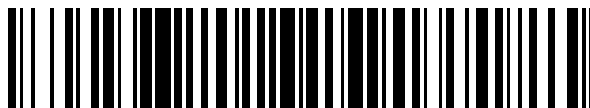


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 151**

21 Número de solicitud: 201630931

51 Int. Cl.:

**B01D 71/56** (2006.01)  
**B01D 65/06** (2006.01)  
**B01D 69/04** (2006.01)  
**B01D 61/02** (2006.01)  
**B01D 61/14** (2006.01)  
**C02F 103/02** (2006.01)  
**C02F 103/08** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:  
**08.07.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:  
**10.11.2016**

Fecha de concesión:  
**11.10.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:  
**19.10.2017**

73 Titular/es:

**VALORIZA AGUA S.L (50.0%)**  
**Paseo de la Castellana 83-85**  
**28046 Madrid (Madrid) ES y**  
**FUNDACIÓN IMDEA AGUA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CAMPOS POZUELO, Elena;**  
**TERRERO RODRÍGUEZ, Patricia;**  
**ZARZO MARTÍNEZ, Domingo;**  
**MOLINA SERRANO, Francisco José;**  
**CALZADA GARZÓN, Mercedes Antounet;**  
**GARCÍA PACHECO, Raquel;**  
**MOLINA MARTÍNEZ, Serena;**  
**RODRÍGUEZ SÁEZ, Laura;**  
**RABADÁN, Francisco Javier;**  
**LANDABURU AGUIRRE, Junkal;**  
**ORTÍZ DE LEJARAZU LARRAÑAGA, Amaia y**  
**GARCÍA CALVO, Eloy**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

54 Título: **PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA CON ENROLLAMIENTO EN ESPIRAL QUE HAN AGOTADO SU VIDA ÚTIL EN MEMBRANAS DE UTILIDAD INDUSTRIAL**

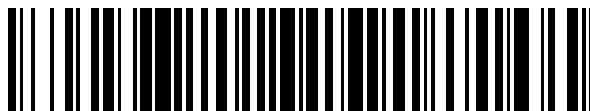
ES 2 589 151 B1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 151**

21 Número de solicitud: 201630931

57 Resúmen:

Proceso de transformación de membranas de poliamida con enrollamiento en espiral que han agotado su vida útil en membranas de utilidad industrial. El proceso comprende la exposición de una membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11, 21) tras ser utilizada en un proceso industrial, tal como la desalinización de agua salobre de pozos o la desalación de agua de mar, a una disolución de un compuesto con una concentración de cloro libre superior a 100 ppm a un nivel de exposición igual o superior a 1.000 ppm·h estando dicha disolución o bien en reposo o bien en recirculación para mantener constante la concentración de cloro libre. Se obtienen membranas recicladas de nanofiltración o ultrafiltración con una permeabilidad mayor a la de la membrana desechada y con un rechazo en sales divalentes mayor del 30% y menor de 30%, respectivamente.

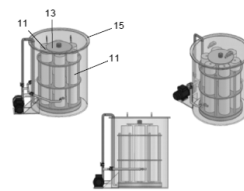


FIG. 2a

**DESCRIPCIÓN**

PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA CON ENROLLAMIENTO EN ESPIRAL QUE HAN AGOTADO SU VIDA ÚTIL EN MEMBRANAS DE UTILIDAD INDUSTRIAL

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al reciclaje de membranas de poliamida con enrollamiento en espiral que han agotado su período de vida útil.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La desalación mediante membranas de poliamida con enrollamiento en espiral se ha consolidado en la última década como una tecnología madura y muy asentada en el mercado internacional. De hecho, la tecnología de la ósmosis inversa ocupa el 65% de los procesos de desalación.

