupta, Farooq, Sikder, Drioli, and Curcio, Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 456 (2014) 139.
- Chen (Shiao-Shing Chen, Bao-Chrung Hsu, Chun-Han Ko, Pei-Chi Chuang. *Desalination, Volume 229, Issues 1-3, 15 September 2008, Pages 147-155*.
- Cheng (S. S. Chen, B. C. Hsu, C. H. Ko, P. C. Chuang, 2008. "Recovery of chromate from spent plating solutions by two-stage nanofiltration processes," *Desalination*, vol. 229, no.1-3, pp. 147-155.
- Cheryan, M., (1986). "**Ultrafiltration Handbook**", Technomics, Lancaster, EE.UU.
- Childress A.E., Elimelech M., 1996. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 119 , 253-268.
- Childress A.E., M. Elimelech, 2000. Relating Nanofiltration Membrane Performance to Membrane Charge (Electrokinetic) Characteristics, *Environmental Science and Technology*, 34, 3710-3716.
- Cirefice Gwenael, 2016 .The European Pharmacopoeia. Part 3. https://www.edqm.eu/sites/default/files/1710_1505_gc_presentation_chp_meeting.pdf
- Citado: Sharma, Ranjan..Membrane Filtration. www.OzScientific.com

- Clayden Jonathan, Greeves Nick, and Warren Stuart, 2012. *Organic Chemistry*. Second Edition. Oxford University Press. New York. ISBN: 9780199270293
- Coates David, Richard Connor, Liza Leclerc, Walter Rast, Kristin Schumann and Michael Webber (2012). Chapter 2: Water demand: What drives consumption?; in: WWAP (World Water Assessment Programme). 2012. *The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water Under Uncertainty and Risk*. Paris, UNESCO.
- Cohen, P., 1989. *The ASME handbook on water technology for thermal power systems*. ASME (American Society of Mechanical Engineers). New York, NY (USA)
- Collentro, W.V. , 2003. Hot water sanitization of RO and double-pass RO/EDI systems, in: Executive Forum, Ultrapure Water Expo 2003, Philadelphia, PA, April 2003.
- Collentro, W.V., 2011. *Pharmaceutical Water System Design, Operation, and Validation*, Informa Healthcare, New York, NY.
- Comerton A.M., Andrews R.C., Bagley D.M. and Yang P., 2007. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. *Journal of Membrane Science*, 303, 267- 277.
- Alison E. Contreras, Albert Kim, Qilin Li. *J. Membr. Sci., Volume*
- Cristian Covarrubias, Rafael García, Renán Arriagada, Jorge Yáñez, Harikrishnan Ramanan, Zhiping Lai, Michael Tsapatsis. *Journal of Membrane Science, Volume 312, Issues 1-2, 1 April 2008, Pages 163-173.*
- Critical Process Filtration, Inc.(2016). *Filtration in Pharmaceutical Water Systems*
- criticalprocess.com • sales@criticalprocess.com
- Cumming, Oliver (2008). Tackling the silent killer: The case for sanitation. Report WaterAid. (2008). www.wateraid.org/~media/Publications/case-for-sanitation.pdf
- Cuperus, F.P., (1990). "Characterization of Ultrafiltration Membranes", Editor: F.P.. Cuperus, Veenendaal, Holanda.
- Dabbah, R. (2006) . USP pharmaceutical waters, Part 1 bulk waters, *Bio Process International* (2006) 50–55.
- Das Rasel, Sharifah Bee Abd Hamid , Md. Eaqub Ali , Ahmad Fauzi Ismail,, M.S.M. Annuar , Seeram Ramakrishna, 2014. Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Desalination* 354, 160–179.
- Daughton, 2004 . Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24, 711-732.
- Daughton, C.G. and Ternes, 1999 . Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Agents of subtle changes? . *Environ. Health Perspect.* , 107, 907–938.
- Daughton, C.G.; Jones-Lepp, T.L. (eds.) *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues, Symposium Series 791*; American Chemical Society: Washington, D.C., 2001.
- David B. N. Lee and Martin Roberts *Clinical and Experimental Nephrology, 2008 2008, Volume 12, Number 3, Pages 171-180.*
- Day Jones (2016). Trends in Semiconductor Industry Patent Prosecution and Litigation .
- Demographia,(DWUA), 2016. World Urban Areas (*Built Up Urban Areas or World Agglomerations*). 12th Annual Edition: April 2016. <http://www.demographia.com/db-worldua.pdf>;
- Descheemaeker Katrien, Stuart W. Bunting, Prem Bindraban, Catherine Muthuri, David Molden, Malcolm Beveridge, Martin van Brakel, Mario Herrero, Floriane Clement, Eline Boelee, Devra I. Jarvis (2013) *Increasing Water Productivity in Agriculture* in book: *Managing water and agroecosystems for food security*, Edition: *Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture Series 10*, Chapter: 8, Publisher: CAB International, Wallingford, UK; International Water Management Institute (IWMI), Colombo, Sri Lanka; United Nations Environment Program (UNEP), Nairobi, Editors: Eline Boelee, pp.104-123.
- Dey Avijit and Thomas Gareth, 2003. *Electronics Grade Water Preparation* 1st Edition
- Dey, V , 2008. Ultrapure water by membranes, in: N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W. Ho, T. Matsuura (Eds.), *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ, pp. 371–405.
- Diná Afonso M., G. Hagemeyer, R. Gimbel. 2001. Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions. *Separation and Purification Technology*, 22-23: 529 – 541.

- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre, por la que se establece el marco comunitario de actuación en el ámbito de la política del agua (DO L 327 de 22-12-2000). Modificada por Decisión nº 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de noviembre de 2001 (DO L 331 de 15-12-2001).
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. **32000L0060**.
- Directive 2000/60/EC Water Framework Directive (WFD). Framework for Community action in the field of water policy, European-Parliament, 2000.
- Doney, S. C., V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas, 2009: Ocean Acidification: The other CO₂ problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, **1**, 169–192. (Rhein, M., IPCC 2013- pag 298
- Dooley R. B. and Petrova T. (2013). IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam). Technical Guidance Document: Steam Purity for Turbine Operation. Document: IAPWS TGD5-13
- Dore, J. E., R. Lukas, D. W. Sadler, M. J. Church, and D. M. Karl, 2009: Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **106**, 12235–12240.
- Doucoure A., 2011. Overview of Concepts, Practices & Applications in Liquid Filtration, Tutorial, FILTRATION2011, Chicago, IL, USA.
- Dow Water Solutions, 2012. Filmtec™. Reverse osmosis membranes. Technical Manual. Form No. 609-00071-0109
- DOW™, 2016. Electrodeionization Modules. Model EDI-310. <http://www.dowwaterandprocess.com>.
- DTTL (Deloitte Global), 2016. Global life sciences Outlook. www.deloitte.com/about.
- DTTL-LSHC, 2015, (Deloitte Touche Tohmatsu Limited's-Life Sciences and Health Care). Industry Group analysis of Industry Report : Global Biotechnology, IBIS World. www.deloitte.com/about.
- EDQM (Pharmeuropa), 2015. Reverse osmosis in Ph. Eur. monograph *Water for injections* (0169). http://pharmeuropa.edqm.eu/home/menupage/English/Useful%20Information/reverseosmosis_e.pdf
- EDQM (Pharmeuropa), 2015. Reverse osmosis in Ph. Eur. monograph *Water for injections* (0169).
- EFPIA (European Federation of Pharmaceutical Industries and Associations), 2016. The Pharmaceutical Industry in Figures. Key Data 2016. <http://www.efpia.eu/>.
- EIA (US Energy Information Administration). 2010. *International Energy Outlook 2010: Highlights*. Washington DC, Office of Integrated Analysis and Forecasting, EIA, US Department of Energy. <http://www.eia.gov/oiaf/archive/ieo10/highlights.html>.
- Elimelech M., W.H. Chen, J.J. Waypa, 1994. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer, *Desalination*, **95**, 269-286.
- EMA (European Medicines Agency), 2017. Concept paper on the need for revision of note for guidance on quality of water for pharmaceutical use (H+V). EMA/CHMP/CVMP/QWP/BWP/428135/2016.
- EMEA, 2002. (European Agency for the Evaluation of Medicinal Products). Note for Guidance on Quality of Water for Pharmaceutical Use, (EMEA), 7 Westferry Circus, Canary Wharf, London, E14 4HB, UK
- EMEA, 2002. Note for guidance on quality of water for pharmaceutical use” (CPMP/QWP/158/01 and EMEA/CVMP/115/01).
- EMEA, 2016. European Pharmacopoeia Commission adopts revised monograph on Water for Injections allowing production by non-distillation technologies. https://www.edqm.eu/sites/default/files/press_release_water_for_injections_march_2016_0.pdf
- EP (European Pharmacopoeia), 2012. 6th Edition. <https://www.edqm.eu/en/edqm-databases-10.html>.

- EP (European Pharmacopeia), 2012. 6th Edition. <https://www.edqm.eu/en/edqm-databases-10.html>
 - EP, 2017. European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) 9th Edition. <https://www.edqm.eu/en/european-pharmacopoeia-9th-edition>
 - EP. European Pharmacopoeia, 2016. 8 th-Edition (EDQM.226. avenue de Colmar BP 907, F-67029 Strasbourg, France).
 - EPRI (Electric Power Research Institute). 2002. *Water and Sustainability (Volume 4): U.S. Electricity Consumption for Water Supply and Treatment – The Next Half Century*. Palo Alto, Calif., EPRI.
 - Aurélie Escoda, Sébastien Déon, Patrick Fievet, *J. Membr. Sci. Volume 378, Issues 1–2, 15 August 2011, Pages 214-223*.
- Fane AG, Awang AR, Bolko M. *Water Sci. Technol.* 25 (1992) 5.
- EU-CCEG (Climate Change Expert Group), 2008. *The 2°C Target. Background on Impacts, Emission Pathways, Mitigation Options and Costs*. July, 2008.
 - Falkenmark, Malin.(1989). "The massive water scarcity threatening Africa-why isn't it being addressed." *Ambio* 18, no. 2 (1989): 112-118.
 - Fang W., L. Shi, R. Wang.,2013. Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening *Journal of Membrane Science* 430, 129–139.
 - FAO (2010). "Climate-Smart" Agriculture: Policies, Practices and Financing for Food Security, Adaptation and Mitigation. 2010. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
 - FAO (AQUASTAT)- IWMI 2014.Global water information system. <http://www.fao.org/nr/aquastat>;
 - FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) 2011. *The State of the World's Land and Water Resources for Food and Agriculture: Managing systems at risk*. London/Rome, Earthscan/FAO .<http://www.fao.org/docrep/017/i1688e/i1688e.pdf>.
 - FAO 1999. Historical Consumption and Future Demand for Fish and Fishery Products: Exploratory calculations for the Years 2015/2030. Fisheries Circular No. 946.
 - FAO 2008 *The State of the World Fisheries and Aquaculture*. FAO Fisheries and Aquaculture Department, FAO, Rome.
 - FAO AQUASTAT (2014). Prepared by AQUASTAT, FAO's global water information system, 2014.
 - Farré, M. L., Pérez, S., Kantiani, L. ; Barceló, D. 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 27, 991-1007.
 - FDA, 2006. Guidance for Industry Quality Systems Approach to Pharmaceutical CGMP Regulations.<https://www.fda.gov/downloads/Drugs/Guidances/UCM070337.pdf>.
 - Feely, R. A., S. C. Doney, and S. R. Cooley, 2009: Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography*, 22, 36–47.
 - Feely, R.A., C.L. Sabine, R.H. Byrne, F.J. Millero, A.G. Dickson, R. Wanninkhof, A. Murata, L.A. Miller, and D. Greeley, 2012: Decadal changes in the aragonite and calcite saturation state of the Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(3), GB3001, doi:10.1029/2011GB004157.
 - Feely, RA et al. 2009 Ocean acidification: Present conditions and future changes in a high-CO₂ world. *Oceanography*, 22(4), 36–47. http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/fsn/docs/HLPE/Environmental_Consequences_of_Ocean_Acidification.pdf;
 - A. Figoli, A. Cassano, A. Criscuoli, M.S.I. Mozumder, M.T. Uddin, M.A. Islam, et al, 2010. Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Res.*, 44 ,97).
 - FILMTEC™Membranes (DOW), 2015. Basics of RO and NF: Principle of Reverse Omosis and Nanofiltration Tech Manual Excerpt . Form No. 609-02003-1004.<http://www.filmtec.com>
 - Flux of Nanofiltration Processes at High NaCl Concentrations. Civil Engineering.
 - Foley, J. A., R. DeFries, G. P. Asner, C. Barford, G. Bonan, S. R. Carpenter, F. S. Chapin, M. T. Coe, G. C. Daily, H. K. Gibbs, J. H. Helkowski, T. Holloway, E. A.