Las membranas están constituidas por una serie de materiales muy duraderos, en su mayoría polímeros como poliamida, polisulfona, polipropileno, poliéster, fibra de vidrio, etc. Sin embargo, las membranas tienen una vida útil limitada, cuya duración depende de muchos factores, principalmente relacionados con la calidad del agua a tratar, las sustancias químicas empleadas en el pretratamiento y las condiciones de proceso de filtración. De hecho, aunque muchos fabricantes aconsejan su reposición después de 3-7 años de uso, existen plantas que extienden la vida de sus membranas mucho más tiempo. No obstante, antes o después, la membrana pierde sus propiedades respecto a la permeabilidad del agua y a su capacidad de rechazar sales y materia orgánica. Una vez que dichas propiedades decaen, la cuestión a resolver es qué se hace con ellas.

Debe tenerse en cuenta al respecto que según datos de junio de 2015 ofrecidos por la Asociación Internacional de desalación (IDA ) [1], en el mundo hay instaladas más de 18,400 plantas de desalación en 150 países, que suman una capacidad de agua desalada de más de 86,8 Hm<sup>3</sup>/día, de los cuales alrededor de 56,4 Hm<sup>3</sup>/día son obtenidos mediante membranas de ósmosis inversa y cerca de 1.7 Hm<sup>3</sup>/día son obtenidos mediante membranas de nanofiltración. En ambos casos se trata de membranas de poliamida con enrollamiento en espiral. En España, la Asociación Española de Desalación y Reutilización (AEDYR) tiene

- registradas 711 plantas de desalación con una capacidad total instalada de 5,4 Hm<sup>3</sup>/día. También existen pequeñas plantas privadas (con una capacidad inferior a 500 m<sup>3</sup>/día) que incrementan la cifra total a aproximadamente 950 instalaciones. En términos generales, se considera que para generar 1.000 m<sup>3</sup> agua desalada se necesitan alrededor de 100 módulos
- 5 de membrana con enrollamiento en espiral (cilindros de 1 m de longitud y 20 cm de diámetro). Haciendo un simple cálculo podemos observar que a día de hoy la suma de módulos de ósmosis inversa instalados en el mundo podría ascender a 5,6 millones de unidades. Si consideramos una tasa de reposición anual del 15% y el peso medio de las membranas desechadas (22 Kg), más de 80.000 módulos de membranas (>1000 Tn) se
- 10 desechan en España al año. Mundialmente la cifra asciende a más de 840.000 módulos. Puesto que actualmente las membranas desechadas son almacenadas en vertederos, si consideramos las cifras anteriores, probablemente más de 14.000 toneladas al año de material plástico estén siendo depositadas en los vertederos.
- 15 Hoy en día hay desaladoras que tratan de aprovechar al máximo sus membranas, por ejemplo, cambiándolas de posición dentro de los tubos de presión. Sin embargo, una vez agotadas las posibilidades y los ciclos de limpieza, las membranas inevitablemente acaban siendo depositadas en vertederos.
- 20 El objetivo general de la presente invención es paliar en cierta medida esta situación e intentar reciclar o reutilizar dichas membranas desechadas para diferentes usos, entre los que podemos mencionar:
- Membranas de sacrificio (membranas recicladas pero con propiedades similares a las comerciales). Dentro de los tubos de presión que conforman los bastidores del
- 25 proceso de ósmosis, la primera membrana es la que más sufre ensuciamiento orgánico y la última la que más sufre el ensuciamiento inorgánico. Por tanto si en lugar de emplear membranas nuevas se emplean membranas recicladas, el coste de reposición será menor.- Ablandamiento de agua salobre (membranas de nanofiltración recicladas).

30 - Pretratamiento del agua antes de entrar al proceso de ósmosis inversa. Tanto las membranas de nanofiltración y ultrafiltración recicladas podrían emplearse como pretratamiento para mejorar la calidad del agua antes de someterla al proceso de ósmosis. Aunque en España no es una práctica habitual, internacionalmente en las

desaladoras de nueva construcción sí se está empleando (con membranas comerciales).

- Tratamiento de agua residual. Las membranas recicladas podrían emplearse en la regeneración de agua residual para su posterior reutilización. En función de la calidad de agua deseable se podría emplear membranas de ósmosis, nanofiltración o ultrafiltración recicladas.