- Howard, C. J. Kucharik, C. Monfreda, J. A. Patz, I. C. Prentice, N. Ramankutty, and P. K. Snyder. 2005. "Global Consequences of Land Use." *Science* 309: 570–574.
- Foster S. S. D. and Chilton P. J. (2003). "Groundwater – the processes and global significance of aquifer degradation", Royal Society of London, citado en : WBCSD (World Business Council for Sustainable Development) (2006). Facts and trends water.
 - Fraiture, Charlotte; Giordano, Mark; Liao, Yongsong. 2008. Biofuels and implications for agricultural water use: blue impacts of green energy. *Water Policy*, 10(Suppl.1):67-81. doi: <http://dx.doi.org/10.2166/wp.2008.054>
 - I. Frenzel, D.F. Stamatialis, and M. Wessling, Water recycling from mixed chromic acid waste effluents by membrane technology, *Separation and Purification Technology*, 49 (2006) 76
 - Fundación AQUAE (2017). Día Mundial del Agua 2017: Su lema "Aguas residuales, ¿por qué desperdiciar agua?". <http://www.fundacionaquae.org>;
 - Ganzi, G.C. (1988). Electrodeionization for high purity water production, AIChE Symposium Series
 - Jie Gao, Shi-Peng Sun, Wen-Ping Zhu ,Tai-Shung Chung Polyethyleneimine (PEI) cross-linked P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for Pb²⁺ removal. *Journal of Membrane Science* 452 (2014) 300–310)
 - GASP (Global Asset Protection Services) (2015). *GAPS Guidelines 17.1.1: SEMICONDUCTOR MANUFACTURING*. Disponible en : <http://xlcattlin.com/insurance/insurance-coverage/property-risk-engineering/gaps-guidelines#>
 - GASP (Global Asset Protection Services) (2016). *GAPS Guidelines 17.1.1.B: CHEMICALS USED IN CHIP FABRICATION*. Disponible en : <http://xlcattlin.com/insurance/insurance-coverage/property-risk-engineering/gaps-guidelines#>
 - Gassert Francis, Matt Luck, Matt Landis, Paul Reig, and ¿Tien Shiao, WRI (2015) (World Resources Institute)"AQUEDUCT GLOBAL MAPS 2.1: CONSTRUCTING DECISION-RELEVANT GLOBAL WATER RISK INDICATORS";
 - Gasson, C. (2014). Global water intelligence publisher's note, *Ultrapure Water* 31 (3), 4.
 - GE (General Electric-Power & Water), 2016. High Efficiency Reverse Osmosis (HERO)
 - GE. 2016.Outsourcing Ultrapure Water for Electronics Wafer Production Offers Manufacturer a Practical Solution, <https://www.gewater.com/>;
 - Gherasim C.V., J. Cuhorka, P. Mikulasek, 2013. Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: experimental results and modelling, *J. Membr. Sci.* 436, 132–144.
 - Gherasim Cristina-Veronica I. Gherasim, Gelu Bourceanu, Romeo-Iulian Olariu, Cecilia Arsene, Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer, *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 312–320).
 - Ghizellaouia S. , S. Tahab, G. Dorangeb, A. Chibania, J. Gabonb., 2005. Softening of Hamma drinking water by nanofiltration and by lime in the presence of heavy metals. *Desalination* Volume 171, Issue 2,133–138.
 - Ghizellaouia S., A. Chibania, S. Ghizellaoui., 2005. Use of nanofiltration for partial softening of very hard water. *Desalination* Volume 179, Issues 1–3, 10 July 2005, Pages 315–322
 - A. Gholami a, A.R. Moghadassi, S.M. Hosseini a, S. Shabani , F. Gholami Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1517–1522
 - Ghosh G., P.K. Bhattacharya, Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration, *Chem.Eng.J.*, 119 (2006) 45)
 - Gijsbertsen-Abrahamse, A.J., Schmidt, W., Chorus I. and Heijman S.G.J.,2006. Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration.*Journal of Membrane Science*, Volume 276, Issues 1-2, Pages 252-259.
 - Gleick, Peter H. "Basic Water Requirements for Human Activities: Meeting Basic Needs." *Water International* (IWRA) 21 (1996): 83-92.

- Goh P.S., Ismail A.F., Ng B.C., 2013. Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles *Desalination* 308, 2–14.
- Goldman Sachs (GS) (2013). Water: Emerging Risks & Opportunities.
- Gómez Saavedra, Víctor Ignacio, Patricia Soledad Carreño González , Marcela Eugenia Escobar Peña , Andrea Daniela Irrazabal Verdugo , Cecilia del Carmén Rubio Lagos , Caroline Ruth Weinstein Oppenheimer, 2016. History, present and projections of the Pharmacopoeia. *An Real Acad Farm Vol. 82, Nº 3, pp. 283-296.*
- González-Dávila, M., J. M. Santana-Casiano, M. J. Rueda, and O. Llinas, 2010: The water column distribution of carbonate system variables at the ESTOC site from 1995 to 2004. *Biogeosciences*, 7, 3067–3081. (Rhein, M., IPCC 2013- pag 294).
- Gruber, N., C. Hauri, Z. Lachkar, D. Loher, T.L. Frolicher, and G.K. Plattner, 2012: Rapid progression of ocean acidification in the California Current System. *Science*, **337(6091)**, 220-223.
- Gsell, G., 2004. Water systems utilizing multiple-effect and vapor compression technologies compared. *Pharm Engineering (March/April)*48.
- GWI (Global Water Intelligence),2016. Research. Industrial. Microelectrónica.
- GWI (Global waterintel.com) (2015). Microelectronic.
- GWI (Global waterintel.com) (2016). Text of 'Microelectronics' Available from: <https://www.globalwaterintel.com/research/industrial/microelectronics;>
- GWI (Global waterintel.com),2015. Microelectronic.
- GWI Global Water Intelligence (2013). Global water market, 2014: meeting the world's water and wastewater need until 2018.
- GWP-OECD (Global Water Partnership), 2015. The Global Dialogue will result in a milestone report on 'Water Security and Sustainable Growth' to be presented at the World Water Forum in South Korea in 2015.
- L. Gzara, M. Dhahbi Removal of chromate anions by micellar-enhanced ultrafiltration using cationic surfactants /*Desalination* 137 (2001) 241-250)
- Hafiane A., Lemordant D., Dhahbi M., 2000. Removal of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination Volume 130, Issue 3, Pages 305–312*
- Hafiane, A., Lemordant, D., Dhahbi, M., 2000. Removal of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination* 130, 305-312
- Haliant-Technologies, 2017. Double-Pass Reverse Osmosis Systems.
- Hallegatte, S., C. Green, R.J. Nicholls, and J. Corfee-Morlot, 2013: Future flood losses in major coastal cities. *Nature Climate Change*, 3, 802-806.
- Harfst, W. , 2011. Polishing reverse osmosis permeate, *Ultrapure Water Journal (28)*.18–21..
- Hamed H.S. and Owen B.B., 1958. *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 3^a ed. Reinhold Publishing Corp., New York
- Harp G , Cho SJ , Lester E , Rose D , Sabanyagam C , Ross SF .,2015. Microscopic Characterization of *Brevundimonas diminuta* in the Hydrated State. *PDA J Pharm Sci Technol*. MayJun;69(3):355-365. doi: 10.5731/pdajpst.2015.01045.
- Heilig, Gerhard K. (2015).UN World Population Prospects, the 2015 Revision.
- Hermans Sanne; Hanne Mariën ;Cedric Van Goethem; Ivo FJ Vankelecom, 2015. Recent developments in thin film (nano)composite membranes for solvent resistant nanofiltration. *Current Opinion in Chemical Engineering Volume 8, Pages 45-54.* <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.01.009>
- Hernández A., Calvo J.I., Prádanos P. and Palacio L. 1999, A multidisciplinary Approach Towards Pore size Distributions of microporous and mesoporous membranes in *Surface Chemistry and electrochemistry of membranes*. T.S. Sorensen (Ed.) Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- Hernández A., Calvo J.I., Prádanos P., Palacio L., Rodríguez M.L., Saja J.A. de, 1997. Surface structure of microporous membranes by computerized SEM image analysis applied to anopore filters, *J. Membr. Sci.* 137, 89.
- Hernández A., Prádanos P., Calvo J.I. and Palacio L. 2001, *Metal oxide membranes in Oxide surfaces*. J.A. Wingrave (Ed.) Marcel Dekker, Inc., NewYork, USA.
- Hernández Blanco, Marcello (2009). La resiliencia de los ecosistemas, clave del desarrollo sostenible. *Éxito Empresarial (CEGESTI)*, 99; 1-3.

- Hernández, A., Calvo, J.I., Prádanos, P. y Palacio, L., (1999). "A **Multidisciplinary Approach towards Pore Size Distributions of Microporous and Mesoporous Membranes**", Smith-sPrensen, T. (ed.), Marcel Dekker inc., Nueva York, EE.UU.
- Hernández,A., Prádanos,P., Calvo,J.I. and Palacio,L. "Metal Oxide Membranes" en "Oxide Surfaces" Editado por J.A. Wingrave, Ed. Marcel Dekker, 2001.
- Hernández-Cardoso, A. (2011). USP: Water for Pharmaceutical Purposes. NCSLI – Metrological Traceability in Pure Water Testing. [NCSLI 2011 Conference Proceedings - NCSL International](#).
- Hernández-Cardoso, A. (2011). USP: Water for Pharmaceutical Purposes. NCSLI – Metrological Traceability in Pure Water Testing. [NCSLI 2011 Conference Proceedings - NCSL International](#)
- Hernandez-Cardoso, Antonio, 2011. USP: Water for Pharmaceutical Purposes. NCSLI – Metrological Traceability in Pure Water Testing.
- Hetzer Kajetan.(2007). "Cash flows where water does. Getting Wall Street Wound up about Water". UNEP FI Issue 7, October 2007, pg.4-6.(www.unep.org).
- **Highland Fluid Technology,2016. <http://highlandfluid.com/cross-flow-filtration>,**
- Hodkinson, Hugh (2016).Design of Purified Water and Water For Injection Systems.Chemical & Process Division.
- Hoegh-Guldberg, O., R. Cai, E.S. Poloczanska, P.G. Brewer, S. Sundby, K. Hilmi, V.J. Fabry, and S. Jung, 2014: Chapter 30. The Ocean. In: *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part B: Regional Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Barros, V.R., C.B. Field, D.J. Dokken, M.D. Mastrandrea, K.J. Mach, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, and L.L. White (eds.)].Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 1655-1731.
- Hoekstra, A.Y., Chapagain, A.K., Aldaya, M.M. and Mekonnen, M.M. (2011) The water footprint assessment manual: Setting the global standard, Earthscan, London, UK.
- Hoekstra, A.Y.; Hung, P.Q. *Virtual Water Trade: A Quantification of Virtual Water Flows between Nations in Relation to International Crop Trade*; Value of Water Research Report Series No. 11; UNESCO-IHE Institute for Water Education: Delft, The Netherlands, 2002.
- Hoogeveen Jippe (2015) *Food and agricultures in: WWAP (United Nations World Water Assessment Programme) 2015. The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*. Paris, UNESCO.
- van der Horst HC, Timmer JMK, Robbertsen, Leenders J.. *Journal of Membrane Science* (104) (1995) 205-218.
- Hou J., Dong G., Ye Y., Chen V.,2014. Enzymatic degradation of bisphenol-A with immobilized laccase on TiO2 sol-gel coated PVDF membrane, *J. Membr. Sci.* 469,19–30.
- Hu Jiayuan, Chen Yujie, Zhu Liwei , Qian Zhouhai , Chen Xueming, 2016 .Production of high purity water using membrane-free electrodeionization with improved resin layer structure. *Separation and Purification Technology* 164 (2016) 89–96.
- Hu Jiayuan, Chen Yujie, Zhu Liwei, Qian Zhouhai, Chen Xueming, 2016 .Production of high purity water using membrane-free electrodeionization with improved resin layer structure. *Separation and Purification Technology* (164), 89–96
- Hu Jinlian, Meng Harper, Li Guoqiang and Ibekwe Samuel I, 2012. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Mater. Struct.* 21 (2012) 053001(23pp).
- Hu, J.Y. ; Fang, Z.X. ; Jiang, X.P.; Chen, X.M., 2015. Membrane-free electrodeionization using strong-type resins for high purity water production, *Sep. Purif. Technol.* 144, 90–96.
- Huisman I.H., P. Prádanos, J. I. Calvo, A. Hernández. 2000. Electroviscous effects, streaming potential, and zeta potential in polycarbonate track-etched membranes. *J. Membr. Sci.*, 178: 79–92.
- Huisman, I.H.; P. Prádanos, A. Hernández. 2000. Electrokinetic characterisation of ultrafiltration membranes by streaming potential,electroviscous effect, and salt retention. *J. Membr. Sci.*, 178: 55–64.