5

A nivel de investigación existen algunas iniciativas de reciclaje. Rodríguez et al. [1,2], investigaron sobre la transformación de membranas desechadas de ósmosis inversa exponiéndolas a distintos agentes oxidantes como hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno y permanganato potásico, siendo este último el más favorable en las condiciones empleadas. Fruto de este trabajo y considerando los niveles de exposición usados, los investigadores determinaron que el mejor agente de transformación es el permanganato potásico.

15

En el documento WO 2004/069392 [3] se describe un proceso para reconvertir membranas de ósmosis inversa obsoletas procedentes de plantas de desalinización de aguas o plantas similares, para su posterior utilización como filtros en el rango de la microfiltración en otro tipo de plantas de tratamiento como por ejemplo depuradoras de aguas residuales. El proceso consiste en la eliminación de la capa activa de la membrana, mediante el empleo de un producto decapante adecuado que no perjudique la capa microporosa de la membrana. El agente químico empleado en la transformación fue el permanganato potásico.

20

Por otro lado, en investigaciones posteriores se determinó que son las disoluciones básicas, concentradas de cloro libre las más favorables para eliminar la capa de poliamida de la membrana (capa fundamental en el proceso de ósmosis inversa ya que es la que ejerce como barrera selectiva al paso de iones). El agente comúnmente empleado es el hipoclorito de sodio.

25

Algunos autores han establecido el nivel de exposición adecuado para la transformación de las membranas de ósmosis inversa a ultrafiltración [4,5]. El grupo de tecnología de membranas de IMDEA Agua ha conseguido determinar también las condiciones límite necesarias para la transformación a membranas de nanofiltración y ultrafiltración [6,7].

30

En concreto, en el documento [7] se revelan concentraciones de hipoclorito de sodio y tiempos de exposición para la transformación de membranas de ósmosis inversa desechada en membranas de nanofiltración y ultrafiltración a escala laboratorio. Específicamente, se trabajó con una concentración de 124 ppm de hipoclorito de sodio y unos tiempos de exposición específicos: 50 h para transformar las propiedades a nanofiltración y 242 h para ultrafiltración. Ahora bien, los tiempos de exposición mencionados en [7] son demasiado largos para ser escalables a nivel industrial, por lo que los inventores continuaron explorando concentraciones y tiempos de exposición. Los rangos de transformación obtenidos se muestran en el presente documento.

10

El motivo por el cual el uso de hipoclorito de sodio (NaOCl) es más comúnmente empleado para la modificación y degradación de las membranas de poliamida reside en su poder oxidante. En disolución acuosa, el NaOCl se disocia totalmente formando hidróxido de sodio (NaOH) y ácido hipocloroso (HOCl). Este último está en equilibrio con otras dos especies: el ión hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) y el cloro gas ( $\text{Cl}_2(\text{g})$ ) [13]. Las especies HOCl y  $\text{OCl}^-$  son comúnmente denominadas cloro libre y aumentan o disminuye su concentración en función de si el pH es ácido o básico, respectivamente. A pH básico ( $>10$ ), la mayor especie presente es  $\text{OCl}^-$  (99,7%) [8]. Hay abundante literatura entorno a la degradación de la poliamida mediante ataque de cloro y aunque en algunos casos existe controversia, se acepta comúnmente que es un proceso complejo. Las variaciones en los rendimientos de filtración de las membranas expuestas a cloro libre están atribuidas a cambios estructurales específicos en la capa activa de las membranas, la poliamida [11]. Estos cambios estructurales dependen en gran medida de la composición de la poliamida, del proceso de preparación de la misma, del tipo de poliamida (aromática o lineal), del grado de entrecruzamiento [14] y además de la concentración del cloro, el pH y el tiempo de exposición al que se sometan las membranas. Generalmente, las disoluciones ácidas de cloro (HOCl como especie dominante) provocan una disminución de la capacidad de rechazo y de la permeabilidad de las membranas, mientras que las disoluciones básicas ( $\text{ClO}^-$  como especie dominante) disminuyen la capacidad de rechazo pero permiten aumentar la permeabilidad de la membrana.