- Hunter, J., 2012: A simple technique for estimating an allowance for uncertain sealevel rise. *Climatic Change*, 113(2), 239-252.
- Hunter, R.J., 1981. *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London.
- Hwang S T and Kammermeyer K, 1975. *Membranes m Separations*, Wiley, New York, NY.
- IC Insig (2014). S. Korean and Taiwanese Companies Control 56% of Global 300mm Fab Capacity Vast majority
- IC Insights (2015), Global Wafer Capacity 2016-2020, <http://www.icinsights.com/services/global-wafer-capacity/report-contents/>.
- IDRAFLOT, 2016. The DAF technology. <http://idraflot.com/the-daf-technology/>
- IEA (International Energy Agency) (2016). *World Energy Outlook 2016 | Global Energy Trends*. Chapter 1: Introduction and scope. OECD/IEA, Paris.
- IEA (International Energy Agency) 2013. *World Energy Outlook 2013 . Global Energy Trends*.<https://www.iea.org/newsroom/news/2013/november/world-energy-outlook-2013.html>
- IHS Technology (2016), "Global Semiconductor Market Slumps in 2015, IHS Says," <https://technology.ihs.com/576301/global-semiconductor-market-slumps-in-2015-ihs-says>.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2011. *IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation (SRREN)*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, IPCC.
- IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- ISBN-13: 978-0927188104 ; ISBN-10: 0927188104
- H. Ivnitsky, I. Katz, D. Minz, E. Shimoni, Y. Chen, J. Tarchitzky, R. Semiat, C.G. Dosoretz. *Desalination, Volume 185, Issues 1–3, 1 November 2005, Pages 255-268*.
- IWMI (International Water Management Institute) 2006. (SWI) Stockholm World Water Week. Water for food, water for life. Insights. from the Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture.
- IWMI (International Water Management Institute) 2007. *Water for Food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture*; Earthscan: London, UK, 2007.
- Jarraud, Michel (2013). *Water Security & the Global Water Agenda. A UN-Water Analytical Brief*. United Nations University, 2013(Institute for Water, Environment & Health (UNU-INWEH). ISBN 978-92-808-6038-2. www.inweh.unu.edu.
- Jirage, Kshama B., Martin Charles R. (1999). New developments in membrane based separations. *Trends in Biotechnology*. Volume 17, Issue 5, p197–200.
- JP, 2016. THE JAPANESE PHARMACOPOEIA. SEVENTEENTH EDITION (XVII th Ed). Official from April 1, 2016.<https://www.pmda.go.jp/files/000217650.pdf>
- Kamble S. B and K. V. Marathe Membrane Characteristics and Fouling Study in MEUF for the Removal of Chromate Anions from Aqueous Streams Separation, *Science and Technology*, 40: 3051–3070, 2005)
- Keefer, Mark; Pinto, Rebecca; Dennison, Cheri and Turlo, James, (2002). The Role of Metrology and Inspection in Semiconductor Processing. In : Seshan Krishna (edited) (2002). *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques / 2nd edition*. Noyes Publications / William Andrew Publishing. Norwich, New York.
- Keitel, Susanne, 2016. The 9th Edition of the Ph. Eur. & current hot topics. Japanese Pharmacopoeia 130 th Anniversary Symposium 15th September 2016 Toyko, Japan
- Keitel, Susanne, 2016. The 9th Edition of the Ph. Eur. & current hot topics. Japanese Pharmacopoeia 130 th Anniversary Symposium 15th September 2016 Toyko, Japan
- Kennedy, Christopher A, Iain Stewart, Angelo Facchini, Igor Cersosimo, Renata Mele, Bin Chen, Mariko Uda, Arun Kansal, Anthony Chiu, Kwi-gon Kim, Carolina Dubeux, Emilio Lebre La Rovere, Bruno Cunha, Stephanie Pincetl, James Keirstead, Sabine Barles, Semerdanta Pusaka, Juniati Gunawan, Michael

- [Adegbile](#), [Mehrdad Nazariha](#), [Shamsul Hoque](#), [Peter J. Marcotullio](#), [Florencia González Otharán](#), [Tarek Genena](#), [Nadine Ibrahim](#), [Rizwan Farooqui](#), [Gemma Cervantes](#), and [Ahmet Duran Sahin](#) (2015). Energy and material flows of megacities. *Proc Natl Acad Sci U S A*. (Sustainability Science) 2015 May 12; 112(19): 5985–5990. Published online 2015 Apr 27. PMID: PMC4434724. doi: [10.1073/pnas.1504315112](https://doi.org/10.1073/pnas.1504315112).
- Kenny, J.F., Barber, N.L., Hutson, S.S., Linsey, K.S., Lovelace, J.K., and Maupin, M.A., 2009, Estimated use of water in the United States in 2005: U.S. Geological Survey Circular 1344, 52 p.
 - Kenny, J.F., Barber, N.L., Hutson, S.S., Linsey, K.S., Lovelace, J.K., and Maupin, M.A., 2009, Estimated use of water in the United States in 2005: U.S. Geological Survey Circular 1344, 52 p
 - Kestin, J., Sokolov, M., Wakeham, W.A., 1978. Viscosity of liquid water in the range 8 °C to 150°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7, 941e948.
 - Eun-Sik Kim, Qingsong Yu, Baolin Deng .*Applied Surface Science*, Vol.257, Issue 23, 15 September 2011, Pages 9863-9871
 - Kim J.F., G. Szekely, I.B. Valtcheva, A.G. Livingston., 2014. Increasing the sustainability of membrane processes through cascade approach and solvent recovery pharmaceutical purification case study, ACS Symp. Ser. 16, 133–145.
 - Kim, K.J.; A.G.Fane, M. Nyström, A. Philajamaki, W.R.Bowen, H.Mukhtar. 1996. Evaluation of electroosmosis and streaming potential for measurement of electric charges of polymeric membranes. *J. Membr. Sci.* , 116: 149-159.
 - Kimura K, Amy G, Drewes JE, Heberer T, Kim TU and Watanabe Y, *J. Membr. Sci.* 227(2003) 113-121.
 - Kiso Y, Kon T, Kitao T and Nishimura K., *J. Membr. Sci.* 182 (2001) 205-214.
 - Koros W. J., Ma Y. H., and Shimidzu T. ,1996. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996. *Journal of Membrane Science* 120,149-159.]
 - Kukizaki. M., 2009. Relation between salt rejection and electrokinetic properties on Shirasu porous glass (SPG) membranes with nano-order uniform pores. *Separation and Purification Technology*, 69: 87-96
 - Kurniawan T.A. and Gilbert Y.S. C.Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals.Chemical Engineering Journal 118 (2006) 83–98.
 - J. Labanda, M.S. Khaidar, and J. Llorens, Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 249 (2009) 577.
 - Ladicicco et al. (1996) Ladicicco, N., Paduano, L., Vitagliano, V., 1996. Diffusion coefficients for the system potassium Chromate_Water at 25 _C. *J. Chem. Eng. Data* 41, 529e533
 - LAKSHMINARAYANAIAH N., 1984. Equations of membrane biophysics. Orlando usw.: Academie Press, Inc. (Harcourt Brace Jovanovich, Publ.). ISBN: 0-12-434260-4.
 - Laurie McNeill; Joan McLean, Marc Edwards and Jeffrey Parks. State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water. Water Research Foundation (WRF) (2012).
 - Lee S, Cho J and Elimelech M., *Desalination*160 (2004) 1-12.
 - Lee Hyunkyung, Yongxun Jin, Seungkwon Hong (2016). Recent transitions in ultrapure water (UPW) technology: Rising role of reverse osmosis (RO). *Desalination* 399 (2016) 185–197.
 - Lee Hyunkyung, Yongxun Jin, Seungkwon Hong, 2016. Recent transitions in ultrapure water (UPW) technology: Rising role of reverse osmosis (RO). *Desalination* (399),185–197.
 - Lee, Jae-Hun and Choi Jae-Hwan (2013). The production of ultrapure water by membrane capacitive deionization (MCDI) technology. *Journal of Membrane Science* 409– 410 (2012) 251– 256
 - Lee, Sungyun, Quyet, N., Lee, Eunkyung, Kim, Suhan, Lee, Sangyoup, Jung, Young D., Choi, Seok Ho, Cho Jaeweon, 2008. Efficient removals of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) and perchlorate using NF membrane filtrations. *Desalination*, Volume 221, Issues 1-3, Pages 234-237.
 - Lenntech, 2016. electrodeionization CEDI. <http://www.lenntech.com/product>
 - Levine, Bruno B., Madireddi, Kapal; Lazarova, Valentina; Stenstrom, Michael K., Suffet. Mel, 1999. Treatment of trace organic compounds by membrane

- processes: At the Lake Arrowhead water reuse pilot plant. *Water Science and echnology*, Volume 40, Issues 4-5,Pages 293-301.
- L. Li, S. Zhang, X. Zhang, *J. Membr. Sci.* 335 (2009) 133-139.
 - Libman, A.N.V. [Water conservation challenges facing the microelectronics industry, *Ultrapure Water Journal* 25 \(2008\) 36–48](#)
 - Libman, S. (2014). UPW quality and technology to support needs in advanced industries, *Ultrapure Water Journal* 31 (2014) 11–17.
 - Lin Y.L., P.C. Chiang, E.E. Chang. 2007. Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration. *J. Hazardous Materials*, 146: 20–29.
 - Linde Kristina, Ann-Soft Jonsson, [Nanofiltration of salt solutions and landfill lechate. *Desalination* 103 \(1995\) 223-232;](#)
 - van de Lisdonk CAC, van Paassen JAM and Schippers JC., *Desalination* 132 (2000) 101-108.
 - van de Lisdonk CAC, Rietman BM, Heijman SGJ Sterk GR and Schippers JC., *Desalination* 138 (2001) 259-270.
 - Liu (Feini Liu, Guoliang Zhang, Qin Meng, Hongzi Zhang . *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 16, Issue 3, June 2008, Pages 441-445.
 - Liu Xitong, Mengshu Wang, Shujuan Zhang*, Bingcai Pan, 2013. [Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review. *Journal of Environmental Sciences* , 25\(7\) 1263–1280](#)
 - Liua C., L. Shia, R. Wang.,2105. Crosslinked layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration hollow fiber membrane for low-pressure water softening with the presence of SO42– in feed water. *Journal of Membrane Science* Volume 486,169–176.doi:10.1016/j.memsci.2015.03.050.
 - Loeb S_ and Sourirajan S., 1963. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in *Saline Water Conversion–II, Advances in Chemistry Series Number 28*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 117–132.
 - Loeb, S., and Sourirajan S. 1960, U.S. Patent.
 - Lonsdale, H.K. 1982, [The growth of membrane technology .*J. Membrane Sci.*, 10, 81.](#)
 - Low S.C., C. Liping, L.S. Hee.,2008. Water softening using a generic low cost nano-filtration membrane *Desalination* Volume 221, Issues 1–3,Pages 168–173.
 - Macklin, S.H. and Haas, W.E. (GE Water), 2016. Carbon Dioxide and Dissolved Oxygen Removal From Makeup Water By Gas Transfer Membranes (GTM), <https://www.gewater.com/>;
 - Malcolm Beveridge, Martin van Brakel,Mario Herrero,Floriane Clement,Eline Boelee,Devra I. Jarvis (2013) *Increasing Water Productivity in Agriculture* in book: *Managing water and agroecosystems for food security*, Edition: *Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture Series 10*, Chapter: 8, Publisher: CAB International, Wallingford, UK; International Water Management Institute (IWMI), Colombo, Sri Lanka; United Nations Environment Program (UNEP), Nairobi, Editors: Eline Boelee, pp.104-123.
 - Mancosu Noemi, Richard L. Snyder, Gavriil Kyriakakis and Donatella Spano (2015). Water Scarcity and Future Challenges for Food Production. *Water* 2015, 7, 975-992; doi:10.3390/w7030975.www.mdpi.com/2073-4441/7/3/975/pdf;
 - Mangel Andreas 2002. Note for Guidance on Quality of Water for Pharmaceutical Use". ECA Academy. GMP News No. 159.
 - Mangel Andreas 2002. Note for Guidance on Quality of Water for Pharmaceutical Use". ECA Academy. GMP News No. 159.
 - MAR COR PURIFICATION LIFE SCIENCE WATER. www.mcipur.com.
 - [Market and Market \(2016\).*Ultrapure Water Market by Equipment, Materials, Services & Geography – 2020. January 2016 Report Code: CH 4006*](#)
 - Marshall AD, Munro PA, Traegardh G (1993) *Desalination* 91(1): 65-108.
 - Martín, A. ; Martínez, F. ; Malfeito J., Palacio L., Prádanos P., Hernández A., 2003. Zeta potential of membranes as a function of pH optimization of isoelectric point evaluation. *J. Membr. Sci.*, 213: 225-230.
 - Martín, A.; F. Martínez, J. Malfeito, L. Palacio, P. Prádanos, A. Hernández. 2003. Zeta potential of membranes as a function of pH optimization of isoelectric point evaluation. *J. Membr. Sci.*, 213: 225-230.

- Martínez F., A. Martín, J. Malfeito, L. Palacio, P. Prádanos, F. Tejerina, A. Hernández. 2002. Streaming potential through and on ultrafiltration membranes Influence of salt retention. *J. Membr. Sci.*, 206: 431–441.
- Martínez M.B., B. Van der Bruggen, Z.R. Negrin, P. Luis Alconero., 2012. Separation of a high-value pharmaceutical compound from waste ethanol by nanofiltration, *J.Ind. Eng. Chem.* 18, 1635–1641.
- Mason P. (2005) Pharmaceutical Water Systems. Nektar. Therapeutics. Presentation on International Society for Pharmaceutical Engineering (ISPE) <http://www.ispe.org/>
- Maupin, M.A., Kenny, J.F., Hutson, S.S., Lovelace, J.K., Barber, N.L., and Linsey, K.S., 2014, Estimated use of water in the United States in 2010: U.S. Geological Survey Circular 1405, 56 p., <http://dx.doi.org/10.3133/cir1405>.
- May Gary S.; Spanos Costas J. (2006). Fundamentals of semiconductor manufacturing and process control . John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Mazzoni, ;, Bruni, V; Bandini, S., 2007. Nanofiltration: role of the electrolyte and pH on desal DK performances, *Ind.Eng.Chem.Res.*46, 2254–2262.
- McMath Andrew, 2014. The European Pharmacopoeia and certificates of suitability (CEP). European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM).
- McNeill Laurie, Joan McLean, Marc Edwards and Jeffrey Parks, 2012. State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water. Water Reserch Fundation (WSF), Denver (USA).
- McNeill, L., McLean, J., Edwards, M., Parks, J., 2012. State of the Science of Hexavalent Chromium in Drinking Water. Water Reserch Fundation (WSF), Denver
- MEA (Millenium Ecosystem Assessment) 2003. Ecosystems and Human Well-being: A Framework for Assessment. Chapter 2: Ecosystems and Their Services. <http://www.millenniumassessment.org>;
- MEA (Millennium Ecosystem Assessment). 2005a. *Ecosystems and Human Well-Being: Current State and Trends*. Washington, DC, Island Press.
- Rautenbach ,R., and Albrecht,R. R., (1989). "**Membrane Processes**", John Wiley and Sons, Chichester, Gran Bretaña,
- Mekonnen, M.M.; Hoekstra, A.Y. *National Water Footprint Accounts: The Green, Blue and Gray Water Footprint of Production and Consumption*; Value of Water Research Report Series No. 50; UNESCO-IHE: Delft, The Netherlands, 2011; Volume 1.
- membranes. *J. Membr. Sci.* 99, 1e20.
- Menéndez, M., and P. L. Woodworth, 2010: Changes in extreme high water levels based on a quasi-global tide-gauge data set. *J. Geophys. Res. Oceans*, **115**, C10011.
- David G. Cahill, Ivan Petrov. *J. Membr. Sci.*, Volume 282, Issues 1–2, 5 October 2006, Pages 71-81.
- Microza, 2015. Production of pyrogen-free and bacteria-free.
- Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L. , Chung Y.T. , Oatley-Radcliffe D.L. , Hilal N. , 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination* 356 , 226–254.
- Mohammada A.W. , Y.H. Teowa, W.L. Anga, Y.T. Chunga, D.L. Oatley-Radcliffec, N. Hilal., 2015. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects *Desalination* Volume 356,Pages 226–254. [doi:10.1016/j.desal.2014.10.043](https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.043)
- Molden, D., Oweis, T.Y., Pasquale, S., Kijne, J.W., Hanjra, M.A., Bindraban, P.S., Bouman, B.A.M., Cook, S., Erenstein, O., Farahani, H., Hachum, A., Hoogeveen, J., Mahoo, H., Nangia, V., Peden, D., Sikka, A., Silva, P., Turrall, H., Upadhyaya, A., Zwart, S., 2007b. *Pathways for increasing agricultural water productivity*. In: Molden, D. (Ed.), *Water for Food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture*. Earthscan/IWMI (International Water Management Colombo: Institute), London, UK/Colombo, Sri Lanka, pp. 279–310..
- Mondal, S. Ranil Wickramasinghe. *J. Membr. Sci.*, Volume 322, Issue 1, 1 September 2008, Pages 162-170.
- Montalvillo, M., Cramona F.J., Palcios L., Calvo J.I., Hernández A., Pradanos P., 2014. Modification of nanofiltration membranes by radiofrecuency activated argón plasma. CITEM 2014, Mayo 2014.

- Moore, J.W.; Ramamoorthy, S; Heavy Metals in Natural Waters ,Springer-Verlag, New York, 1985, pp.112–119.
- Morita, S., Wiesendanger, R., Meyer, E., “Noncontact Atomic Force Microscopy”, Springer Series in NanoScience and Technology, Ed Springer, 2002..
- Mulder Marcel, 1992. Basic Principles of Membrane Technology. Springer-Science+Business Media, B.V.
- Mulder, M. 1991, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Acad. Pub.,Dordrecht, The Netherlands.
- Mulder, Marcel, 1997. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Netherlands. ISBN: 0-7923-4247-X.
- Muñoz, V.; Alvarez, J; Asedegbega, E., Gestión y conservación de aguas y suelos. UNED (Universidad Nacional de Educación a Distancia). Madrid 2016
- Murphy WP Jr., Swan RC Jr., Walter CW, Weller JM, Merrill JP. , 1952. Use of an artificial kidney. III. Current procedures in clinical hemodialysis. *J Lab Clin Med. Sep;* 40(3): 436-44.
- Murthy ZVP and Gupta SK., Desalination 109 (1997) 39-49.
- Muthukrishnan (M. Muthukrishnan, B.K. Guha, Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination*, 219 (2008) 171)
- Muthukrishnan, M., Guha, B.K., 2008. Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination* 219, 171-178.
- Muthumareeswaran, M. R., Alhoshan, M., Agarwal, G.P., 2017. Ultrafiltration membrane for effective removal of chromium ions from potable water. *Sci. Rep.* 7, 41423(11pp); DOI: 10.1038/srep41423.
- Nanda D., K.L. Tung, C-C. Hsiung, C-J. Chuang, R-C. Ruaan, Y-C. Chiang, C-S. Chen, T-H. Wu. 2008. Effect of solution chemistry on wáter softening using charged nanofiltration membranes. *Desalination*, 234: 344-353.
- Nanda, D.; Tung, K.L.; Hsiung, C-C.; Chuang C-J., Ruaan R-C., Chiang Y-C., Chen C-S., Wu T-H., 2008. Effect of solution chemistry on water softening using charged nanofiltration membranes. *Desalination*, 234: 344-353.
- Neelakandan C., Pugazhenthí G., Kumar A. , 2003. Preparation of NOx modified PMMA–EGDM composite membrane for the recovery of chromium (VI). *European Polymer Journal* 39, 2383–2391)
- Nghiem LD, Schäfer AI and Waite TD, *Water Sci. Technol.* 46 (4-5) (2002) 265-272.
- Nicholls, R.J., Hanson, S. and Herweijer, C. et al. *Ranking of the World’s Cities Most Exposed to Coastal Flooding Today and in the Future, Executive Summary.* 2007. Organisation for Economic Co-operation and Development.
- Nicholls, R.J., N. Marinova, J.A. Lowe, S. Brown, P. Vellinga, D. de Gusmão, J. Hinkel, and R.S.J. Tol, 2011: Sea-level rise and its possible impacts given a ‘beyond 4°C world’ in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 369(1934), 161-181.
- NILSAN NISHOTECH SYSTEMS PRIVATE LIMITED, 2016
- Nishi Kensuke; Kayumi Yoshio ; Wada Takayuki ; Tsubakizaki Senichi ; ;Ozaki Takashi ; Matsui Nobumasa (2014). Development of Water Quality Simulator for Thermal Power Plants. *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review Vol. 51 No. 1, 15-21.*
- No. 261, Vol. 84 , 73.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (2011),Blake, Eric S; Landsea, Christopher W; Gibney, Ethan J (2011) (National Weather Service National Hurricane Center Miami, Florida). «*The deadliest, costliest and most intense United States tropical cyclones from 1851 to 2010 (and other frequently requested hurricane facts)*». NOAA Technical Memorandum NWS NHC-6 .<http://www.nhc.noaa.gov/pdf/nws-nhc-6.pdf>..
- M. Nyström, L. Kaipia, S. Luque, 1995. Fouling and retention of nanofiltration embranes, *J. Membr. Sci.* 98, 249-262.
- Oelker Behn,, 2016. A. Thermal Engineering Ltda.
- Ohmi, T. ,1993. *Ultraclean Technology Handbook: Ultrapure Water*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton.

- Ormerod D., B. Sledsens, G. Vercammen, D. Van Gool, T. Linsen, A. Buekenhoudt, B. Opportunities. *AIChE Journal* 47:1077-1087.
- Orr, J. C., et al., 2005b: Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, **437**, 681–686.
- Osmonics, 1997. Pure Water Handbook. 2nd Edition
- J.A. Otero, R. Gutiérrez, I. Arnáez, P. Prádanos, L. Palacio, A. Hernández, Structural and functional study of two nanofiltration membranes, *Desalination* 200 (2006) 354-355
- J.A. Otero, O. Mazarrasa, J. Villasante, V. Silva, P. Prádanos, J.I. Calvo, A. Hernández, Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 309 (2008) 17-27.
- Otero J.A. , G. Lena , J.M. Colina , P. Pradanos , F. Tejerina , A. Hernandez . Characterisation of nanofiltration membranes **Structural analysis by the DSP model and microscopical techniques**. *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 410–417.
- Otero J.A., G. Lena, J.M. Colina, O. Mazarrasa, J. Villasante, V. Silva, L. Palacio, P. Prádanos and A. Hernández , 2008. Contributions to the study of nanofiltration. Membrane characterization and environmental applications. In: A. Gil and S.A. Korili Editors. *Recent Research Developments in Environmental Technology*. Transworld Research Network. 37/661 (2), Fort P.O., Trivandrum-695 023, Kerala, India. ISBN: 978-81-7895-366-3 .
- Otero, J.A., Lena, G., Colina, J.M., Mazarrasa, O., 2008 a. Planta piloto universal móvil de ensayo de membranas mediante gradiente de presión para Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Osmosis Inversa (OI/RO), in: Cantabria, U.C. (Ed.). (Spanish patent, Spain).
- Otero, JA; P. Díaz, S. Luguera, P. González, C. Aristizabal, G. Peñuela, F. Hernández, A. Otero-Fernández, A. Maroto (2014). Eliminación de la contaminación de las aguas originada por productos farmacéuticos y cuidado personal mediante filtración con membranas. *RETEMA (ISSN 1130-9881)*, Año 27, número 172, pag. 50-59.
- Otero-Fernández A., Díaz P., Luguera S., González P., Maroto A., Otero J. A., 2015. Nuevas aplicaciones de la nanofiltración para producción de agua de calidad farmacéutica. *RETEMA (ISSN 1130-9881)* Nº 186 | SEPTIEMBRE/OCTUBRE 2015; pag 32-40
- Otero-Fernández A., J.A. Otero, A. Maroto-Valiente, J.I. Calvo, L. Palacio, P. Prádanos and A. Hernández, 2017. Reduction to safe levels of Pb(II) in water by a small tubular membrane nanofiltration plant. *Journal of Hazardous Materials* (Pendiente de aceptación).
- Otero-Fernández, A; José A Otero; Ángel Maroto-Valiente; Javier Carmona; Laura Palacio; Pedro Prádanos; Antonio Hernandez. Concentration-Polarization in nanofiltration of low concentration Cr(VI) aqueous solutions. Effect of operative conditions on retention. *Journal of Cleaner Production* 150 (2017) 243-252.
- Lu Ouyang, Ramamoorthy Malaisamy, Merlin L. Bruening. *J. Membr. Sci.* , Vo.310, Issues 1–2, 5 March 2008, Pages 76-84.
- A.E. Pagana, S.D. Sklari, E.S. Kikkinides, V.T. Zaspalis. *Microporous and Mesoporous Materials, Volume 110, Issue 1, 1 April 2008, Pages 150-156.*
- Pasche S, Angeloni S, Ischer R, Liley M, Luprano J and Voirin G, 2008 . Wearable biosensors for monitoring wound healing. *Adv. Sci. Technol.* **57** 80–7
- Darrell A. Patterson, Alice Havill, Sarah Costello, Yoong Hsiang See-Toh, Andrew G. Livingston, Adrian Turner. *Separation and Purification Technology, Volume 66, Issue 1, 7 April 2009, Pages 90-97.*
- Peeters J.M.M., Mulder M.H.V., Strathmann H., 1999. Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 150, 247–259.
- Peeters, J.M.M.; Boom, J.P.; Mulder*, M.H.V.; Strathmann H., 1998. Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science* 145 , 199-209.
- Pegram Guy (2010). Lloyd's 360° Risk Insight. Global water scarcity: risks and challenges for business.