30

Algunos autores describen diversos posibles mecanismos de alteración de la poliamida mediante el ataque de cloro [9, 10, 12, 14]. En la Figura 1 se muestra en términos generales en qué consisten estos mecanismos. Por un lado puede darse una reacción de activación reversible del grupo amida de cadena lineal, para formar una *N*-Cloroamida, que consiste en

una sustitución formal del átomo de hidrógeno por un átomo de cloro. En este caso, el enlace original amida puede llegar a restablecerse en condiciones básicas sin pérdida de propiedades de la poliamida. Por otro lado, las cadenas aromáticas pueden reaccionar con el del producto intermedio, *N*-cloroamida (-O=C-N-Cl), o con otros cloros de la disolución, a través de una reacción irreversible en el anillo aromático (Transposición de Orton). Finalmente se produce una reacción en cadena provocando la desfragmentación de la cadena de poliamida y generándose diversos subproductos tales como anillos de benceno cloro sustituidos, derivados de la quinona u otros grupos de oxidación.

## 10 SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona un proceso de transformación de una membrana de poliamida con enrollamiento en espiral, con al menos una capa selectiva de poliamida, desechada por haber agotado su vida útil en una membrana reciclada de nanofiltración cuya permeabilidad sea mayor a la de la membrana desechada y cuyo rechazo en sales divalentes sea > 30% o en una membrana reciclada de ultrafiltración cuya permeabilidad sea mayor a la de la membrana desechada y cuyo rechazo en sales divalentes sea <30%. El proceso comprende la exposición de dicha membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada a una disolución de un compuesto con una concentración de cloro libre superior a 100 ppm a un nivel de exposición igual o superior a 1.000 ppm·h y puede llevarse a cabo estando dicha disolución en reposo cuando está en contacto con la membrana desechada (proceso de transformación pasiva) o bien haciendo recircular dicha disolución a través de la membrana para favorecer el contacto entre la disolución y la superficie de la membrana (proceso de transformación activa).

En el caso de membranas utilizadas en su vida útil para tratar agua salobre de pozos, el nivel de exposición está comprendido entre 1.000 y 100.000 ppm·h (transformación pasiva) o entre 1.000 y 50.000 ppm·h (transformación activa). Si la membrana desechada tiene un coeficiente de rechazo de sales menor del 90%, el nivel de exposición está comprendido entre 1.000 y 60.000 ppm·h (transformación pasiva) o entre 1.000 y 35.000 ppm·h (transformación activa), obteniéndose una membrana reciclada de nanofiltración en el rango 1.000 - 15.000 ppm·h en ambos procesos y una membrana reciclada de ultrafiltración en el rango 10.000 - 60.000 ppm·h (transformación pasiva) o en el rango 10.000 - 35.000 ppm·h (transformación activa). Si la membrana desechada tiene un coeficiente de rechazo de sales mayor o igual al 90%, el nivel de exposición está comprendido entre 2.000 y 100.000 ppm·h

(transformación pasiva) o entre 2.000 y 50.000 ppm·h (transformación activa), obteniéndose una membrana reciclada de nanofiltración en el rango 2.000 - 25.000 ppm·h en ambos procesos y una membrana reciclada de ultrafiltración en el rango 15.000 - 100.000 ppm·h (transformación pasiva) o en el rango 15.000 y 50.000 ppm·h (transformación activa).