- Peixoto J.P. and Kettani, M.A. 1973 . *The Control of the Water Cycle*. Scientific American - Vol. 228 - pp. 46-61, in: ww2010. Department of Atmospheric Sciences (DAS) at the University of Illinois at Urbana-Champaign. The Earth's Water Budget.Storage and fluxes.
- Peng W, Escobar IC and White DB., *J. Membr. Sci.* 238 (2004) 33-46.
- Peña Sacristan, Maria (2010). The application of the “zeta potential” parameter in membrane characterization.A review. TFC (Trabajo Fin de Carrera), para optar al título de Ingeniero Químico. Director: Dr^a. Raquel Ibáñez. ETS de Ingenieros Industriales y Telecomunicación. Universidad de Cantabria.
- Pérez-Garcíaa Rafael,, Rafael García Masetb, Emilio Gonzalez Parrac,Carlos Solozábal Camposd, Rafael Ramírez Chamonde, Pablo Martín-Rabadánf,Pedro Enrique Sobrino Pérezg, Ovidio Gallego Pereirah, Jon Dominguezi,Enrique de la Cueva Matutej, Ricardo Ferllenk, Comisión de Expertos de la SociedadEspañola de Nefrología para la creación de la Segunda Edición de la Guía de Gestión deCalidad del Líquido de Diálisis , 2016. Guideline for dialysate quality of Spanish Society of Nephrology (second edition, 2015). *Nefrologia*. 2016;3 6(3):1–52.
- Perry M. and Linder C., *Desalination* 71(3) (1989) 233-245.
- Petersen R.J., 1993. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 83, 81-150.
- Pharamalb, 2016. Water for Injection Generation Plant Brochure. Water for Injection Generation Plant (/media/pdf/Water for Injection Generation Plant Brochure.pdf)
- Pharmaceutical Machinery, 2016. Water for Injection Systems (WFI). http://www.pharmaceuticalmachinery.in/water_for_injection_systems.htm#multicolumn_distillation_plant
- Pharmacopoeial Convention, Inc. 12601 Twinbrook Parkway, Rockville, MD (2015).
- PHARMALAB, 2016. Multiple Effect Distilled Water Still. Water for Injection Generation Plant Brochure. <http://www.pharmalab.com/>
- Pittner, G.A. . The economics of desalination processes, in: Z. Amjad (Ed.), *Reverse Osmosis*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1993, pp. 76–103
- Platzer Michaela D. and Sargent John F. Jr. (2016). U.S. Semiconductor Manufacturing: Industry Trends, Global Competition, Federal Policy. Congressional Research Service. CRS Report 7-5700 (R44544). www.crs.gov
- PNUD (2015).”Informe sobre Desarrollo Humano 2015”. Trabajo al servicio del desarrollo humano. Publicado por el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo.
Policy document 12/05 Royal Society, London. The Clyvedon Press Ltd, Cardiff.
- Pörtner, H.-O., Karl, D.M; Boyd, P.W.; Cheung, W.W.L; Lluch-Cota, S.E.; Nojiri, Y. ; Schmidt, D.N. and Zavialov, P.O. 2014: Chapter 6. Ocean systems. In: *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Field, C.B., V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, and L.L. White (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 411-484.
- Prádanos, P., Arribas, J.I., Hernandez, A., 1992. Hydraulic permeability, mass transfer,and retention of PEGs in cross-flow ultrafiltration through a symmetric microporous membrane. *Sep. Sci. Technol.* 27, 2121-2142.
- Prádanos, P., Arribas, J.I., Hern_andez, A., 1995. Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric
- Praneeth Koppineni, 2014. Synthesis and Characterization of Novel Polymeric Membranes for Water Purification and Effluents Treatment. TD. School of Applied Sciences College of Science, Engineering and Health. RMIT University, Australia.
- PRB (2016) “World population data sheet”(With a special focus on human needs and sustainable resources). Population Reference Bureau. www.prb.org;
- Production. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*, 2016, Pages

- PureWaterGroup, 2016. Purified Water, Highly Purified Water and Water For Injection. http://www.purewatergroup.com/site_english/PWHPWWFI.htm
- Puska, P. "Health in All Policies". In *The European Journal of Public Health*, 2007, 17(4):328.
- Rabaey Jan M.; Chandrakasan, Anantha; Nikolic Borivoje (2002). Digital Integrated Circuits- A Design Perspective (2nd Edition) Chapter 2. Manufacturing Process. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ,(2002). ISBN-13: 978-0130909961; ISBN-10: 0130909963
- Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F. & Barceló, D. 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research*, 42, 3601-3610.
- Ahmad Rahimpour, Mohsen Jahanshahi, Narmin Mortazavian, Sayed Siavash Madaeni, Yaghob Mansourpanah. *Applied Surface Science, Volume 256, Issue 6, 1 January 2010, Pages 1657-1663.*
- Rahimpoura A., M. Jahanshahia, N. Mortazaviana, S.S. Madaenib, Y. Mansourpanah.,2010. Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone and thin-film composite polyamide nanofiltration membranes for water softening. *Applied Surface Science* Volume 256, Issue 6, 1657–1663.[doi:10.1016/j.apsusc.2009.09.089](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.089).
- Rai D., Sass B. M., Moore D. A. Chromium(III) hydro lysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorganic Chemistry* 26, 345, 1987.
- Rajindar Singh - Worldwide water crisis.Letter to the Editor *Journal of Membrane Science* 313 (2008) 353–354.
- Raman LP, Cheryan M, Rajagopalan N, 1994. Consider nanofiltration for membrane separations. *Chem. Eng. Progress.* 68-74..
- Raman, L.P., Cheryan, M., Rajagopalan, N., (1994). Consider nanofiltration for membrane separations. *Chem Eng Prog*, 90 (3): 68–74.
- Ranganathan, Brian Lipinski, Richard Waite, Robert Winterbottom, Ayesha Dinshaw and Ralph Heimlich The great balancing act ("Creating a Sustainable Food Future")
- Raschid-Sally, L. and Jayakody, P. 2008. *Drivers and Characteristics of Wastewater Agriculture in Developing Countries: Results from a Global Assessment*. IWMI Research Report No. 127. Colombo, International Water Management Institute (IWMI).
- Raschid-Sally, L. and Jayakody, P. 2008. *Drivers and Characteristics of Wastewater Agriculture in Developing Countries: Results from a Global Assessment*. IWMI Research Report No. 127. Colombo, International Water Management Institute (IWMI).
- Rautenbach R., Albrecht R.,1989. Membrane Processes. John Wiley & Sons, Chichester.
- *Real Decreto 314/2016*, de 29 de julio, modifica el *Real Decreto 140/2003*, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, y es el que está en vigor actualmente
- Ren, X., Zhao, C., Du, S., Wang, T., Luan, Z., Wang, J., Hou, D., 2010. Fabrication of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium(VI) removal. *J. Environ. Sci.* 22, 1335-1341
- Renault, D., and Wallender. W.W. 2000. "Nutritional Water Productivity and Diets." *Agricultural Water Management* 45 (3): 275–96.
- Reusch, T.B.H. and P.W. Boyd, 2013: Experimental evolution meets marine phytoplankton. *Evolution*, 67(7), 1849-1859.
- RFE (Real Farmacopea Española), 2002, 2ª Edición. BOE nº 178 de 26-julio-2002 Referencia: (A27570-27571). <https://www.boe.es/boe/dias/2002/07/26/pdfs/A27570-27571.pdf>.
- RFE (Real Farmacopea Española), 2002, 2ª Edición. BOE nº 178 de 26-julio-2002 Referencia: (A27570-27571). <https://www.boe.es/boe/dias/2002/07/26/pdfs/A27570-27571.pdf>
- RFE, 2015. Orden SSI/23/2015, de 15 de enero, por la que se aprueba la quinta edición de la Real Farmacopea Española y la segunda edición del Formulario Nacional. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad.«BOE» núm. 18, de 21 de enero de 2015 Referencia: BOE-A-2015-467.<https://www.boe.es/buscar/pdf/2015/BOE-A-2015-467-consolidado.pdf>

- Rhein, M., S.R. Rintoul, S. Aoki, E. Campos, D. Chambers, R.A. Feely, S. Gulev, G.C. Johnson, S.A. Josey, A. Kostianoy, C. Mauritzen, D. Roemmich, L.D. Talley and F. Wang, 2013: Chapter 3. Observations: Ocean. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.pp.255-315.
- Ribau Teixeira M. ; M. Joao Rosa, M. Nyström. 2005. The role of membrane charge on nanofiltration performance. *J.Membr. Sci.*, 265: 160-166.
- Gwyneth Rice, Andrew R. Barber, Andrea J. O'Connor, Geoffrey W. Stevens, Sandra E. Kentish. *Separation and Purification Technology, Volume 79, Issue 1, 19 May 2011, Pages 92-102.*
- Ridgwell A. and Schmidt D. 2010 Past constraints on the vulnerability of marine calcifiers to massive CO₂ release, *Nature Geoscience*, 14 February, DOI: 10.1038/NCEO755.
- Riedewald, Frank, Byrne Edmond, Cronin Kevin (2012). A stochastic model for performance analysis of pharmaceutical high purity water Systems. *Simulation Modelling Practice and Theory* 21 (2012) 26–38.
- Rijsberman, Frank R. "Water scarcity: Fact or Fiction?" *Agricultural Water Management* 80 (2006): 5-22.
- Ripperger S., W. Goesele, C. Alt, T. Loewe, 2013. *Filtration Fundamentals*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, on-line ed., Wiley*
- Robinson R.A. and Stokes R.H. 1959. *Electrolyte solutions*. 2^a ed. Butterworths. Londres.
- Rockström J. , M. Falkenmark, C. Folke, M. Lannerstad, J. Barron, E. Enfors, L. Gordon, J. Heinke, H. Hoff, C. Pahl-Wostl. 2014. *Water Resilience for Human Prosperity*. Cambridge University Press.
- Rockström Johan and Kemp-Benedict Eric. Contributing authors: Nishadi Eriyagama, Line J. Gordon, Munir A. Hanjra, Jippe Hoogeveen, Annette Huber-Lee, and Louise Karlberg. Coordinating lead authors :Charlotte de Fraiture and Dennis Wichelns. (2007). Chapter. 3: Looking ahead to 2050: Scenarios of alternative investment approaches, in: David Molden, Earthscan, *Water for Food, Water for Life*. International Water Management Colombo: Institute, (IWMI). London.
- Röder Fritz, 2016. Overview of the New USP Water for Pharmaceutical Purposes. LOGFILE No. 23 / June . Maas & Peither AG – GMP Publishing.
- Royal Society 2005. *Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide*.
- Sabine C.L., Richard A. Feely, Nicolas Gruber, Robert M. Key, Kitack Lee, John L. Bullister, Rik Wanninkh. 2004 The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 305, 367–371. <http://science.sciencemag.org/content/305/5682/367>;
- SABMiller Plc and WWF-UK. 2009. *Water Footprinting: Identifying and Addressing Water Risks in the Value Chain*. Technical report. Woking/Surrey, UK, SABMiller Plc/World Wide Fund for Nature UK.
- Saltonstal, C.W.,Jr., 1976. *Practical Aspects of Sea Water Desalination by Reverse Osmosis*. *Desalination*, 15, 245.
- Julio Sánchez, Bernabé L. Rivas, Cationic hydrophilic polymers coupled to ultrafiltration membranes to remove chromium (VI) from aqueous solution, (2011).
- Sant, Joseph (2017). *Abbe Nollet and Osmosis*. Retrieved from:<http://www.scientus.org/Abbe-Nollet->
- Sato, T., Qadir, M., Yamamoto, S., Endo, T. and Zahoor, A. 2013. Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use. *Agricultural Water Management*, Vol. 130, pp. 1–13. [dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2013.08.007](https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.08.007).
- Sbaï M., A. Szymczyk, P. Fievet, A. Sorin, A. Vidonne, S. Pellet-Rostaing, A. Favre-Reguillon, M. Lemaire. 2003. Influence of the Membrane Pore Conductance on tangential streaming potential. *Langmuir*, 19 (21): 8867-8871.
- Schaep J., B. Van der Bruggen, S. Uytterhoeven, R. Croux, C. Vandecasteele, D. Wilms, E. Van Houtte, F. Vanlerberghe.,2008 Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination Volume 119, Issues 1–3,Pages 295–301.*

- Schaep J., Vandecastel V., 2001. Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 188: 129–136.
- Schultz, M., Rockstrom, J., Ecosystem resilience, International Innovation, Bristol, UK, October 2011. <http://www.stockholmresilience.org/publications/artiklar/2012-07-02-ecosystem-resilience.html>
- Scott, K., 1997. "Handbook of Industrial Membranes". Ed. Elsevier Advanced Technology, Oxford.
- SEAC (The Swedish Environmental Advisory Council) 2009. *Resilience and Sustainable Development*. <http://www.ima.kth.se/utb/mj2694/pdf/Resilience.pdf>. *Security-and-Sustainable-Growth-flyer.pdf*;
- SEI (Stockholm Environment Institute). <https://www.sei-international.org/about-sei>.
- Setiawana L., L. Shia, R. Wang., 2014. Dual layer composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening Polymer. Volume 55, Issue 6, 1367–1374.
- Shankland, Stephen (2012). "Moore's Law: The Rule that Really Matters in Tech," *CNet*, October 15, 2012, <http://www.cnet.com/news/moores-law-the-rule-that-really-matters-in-tech/>.
- Sheikh, Pervaze A. (18 de octubre de 2005). «[The Impact of Hurricane Katrina on Biological Resources](#)» CRS Report for Congress. The Library of Congress (Order Code RL33117) [Servicio de Búsqueda del Congreso de Estados Unidos](#).
- Shen, X.L. ; Li, T.J.; Jiang, X.P. ; Chen, X.M., 2014. Desalination of water with high conductivity using membrane-free electrodeionization, *Sep. Purif. Technol.* 128, 39–44.
- Shiklomanov, I.A. 2000. "Appraisal and assessment of world water resources." *Water International* 25, No. 1: 11-32.
- Shiklomanov's Igor. (1993) Chapter "World fresh water resources" in Peter H. Gleick (editor), *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources* (Oxford University Press, New York), 1993.
- Shukshith K., Gupta N. Vishal, 2016. Water for Pharmaceutical Use. *Review. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 36(1), 199-204.
- Shukshith K.S, N. and Gupta, Vishal, 2016. Water for Pharmaceutical Use. *Review. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 36(1), 199-204.
- SIA (Semiconductor Industry Association) (2016). "Global Semiconductor Sales Top \$335 Billion in 2015," https://www.semiconductors.org/news/2016/02/01/global_sales_report_2015/global_seiconductor_sales_top_335_billion_in_2015/;
- SIA (Semiconductor Industry Association), 2015. Factbook 2015.
- SIA (Semiconductor Industry Association), 2016 .The 2016 SIA factbook: Your top source for semiconductor data.
- Siddiqui, Mohamed; Amy Gary; Ryan Joseph and Odem Wilbert, 2000. Membranes for the control of natural organic matter from surface waters. *Water Research*, Volume 34, Issue 13, Pages 3355-3370.
- Siegbahn K., 1981. Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter, *Science*, 217 (1981) 111-121.
- Siegbahn, K., 1981. Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter, *Science*, 217, 111-121.
- Siew W.E., A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert., 2013. Molecular separation with an organic solvent nanofiltration cascade — augmenting membrane selectivity with process engineering, *Chem. Eng. Sci.* 90, 299–310.
- Simon A., L.D. Nghiema, P. Le-Clech, S.J. Khan, J.E. Drewes. 2009. Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes. *J. Membr. Sci.*, 340:16- 25.
- SIMPA (2007). Evaluación de los recursos hídricos en régimen natural. Periodo 1940/41 a 2005/2006.
- SIMPA Modelo (2015). Evaluación de recursos hídricos en régimen natural. (Periodo 1940/41 a 2005/06. <http://www.mapama.gob.es/es/cartografia-y-sig/ide/descargas/agua/simpa.aspx>
- Simpson, A.E; Kerr, C.A.; Buckley C.A., (1987). The effect of pH on the nanofiltration of the carbonate system in solution, *Desalination* 64, 305-329.
- Singer S.J. and Nicholson G.L., 1972. The fluid mosaic model of the structure of membranes, *Science* 175:720-731.

- Singh Rajindar (2016). Chapter 13 - Development of Hybrid Processes for High Purity Water Production. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*, Pages 327-357. Elsevier B.V.
- Singh, Rajindar (2016). Chapter 13 - Development of Hybrid Processes for High Purity Water
- Singh, Rajindar ,2015. Chapter 3 - Hybrid Membrane Systems – Applications and Case Studies, in: *Membrane Technology and Engineering for Water Purification (Second Edition)*, Elsevier Ltd. Pages 179-281
- Singh, Rajindar, 2015. Chapter 3 - Hybrid Membrane Systems – Applications and Case Studies, in: *Membrane Technology and Engineering for Water Purification (Second Edition)*, Publisher: Elsevier Science & Technology Books. Pages 179-281.
- Singh. Rajindar ,2016. Chapter 13 - Development of Hybrid Processes for High Purity Water Production. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment* Pages 327-357. Elsevier.
- Skoog D.A , Holler F.J. ; Crouch, S.R., 2008, *Principios de análisis instrumental. Sexta edición*. Cengage Learning Editores, Mexico DF. ISBN-13: 978-607-481-390-6; ISBN-10: 607-481-390-6
- Skoog, D.A.; Holler F.J; Nieman T.A.,2001. Principios de Análisis Instrumental. 5ª Edic. McGraw-Hill/ Interamericana de España, S.A.U. Madrid.
- Skoog, Holler, Nieman, 2001. *Principios de Análisis Instrumental, McGrawHill*,
- SOER 2015 — The European environment — state and outlook 2015 . A comprehensive assessment of the European environment's state, trends and prospects, in a global context. <http://www.eea.europa.eu/soer>
- Soltanieh, M., Mousavi, M., 1999. Application of charged membranes in water softening: modeling and experiments in the presence of polyelectrolytes. *J. Membr. Sci.*, 154: 53-60.
- Song, J.H., Yeon, K.H. , Moon, S.H., 2007. Effect of current density on ionic transport and water dissociation phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI), *J. Membr. Sci.* 291, 165–171.
- Sperling M., Xu S., Welz B. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. *Analytical Chemistry* 64(24), 3101, 1992.
- Spiegler/KS. Spiegler, O. Kedem Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes *Desalination* Volume 1, Issue 4, December 1966, Pages 311–326)
- Statista (2016).Global gross domestic product (GDP) at current prices from 2010 to 2020 (in billion U.S. dollars). <https://www.statista.com/statistics/268750/global-gross-domestic-product-gdp/>;
- Stöcker M., 1996. X-Ray photoelectron spectroscopy on zeolites and related materials, *Microporous Materials*, 6, 235-257.
- Straatsma et al. 2002] Straatsma J, Bargeman G van der Horst HC and Wesselingh JA., *J. Membr. Sci.* 198 (2002) 273-284.
- Strathmann, H. ,2001. *Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future*
- Su Wenqiu, Pan Ruoyun, Xiao Yan, Chen Xueming, 2013. Membrane-free electrodeionization for high purity water production. *Desalination* 329, 86–92.
- Su, W.Q. ; Li, T.J.; Jiang, X.P.; Chen, X.M., 2014. Membrane-free electrodeionization without electrode polarity reversal for high purity water production, *Desalination* 345 , 50–55.
- Su, W.Q.; Pan, R.Y.; Chen, X.M., 2013. Membrane-free electrodeionization for high purity water production, *Desalination* 329, 86–92.
- Sua, B.; T. Wub, Z. Lib, X. Congb, X.Gaoa, C. Gaoa., 2015. Pilot study of seawater nanofiltration softening technology based on integrated membrane system *Desalination* Volume 368, 193–201.[doi:10.1016/j.desal.2015.03.012](https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.012)
- Sriram Suryanarayan, Alicja M. Mika, Ronald F. Childs. *J. Membr. Sci.*, Vol. 290, Issues 1–2, 1 March 2007, Pages 196-206.

- Sutherland K., Chase G., 2008. Section Gas Filtration in Filters and Filtration Handbook, fifth ed., Butterworth-Heinemann, Elsevier.
- Swedish EA Council. The Swedish Environmental Advisory Council, 2009. *Resilience and Sustainable Development*. <http://www.ima.kth.se/utb/mj2694/pdf/Resilience.pdf>
- Świetlik R.. Speciation Analysis of Chromium in Waters. *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 7, No. 5 (1998), 257-266*
- Székely G., J. Bandarra, W. Heggie, B. Sellergren, F.C. Ferreira., 2012. A hybrid approach to reach stringent low genotoxic impurity contents in active pharmaceutical ingredients: combining molecularly imprinted polymers and organic solvent nanofiltration for removal of 1,3-diisopropylurea, *Sep. Purif. Technol.* 86, 79–87.
- Székely G., J. Bandarra, W. Heggie, B. Sellergren, F.C. Ferreira., 2011. Organic solvent nanofiltration: a platform for removal of genotoxins from active pharmaceutical ingredients, *J. Membr. Sci.* 381, 21–33.
- Szoke, S.; Patzay, G.; Weiser, L., 2003. Characteristics of thin-film nanofiltration membranes at various pH-values, *Desalination* 151, 123–129.
- Szymczyk A., N. Fatin-Rouge, P. Fievet, C. Ramseyer, A. Vidone, 2007. Identification of dielectric effects in nanofiltration of metallic membranes, *J Membr. Sci.* 287, 102.
- Szymczyk A.; A. Pierre, J. C. Reggiani, J. Pagetti. 1997. Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements. *J. Membr. Sci.*, 134: 59-66.
- Takeda, S.I.K. ; Okuzaki, J., Watanabe, S., Fujimoto, T. , Nakahara T., 2001. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of ultra-trace elements in electronic-grade water and chemicals using dulcitol, *Analytica. Chemica. Acta* 426, 105–109.
- Takeda, S.I.K., Okuzaki, J., Watanabe, S., Fujimoto, T., Nakahara, T. (2001). Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of ultra-trace elements in electronic-grade water and chemicals using dulcitol, *Analytica. Chemica. Acta* 426 , 105–109.
- Taleb-Ahmed, M., Taha, S., Maachi, R., Dorange, G., 2002. The influence of physicochemistry on the retention of chromium ions during nanofiltration. *Desalination* 145, 103-108
- C.Y. Tang, Y.N. Kwon, J.O. Leckie, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 146-156.
- C.Y. Tang, Y.N. Kwon, J.O. Leckie, *Desalination* 242 (2009) 168-182.
- Tang, C.Y. , Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, 2009. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*, 242, 149-167.
- Tang, C.Y. , Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, 2009. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*, 242, 149-167.
- Tani, Dariana (2016). *The World Economy – 50 Years of Near Continuous Growth*.
- Tanninen, J. , Manttari, M.; Nystrom, M., 2005. Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes, *J. Membr. Sci.* 283, 57–64.
- Tate, J., 2014 (Agape Water Solutions, Inc). Comparison of Continuous Electrodeionization Technologies . *75th Annual International Water Conference 2014 - Proceedings.com*. :IWC-14-01; <http://toc.proceedings.com/25695webtoc.pdf>.
- Teixeira, M.R.; Rosa, M.J.; Nystrom, M., 2005. The role of membrane charge on nanofiltration performance, *J. Membr. Sci.* 265, 160–166.
- Telstar-Puretech, 2015. WFIS. Water For Injection Stills. <http://www.telstar-lifesciences.com/files/BR-WFI-EN-1110.pdf>
- Thanuttamavong Monthon, Kazuo Yamamoto, Jeong Ik Oh, Kwang Ho Choo and Sang June Choi. *Desalination, Volume 145, Issues 1-3, 10 September 2002, Pages 257-264*.
- A. Tath, K. Kereszturi, M. Mohai, I. Bertati, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 2898-2908.
- The Nobel Prize in Physics 2000". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/>