5

En el caso de membranas utilizadas en su vida útil para tratar agua de mar, el nivel de exposición está comprendido entre 2.500 y 400.000 ppm·h (transformación pasiva) o entre 2.500 y 100.000 ppm·h (transformación activa). Si la membrana desechada tiene un coeficiente de rechazo de sales menor del 90%, el nivel de exposición está comprendido entre 2.500 y 200.000 ppm·h (transformación pasiva) o entre 2.500 y 50.000 ppm·h (transformación activa), obteniéndose una membrana reciclada de nanofiltración en el rango 2.500 - 100.000 ppm·h (transformación pasiva) o en el rango 2.500 y 30.000 ppm·h (transformación activa) y una membrana reciclada de ultrafiltración en el rango 20.000 - 200.000 ppm·h (transformación pasiva) o en el rango 20.000 y 50.000 ppm·h (transformación activa). Si la membrana desechada tiene un coeficiente de rechazo de sales mayor o igual al 90%, el nivel de exposición está comprendido entre 3.500 y 400.000 ppm·h (transformación pasiva) o entre 3.500 y 100.000 ppm·h (transformación activa), obteniéndose una membrana reciclada de nanofiltración en el rango 3.500 - 150.000 ppm·h (transformación pasiva) o en el rango 3.500-35.000 ppm·h (transformación activa) y una membrana reciclada de ultrafiltración en el rango 30.000 - 400.000 ppm·h (transformación pasiva) o entre 30.000 y 100.000 ppm·h (transformación activa).

Además, utilizando un nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada a dicha disolución comprendido entre 400.000 ppm·h y 2.000.000 ppm·h, se obtiene como membrana transformada una membrana de ultrafiltración con una permeabilidad mayor a la de la membrana desechada y una capacidad de rechazo de materia orgánica propia de una membrana transformada de ultrafiltración.

El proceso de transformación pasiva se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

30

a) disponer la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada en un depósito;

b) introducir en el depósito una disolución de un compuesto (tal como el hipoclorito de sodio) con una determinada concentración de cloro libre mediante un flujo dirigido



perpendicularmente al eje de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada hasta recubrirla completamente;

c) hacer circular dicha disolución a través de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada un tiempo predeterminado para liberar el aire contenido en ella;

d) exponer la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada a una disolución de dicho compuesto durante el tiempo correspondiente al nivel de exposición deseado, computado desde el final del paso anterior, estando dicha disolución en reposo.

e) retirar dicha disolución del depósito e introducir en él una disolución de un agente inhibidor de cloro libre (tal como el bisulfito sódico) para parar la reacción de transformación.

El proceso de transformación activa se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

a) disponer la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada en el interior de un tubo de presión;

b) hacer circular por el tubo de presión una disolución de un compuesto (tal como el hipoclorito de sodio) con una determinada concentración de cloro libre durante el tiempo correspondiente al nivel de exposición deseado de forma que se favorezca el contacto entre la disolución y la superficie de la membrana;

c) retirar dicha disolución del tubo de presión e introducir en él una disolución de un agente inhibidor de cloro libre (tal como el bisulfito sódico) para parar la reacción de transformación.

En una realización el compuesto utilizado en el proceso es hipoclorito de sodio.

Otras características y ventajas de la presente invención se desprenderán de la descripción detallada que sigue de realizaciones ilustrativas de su objeto en relación con las figuras que se acompañan.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra mecanismos conocidos de degradación de la poliamida mediante OCl<sup>-</sup> [12].

La Figura 2a muestra tres vistas esquemáticas en perspectiva de una instalación para llevar a cabo el procedimiento de transformación pasiva de la invención y la Figura 2b es un

diagrama de una instalación para llevar a cabo el procedimiento de transformación activa de la invención.

5 Las Figuras 3a y 3b son diagramas que muestran los valores de la permeabilidad de varias muestras de membranas recicladas utilizando el procedimiento de transformación pasiva de la invención. Las membranas tipo 1 corresponden a membranas que en su vida útil estuvieron tratando agua salobre y las membranas de tipo 2 corresponden a membranas que en su vida útil estuvieron tratando agua de mar. Las membranas desechadas han sido obtenidas utilizando disoluciones de hipoclorito sódico con cuatro concentraciones de cloro libre (124, 1.240, 6.200 y 12.400 ppm cloro libre) y distintos tiempos de exposición con objeto de someter las membranas desechadas a tres niveles fijos de exposición (6.200, 10 30.000 y 300.000 ppm·h). Además, a efectos de comparación, se muestra el valor de la permeabilidad de los dos tipos de membranas desechadas (Eol, iniciales de "End of Life").