- The Nobel Prize in Physics 2000". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/>
- Tomas, Robert, 2004. Practical Guide to ICP-MS. Marcel Dekker Inc. New York.
- Tong, J.Y.-p. & King, E.L., 1953. A Spectrophotometric Investigation of the Equilibria Existing in Acidic Solutions of Chromium(VI). *Journal of the American Chemical Society*, 75:24:6180.
- Trivunac Katarina and Stevanovic Slavica., 2006. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration. *Chemosphere*, **Volume 64, Issue 3, Pages 486-491**
- Tsubakizaki Snichi , Wada Takayuki, Tokumoto Takeo, Ichihara Taro, Kido Haruka and Takahashi Shunsuke (2013). Water Control Technology for Thermal Power Plants (Current Situation and Future Prospects). *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review Vol. 50 No. 3, 22-28*.
- T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao, S. Kimura, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24 (1991) 518-524.
- Tsuru T., S. Sasaki, T. Kamada, T. Shintani, T. Ohara, H. Nagasawa, K. Nishida, M. Kanezashi, T. Yoshioka, Multilayered polyamide membranes by spray-assisted 2-step interfacial polymerization for increased performance of trimesoyl chloride (TMC)/m-phenylenediamine (MPD)-derived polyamide membranes, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 504–512.
- Tsuru T., Urairi M., Nakao S.-i., Kimura S., 1991. Reverse Osmosis of Single and Mixed Electrolytes with Charged Membranes: Experiment and Analysis, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 24 ,518-524.
- Turley, C., Blackford, J., Widdicombe, S., Lowe, D., Nightingale, P.D. & Rees, A.P. (2006) Reviewing the impact of increased atmospheric CO2 on oceanic pH and the marine ecosystem. In: *Avoiding Dangerous Climate Change*, Schellnhuber, H J., Cramer,W., Nakicenovic, N., Wigley, T. and Yohe, G (Eds), Cambridge University Press, 8, 65-70.
- Tweney Dylan (2010). "April 19, 1965: How Do You Like It? Moore, Moore, Moore," *Wired*, April 19, 2010, <http://www.wired.com/2010/04/0419moores-law-published/>;
- Uhlenbrook Stefan, Angela Renata Cordeiro Ortigara, Richard Connor and Sara Marjani Zadeh (2017). State of water resources: Availability and quality,, in: WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2017. The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. Paris, UNESCO.
- UN (2005) "World population to reach 9.1 billion in 2050, UN projects" UN News service, 24 February 2005.
- UN (2012) World population prospects: The 2012 revision. citado en SOER-2015.
- UN (United Nations), 2014. "World Urbanization Prospects. [highlights]". New York, 2014.
- UN DESA (2014) (Department of Economic and Social Affairs- Population Division)." World Urbanization Prospects: *The 2014 Revision, Highlights*. (ST/ESA/SER.A/352).
- UN DESA (2015) (Department of Economic and Social Affairs- Population Division) "World Population Prospects The 2015 Revision. Key Findings and Advance Tables". Working Paper No ESA/P/WP.241).
- UN DESA (2015) (Department of Economic and Social Affairs- Population Division)"World Population Prospects The 2015 Revision Volume I: Comprehensive Tables" (ST/ESA/SER.A/379).https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/Files/WPP2015_Volume-I_Comprehensive-Tables.pdf;
- UN DESA (2015) United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division). "World Population Prospects 2015 – Data Booklet" (ST/ESA/SER.A/377).
- UNDP (2006) Human Development Report.
- UNEP (2010) Emerging Issues: *Environmental Consequences of Ocean Acidification: A Threat to Food Security*. Nairobi: UNEP. http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/fsn/docs/HLPE/Environmental_Consequences_of_Ocean_Acidification.pdf

- UNEP (United Nations Environment Programme (2010). Emerging Issues: *Environmental Consequences of Ocean Acidification: A Threat to Food Security*. Nairobi:
UNEP.http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/fsn/docs/HLPE/Environmental_Consequences_of_Ocean_Acidification.pdf;
- UNESCO (2015). *World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*. Paris, UNESCO.
- UNESCO 2014. Programa Hidrológico Internacional (PHI) de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. Programa Agua y Educación para las Américas, y el Servicio Geológico de los Estados Unidos (U.S. Geological Survey). <http://water.usgs.gov/edu/watercyclespanish.html#freshstorage>;
- UNHD (2007). WATER RIGHT AND WRONGS. United Nations Human Development Report 2006. © 2007 Peace Child International
- UNICEF & WHO (2004). Meeting the MDG Drinking Water and Sanitation Target, A mid-term assessment of progress” UNICEF & WHO, 2004: www.unicef.org;
- UNICEF (2008) *State of the World’s Children*.
- UNICEF (2008) The International Year of Sanitation by the Water Supply and Sanitation Collaborative Council and approved by the UN-Water Task Force on Sanitation was: “Sanitation’ is the collection, transport, treatment and disposal or reuse of human excreta, domestic wastewater and solid waste, and associated hygiene promotion”
- UNICEF-OMS (WHO) 2015. JMP 2015 in Spanish: Report and MDG assessment in Spanish. Progresos en materia de saneamiento y agua potable: Informe de actualización 2015 y evaluación del ODM. ISBN 978 92 4 350914 3
- University of Ottawa, Canada.
- UPW. Production and the Consequences for UPW Particle Metrology. University of Arizona TeleSeminar.
- US-EPA, 2003. Method 200.5, Revision 4.2. “Determination of Trace Elements in Drinking Water by Axially Viewed Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry.”
- USGS (U.S. Geological Survey) 2016 . The Water Cycle. <http://water.usgs.gov/edu/watercycle.html>.
- USP 38, 2015. United States Pharmacopeia 38, General Chapter <1231>, United States Pharmacopoeial Convention, Inc. 12601 Twinbrook Parkway, Rockville, MD (2015).
- USP 38-NF33, 2015. <1232> WATER FOR PHARMACEUTICAL PURPOSES
- USP, 2016. Commentary USP 39–NF 34, Second Supplement .
- USP, 2016. U.S. Pharmacopoeial Convention.<http://www.usp.org/usp-nf>
- USP, 2017. *Publication & Comment Schedule. USP–NF Publication*.
- USP38, 2015. United States Pharmacopeia 38, General Chapter <1231>, United States Pharmacopoeial Convention, Inc. 12601 Twinbrook Parkway, Rockville, MD (2015).
- USP39, 2017. Second Supplement to USP 39–NF 34 General Information >1231> Water for Pharmaceutical Purposes pp.8373-8409. The United States Pharmacopoeial Convention. Official from December 1, 2016
http://forums.pharmacyonesource.com/phos/attachments/phos/pharmacy_ops/3975/1/Water%20for%20Pharmaceutical%20Use_1231.pdf
- USP39, 2017. Second Supplement to USP 39–NF 34 General Information >1231> Water for Pharmaceutical Purposes pp.8373-8409. The United States Pharmacopoeial Convention.
- Van der Bruggen B, Vandecasteele C., Water Res. 36(5) (2002) 1360-1368.
- Van der Bruggen B, Schaep J, Wilms D, Vandecasteele C., J. Membr. Sci (1999) 29-41.
- Van den Berg, G.B., Racz, I.G., Smolders, C.A., 1989. Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. J. Membr. Sci. 47, 25-51.
- Van der Bruggen B., Mänttari M., Nyström M., 2008. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review, Sep. Purif. Technol. 63, 251–263.
- Van der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, W., Vandecasteele, C., 2001. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation, J. Membr. Sci., 193 , 239-248.

- van der Horst HC, Timmer JMK, Robbertsen, Leenders J.,1995. Use of nanofiltration for concentration and demineralization in the dairy industry: Model for mass transport
- Vatanpour V., M. Esmaeili, M.H.D.A. Farahani,, 2014. Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *J. Membr. Sci.* 466, 70–81.
- VEOLIA,2015. Pharmaceutical Pure Water Guide.www.veoliawatertechnologies.com.
- A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heijman, I. Petrinic, T. Luxbacher, G.L. Amy, B. Van der Bruggen, J.C. van Dijk. *J. Membr. Sci.*, Volume 330, Issues 1–2, 20 March 2009, Pages 90-103.
- Vicente Perez, Santiago, 1979. Química de las Disoluciones: diagramas y cálculos gráficos. Ed. Alhambra. Primera Edición. Madrid.
- Vielle C, 2012. Modern European Pharmacopoeia Future Trends.EDQM, Council of Europe. Helsinki.
- Vijayaraghavan K., Yeoung-Sang Yun (2008). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26 (2008) 266–291..
- Vilaseca M.,Mateo E., Palacio L., Prádanos P., Hernández A., Paniagua A., Coronas J., Santamariia J., 2004. AFMcharacterization of the growth of MFI-type zeolite films on alumina substrates, *Micropor. Mesopor. Mater.* 71 (1–3) 33.
- Visvanathan, C.; Marsono, Bowo Djoko and Biswadeep Basu., 1998. Removal of THMP by nanofiltration: Effects of interference parameters. *Water Research*, Volume 32, Issue 12, Pages 3527-3538.
- Dirk Vogel, Alexander Simon, Abdulhakeem Ali Alturki, Bernd Bilitewski, William E. Price, Long D. Nghiem. *Separation and Purification Technology*, Volume 73, Issue 2, 18 June 2010, Pages 256-263.
- Eric M Vrijenhoek, Seungkwon Hong, Menachem Elimelech. *J. Membr. Sci.*, Vol. 188, Issue 1, 30 June 2001, Pages 115-128.
- Vulliet, E., Cren-Olive', C. C.,Grenier-Loustalot, M.-F. 2009. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ Chem Lett.* v. 7, n.1 (2009), 1-12.
- Wagner J., 2001. *Membrane Filtration Handbook*. 2ª Ed. Osmonics. Minnetonka, MN.
- Wang Kai Yu Wang, Tai-Shung Chung, 2006. Fabrication of polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes for removal of chromate, (2006)
- Kai Yu Wang, Youchang Xiao, Tai-Shung Chung. *Chemical Engineering Science*, Volume 61, Issue 17, September 2006, Pages 5807-5817.
- Wang XL, Tsuru T, Nakao S and Kimura S. (a), *J. Membr. Sci.* 135 (1997) 19-32.
- Wang ey (b) (1995), *Ibid.* (b) *J. Membr. Sci.* 103 (1995) 117-133.
- Wijmans JG and Baker RW. , *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 1-21.
- Wang Jianlong, Chen Can (2009). Research review paper Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27 (2009) 195–226.
- Wang Kai Yu, Youchang Xiao, Tai-Shung Chung. *Chemical Engineering Science*, Volume 61, Issue 17, September 2006, Pages 5807-5817.
- Wang X.-l, J.-f. Wei, Z. Dai, K.-y. Zhao, H. Zhang,2012. Preparation and characterization of negatively charged hollow fiber nanofiltration membrane by plasma-induced graft polymerization, *Desalination* 286, 138–144.
- Wang, A. ,2002. UPW's membrane technology application trend on semiconductor, *Semicon. Man. Tech. Workshop (IEEE)*, pp. 294–298.
- Wanninkhof, R., G. H. Park, T. Takahashi, R. A. Feely, J. L. Bullister, and S. C. Doney, 2013: Changes in deep-water CO2 concentrations over the last several decades determined from discrete pCO2 measurements. *Deep-Sea Res. Pt. I*, 74, 48–63.
- Wanninkhof, R., W. E. Asher, D. T. Ho, C. Sweeney, and W. R. McGillis, 2009: Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 1, 213–244.
- Warshawsky A., N. Kahana, V. Kampel, I. Rogachev, E. Meinhardt, R. Kautzmann, J.L. Cortina, C. Sampaio, *Macromol. Mater. Eng.* 283 (200 0) 103-114.
- Wasserlab, 2016. Generalidades sobre Agua Purificada.

- Water for Injection Generation Plant (/media/pdf/Water for Injection Generation Plant Brochure.pdf)
- WB (The World Bank Group), 2014. Catalog Sources: World Development Indicators, data source: Food and Agriculture Organization, AQUASTAT data. Available online: <http://data.worldbank.org/indicator>,
- WB (The World Bank) 2014. <http://data.worldbank.org/indicator>;
- WB (The World Bank) 2014. World development indicators, 2014.
- WBCSD (World Business Council for Sustainable Development) (2006). Facts and trends water. http://www.unwater.org/downloads/Water_facts_and_trends.pdf;<http://www.wbcasd.org/>
- WEC (World Energy Council). 2010. *Water for Energy* London, WEC. http://www.worldenergy.org/documents/water_energy_1.pdf.
- WEF (World Economic Forum) (2013).” Global Risks 2013 Eighth Edition”. Lee Howell. Editor in Chief . http://www3.weforum.org/docs/WEF_GlobalRisks_Report_2013.pdf;
- WEF (World Economic Forum) (2013).” Global Risks 2013 Eighth Edition”. Lee Howell. Editor in Chief. http://www3.weforum.org/docs/WEF_GlobalRisks_Report_2013.pdf. Adapted from *Shaping Climate-Resilient Development: A Framework for Decision-Making*. 2009. Economics of Climate Adaptation Working Group.
- WEF, (*World Economic Forum*) 2016. ”Global Risks 2016” . 11th Edition”. REF: 080116
- WEF, (*World Economic Forum*), 2015),” Global Risks 2015 . 10h Edition”.
- X. Wei, Z. Wang, Z. Zhang, J. Wang, S. Wang, *J. Membr. Sci.*,351 (2010) 222-233.
- Wei X., Z. Wang, Z. Zhang, J. Wang, S. Wang, 2010. Surface modification of commercial aromatic polyamide reverse osmosis membranes by graft polymerization of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin, *Journal of Membrane Science*, 351, 222-233
- Wesolowska K., S. Koterb, M. Bodzek.,2004. Modelling of nanofiltration in softening water Desalination Volume 162, Pages 137–151
- WHO, 2012. WHO Expert Committee on specifications for pharmaceutical preparations. Forty-sixth report. *Technical Report Series No. 970*.
- WHO, 2012. Answers from pharmacopeias. Internacional Meeting of World Pharmacopeias. WHO, Geneva (29 February to 2 March 2012).
- Winston Ho, W.S. , Sirkar, K.K., 1992. (Eds.) “Membrane Handbook”. Chapman & Hall New York.
- Wise, B., 2002. Hot water sanitization membranes tackle microbes in RO permeate water, *Chemical Processing* 15,1-2.
- Wong, P.P., I.J. Losada, J.-P. Gattuso, J. Hinkel, A. Khattabi, K.L. McInnes, Y. Saito, and A. Sallenger, 2014: Chapter 5. Coastal systems and low-lying areas. In: *Climate Change 2014: Impacts,Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Field, C.B., V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girmga, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, and L.L.White (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 361-409.
- Wood, J. , Gifford, J. , Arba, J. , Shaw, M., 2010. Production of ultrapure water by continuous electrodeionization, *Desalination* 250, 973–976.
- Wood, V., 2008. Continuous electrodeionisation for power plants, *Filt. Sep.* 45 (5) 17–19
- WRG (2030 Water Resources Group). 2009.2013. *Managing Water Use in Scarce Environments: A Catalogue of Case Studies*. Washington, DC, 2030 WRG.
- WRI (World Resources Institute) 2013. Tim Searchinger, Craig Hanson, Janet
- WSTS (World Semiconductor Trade Statistics) ,2016. “Worldwide Semiconductor Market is Expected to be Slightly Positive in 2016 and Grow Moderately in 2017,” <https://www.wsts.org/PRESS/Recent-News-Release>;
- WWAP (2015) with data from the FAO AQUASTAT database.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme) 2015. *The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World*. Paris, UNESCO. <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>

- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2014. The United Nations World Water Development Report 2014: Water and Energy. Paris, UNESCO.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2015. The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World. Paris, UNESCO.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2016. The United Nations World Water Development Report 2016: Water and Jobs. Paris, UNESCO.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). 2017. The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource. Paris, UNESCO. <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002471/247153e.pdf>
- WWAP (World Water Assessment Programme). 2012. *The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk*. Paris, UNESCO.
- www.gwp.org;
- www.inweh.unu.edu;
- www.ncsli.org/i/c/TransactionLib/128.326.ppt.
- www.ncsli.org/i/c/TransactionLib/128.326.ppt.
- www.peacechild.org ; water@peacechild.org; <http://hdr.undp.org>; www.peacechild.org;
- www.veoliawatertechnologies.com/orion/en/.
- Xu, H.-m., Wei, J.-f., Wang, X.-l., 2014. Nanofiltration hollow fiber membranes with high charge density prepared by simultaneous electron beam radiation induced graft polymerization for removal of Cr(VI). *Desalination* 346, 122-130.
- Andriy E. Yaroshchuk, Volker Ribitsch .*Chemical Engineering Journal, Volume 80, Issues 1–3, 1 December 2000, Pages 203-214*.
- Yaroshchuk A, Staude E., *Desalination* 79 (1992) 1-15.
- Yaroshchuk AE., *J. Membr. Sci.* 198 (2002) 285-297.
- Yaroshchuk, A., Staude, E. Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications, *Desalination* 79 (1992) 1–15.
- Yingchoncharoen Phatsapong, Kalinowski Danuta S. and Richardson Des R., 2016. Lipid-Based Drug Delivery Systems in Cancer Therapy: What Is Available and What Is Yet to Come. *Pharmacological Reviews* 68 (3) 701-787. DOI: <https://doi.org/10.1124/pr.115.012070>
- Z. Yong, Y. Sanchuan, L. Meihong, G. Congjie, *J. Membr. Sci.* (2006) 162-168.
- Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S.A. and Wert E.C., 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science*, Volume 270, Issues 1- 2, Pages 88-100.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C. and Yoon, J., 2007, Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Desalination*. 202, 16-23
- S. Yu, M. Liu, Z. L++, Y. Zhou, C. Gao, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 155-164.
- Zeman L, Denault L., 1992. Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Part I. Method development, *J. Membr. Sci.* 71,221.
- Zhang H., H. Mao, J. Wang, R. Ding, Z. Du., 2014. Mineralization-inspired preparation of composite membranes with polyethyleneimine – nanoparticle hybrid active layer for solvent resistant nano filtration, *J. Membr. Sci.* 470, 70–79.
- Zhou, J J. ; X. Zhang, Y. Wang, X. Hu, A. Larbot, M. Persin. 2009. Electrokinetic characterization of the Al₂O₃ ceramic MF membrane by streaming potential measurements. *Desalination*, 235: 102–109.

APENDICE DOCUMENTAL

SOBRE EL AUTOR:

Alberto Otero Fernández

Ldo. en Farmacia y Graduado en Optica y Optometría

Master Universitario en Ingeniería Química :“Producción y Consumo Sostenible”

Durante el desarrollo de la Tesis Doctoral se han publicado los siguientes trabajos:

PUBLICACIONES

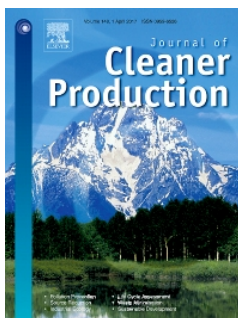
Ms. Ref. No.: JCLEPRO-D-16-04360R1

Title: **Concentration-Polarization in nanofiltration of low concentration Cr(VI) aqueous solutions. Effect of operative conditions on retention.**

A Otero-Fernández; José A Otero; Ángel Maroto-Valiente; Javier Carmona; Laura Palacio; Pedro Prádanos; Antonio Hernandez.

[Journal of Cleaner Production 150 \(2017\) 243-252](#)

Journal of Cleaner Production



Source Normalized Impact per Paper (SNIP): 2.272

SCImago Journal Rank (SJR): 1.721

Impact Factor: 4.959 (2015)

5 Year Impact Factor: 5.315 (2015)

Volumes: Volumes 140-169

Issues: 30 issues

[Supports Open Access](#)

ISSN: 09596526 ; [View on ScienceDirect](#); [Go to Journal Website](#)

Title: **Reduction to safe levels of Pb(II) in water by a small tubular membrane nanofiltration plant.**

A. Otero-Fernández, J.A. Otero, A. Maroto-Valiente, J.I. Calvo, L. Palacio, P. Prádanos and A. Hernández

Journal of Hazardous Materials (Pendiente de aceptación- **2017**).



ISSN: 0304-3894 [Journal Metrics](#); CiteScore: **5.54** ; [More about CiteScore](#)

- Impact Factor: **4.836**
- 5-Year Impact Factor: **5.641**
- Source Normalized Impact per Paper (SNIP): **1.856**
- SCImago Journal Rank (SJR): **1.692**

.....

XPS Study of the Composition and Structure Nanofiltration (NF) and Reverse Osmosis (RO) Membranes

Aitor Hornés¹, Angel Maroto-Valiente¹, J.A. Otero ²; A. Otero-Fernández²; M.D. Fernández ³

Procedia Engineering 44 (2012) 1482 – 1483

ISSN: 1877-705

.....

Treatment of Wastewater. Removal of Heavy Metals by Nanofiltration. Case study: use of TFC Membranes to Separate Cr (VI) in Industrial Pilot Plant.

J.A. Otero ¹, O. Mazarrasa ¹, A. Otero-Fernández¹, M. D. Fernández ², P. Prádanos ³, A. Maroto-Valiente⁴

Procedia Engineering 44 (2012) 2020 – 2022

ISSN: 1877-705

.....

Use of Nanofiltration Aromatic Polyamide Membranes. Case Study: Influence of Operating Conditions on the Rejection of Pb (II) in Aqueous Solutions at Industrial Pilot Plant (P3-147)

J.A. Otero ¹, [A. Otero-Fernández](#) ¹, M. D. Fernández ², L. Palacio³, P. Prádanos ³.

Procedia Engineering 44 (2012) 2023 – 2025

ISSN: 1877-705

.....
NUEVAS APLICACIONES DE LA NANOFILTRACIÓN PARA PRODUCCIÓN DE AGUA DE CALIDAD FARMACÉUTICA

[A. Otero-Fernández](#) ², P. Díaz¹, S. Luguera¹, P. González¹, A. Maroto², J. A. Otero¹

¹ **Universidad de Cantabria:** www.unican.es ; ² **UNED :** www.uned.es

RETEMA (ISSN 1130-9881) N° 186 | SEPTIEMBRE/OCTUBRE 2015; pag 32-40

.....
Eliminación de la contaminación de las aguas originada por productos farmacéuticos y cuidado personal mediante filtración con membranas.

JA Otero, P. Diáz, S. Luguera, P.González, C. Aristizabal, G. Peñuela, F. Hernández, [A. Otero-Fernández](#), A. Maroto.

RETEMA (ISSN 1130-9881) Año 2014, Año 27, número 172, pag. 50-59

.....
Tratamiento mediante Nanofiltración (NF) de la contaminación inorgánica de las aguas destinadas al consumo público: Eliminación de metales pesados (II). Arsénico.

[J.A. Otero](#), [A. Otero-Fernandez](#)

RETEMA (ISSN 1130-9881) Año 2010, Año n° 23, Número 140, pag 46-55.

.....
Tratamiento mediante nanofiltración (NF) de la contaminación de las aguas destinadas al consumo público por metales pesados(I). Eliminación de Cromo.

[J.A. Otero](#), [A. Otero-Fernandez](#)

RETEMA (ISSN 1130-9881) Año 2009, Año n° 22, Número 135, pag 8-19

.....
Aplicaciones de la nanofiltración (NF) en la producción de agua potable(III): Eliminación de Pesticidas

[J.A. Otero](#), J. Villasante; G. Lena; [A. Otero-Fernandez](#); V. Silva; A. Hernandez

RETEMA (ISSN 1130-9881) Año 2008, Año n° 21, Número 130, pag 8-19

CONGRESOS INTERNACIONALES

9th Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology, which took place in Santander, Spain, from May 25-28, **2014 (CITEM 2014)**

CITEM 2014 – IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology

Book of abstracts

Editors: Alfredo Ortiz and Daniel Gorri

ISBN: 978-84-697-0397-7

Depósito legal: SA-299-2014

.....
"Membrane characterization by AFM and influence of operating conditions on the rejection of Cr(VI) from single aqueous solutions by nanofiltration (NF)" .

J.A. Otero, P. Díaz, P. González, E. Noriega, A. Otero-Fernández, A. Hernández

.....
"Analysis of lead (II) retention from single aqueous solutions by TFC aromatic polyamide nanofiltration (NF) membrane and characterization by XPS"

J. A. Otero, S. Luguera, A. E. Sarabia, A. Otero-Fernández, A. Maroto-Valiente, L. Palacio, P. Prádanos

.....

EUROMEMBRANE 2012 Conference
London, 23rd-27th September 2012

<http://www.euromembrane2012.com/>

ISBN: 978-1-62748-614-9

.....
XPS Study of the Composition and Structure Nanofiltration (NF) and Reverse Osmosis (RO) Membranes (P2-129)

Aitor Hornés¹, Angel Maroto-Valiente¹, J.A. Otero ²; A. Otero-Fernández²; M.D. Fernández ³

.....
Treatment of Wastewater. Removal of Heavy Metals by Nanofiltration. Case study: use of TFC Membranes to Separate Cr (VI) in Industrial Pilot Plant. (P3-146)

J.A. Otero ¹, O. Mazarrasa ¹, A. Otero-Fernández¹, M. D. Fernández ², P. Prádanos ³, A. Maroto-Valiente⁴

.....
Use of Nanofiltration Aromatic Polyamide Membranes. Case Study: Influence of Operating Conditions on the Rejection of Pb (II) in Aqueous Solutions at Industrial Pilot Plant (P3-147)

J.A. Otero ¹, A. Otero-Fernández¹, M. D. Fernández ², L. Palacio³, P. Prádanos ³.

.....

VII Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology (CITEM 2010)

April 11-14 , 2010; SINTRA (Portugal)

<http://www.dq.fct.unl.pt/CITEM2010/>

ISBN 978-972-8893-23-1

CITEM 2010 - VIIth Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology

Book of Abstracts

Deposito Legal 308593/10

Published by: Faculdade de Ciências e Tecnologia.Universidade Nova de Lisboa. Campus de Caparica
2829-516 Caparica, Portugal

.....
Pharmaceutical water quality production by reverse osmosis. Control of plant and recovery, recycling and reuse of stream.

J.A. Otero a,* , A. Otero-Fernández a (PA16).

.....

CONGRESOS NACIONALES

.....
**XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química
(Santander 2013)**

ISBN: 978-84-695-8511-5

Depósito Legal: SA-510-2013

APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS) A LA DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS DE NANOFILTRACIÓN

Aitor Hornés¹, Angel Maroto-Valiente¹, A. Otero-Fernández², J.A. Otero^{2,*}

.....