15 Las Figuras 4a, 4b son diagramas que muestran los valores de los coeficientes de rechazo en sales de las mismas membranas recicladas a las que se refieren las Figuras 3a y 3b.

Las Figuras 5a y 5b son diagramas que muestran los valores de la permeabilidad y de los coeficientes de rechazo de varias muestras de membranas recicladas utilizando el procedimiento de transformación pasiva de la invención. Han sido obtenidas transformando membranas de ósmosis inversa desechadas, con distinto ensuciamiento, utilizando disoluciones de hipoclorito sódico con un nivel de exposición de cloro libre moderado (6.556 y 12.601 ppm·h). Algunas muestras son de tipo 1 (agua salobre) y otras son de tipo 2 (agua de mar).

25 Las Figuras 6a y 6b son diagramas que muestran los valores de la permeabilidad y de los coeficientes de rechazo de varias muestras de membranas recicladas de poliamida con enrollamiento en espiral, utilizando el procedimiento de transformación pasiva de la invención. En concreto en este ejemplo, han sido obtenidas transformando membranas de ósmosis inversa desechadas, con distinto ensuciamiento, utilizando disoluciones de hipoclorito sódico con un nivel de exposición de cloro libre alto (90.917, 369.267 y 660.867 ppm·h). Algunas muestras son de tipo 1 (agua salobre) y otras son de tipo 2 (agua de mar).

Las Figuras 7a y 7b son diagramas que muestran resultados de permeabilidad y coeficientes de rechazo obtenidos utilizando el procedimiento de transformación activa de la invención.

5 Las Figuras 8a y 8b son diagramas que muestran comparativamente los resultados medios de los coeficientes de rechazo de iones monovalentes y divalentes de una membrana desechada y de membranas transformadas a partir de membranas desechadas procedentes de la misma desaladora utilizando un procedimiento activo y un procedimiento pasivo de transformación con dos niveles de exposición de cloro libre.

## 10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

El objetivo de la presente invención es conseguir un procedimiento de transformación de membranas de poliamida con enrollamiento en espiral desechadas en membranas recicladas que sean viables industrialmente y, en particular, membranas recicladas de nanofiltración (NF) cuya permeabilidad sea mayor a la de la membrana desechada y cuyo rechazo en sales divalentes sea  $> 30\%$  o en una membrana reciclada de ultrafiltración cuya permeabilidad sea mayor a la de la membrana desechada y cuyo rechazo en sales divalentes sea  $< 30\%$ .

20 Preferentemente, las membranas recicladas de nanofiltración tienen una permeabilidad mayor de  $1,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  y las membranas recicladas de ultrafiltración una permeabilidad mayor de  $4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

Los inventores han encontrado que ese resultado puede obtenerse exponiendo las membranas de poliamida con enrollamiento en espiral desechadas a una disolución de un compuesto (tal como el hipoclorito sódico) con una determinada concentración de cloro libre combinando adecuadamente la concentración de cloro libre (ppm) y el tiempo de exposición (h) o, lo que es lo mismo, sometiendo a las membranas de poliamida con enrollamiento en espiral desechadas a un nivel de exposición (ppm·h) preestablecido. El efecto del nivel de exposición de la membrana al cloro libre, a pH básico, depende fundamentalmente de los dos factores: concentración de cloro libre y tiempo de exposición. Por otra parte, la transformación de las membranas desechadas puede llevarse a cabo de manera pasiva o activa.

## Transformación pasiva

Dicha exposición puede llevarse a cabo de la manera ilustrada en la Figura 2a en la que las membranas de poliamida con enrollamiento en espiral desechadas 11 con configuración en espiral dispuestas en un carrusel 13 se colocan en el interior de un depósito 15 que se llena con una disolución de hipoclorito sódico procedente de un tanque de almacenamiento. Inicialmente la disolución se recircula de forma perpendicular al eje de las membranas de poliamida con enrollamiento en espiral desechadas 11. Una vez que el depósito 15 está lleno, se hace circular la disolución a través de ellas unos minutos para liberar el aire. Una vez terminado el tiempo de exposición programado se vacía el depósito 15 (llevando la disolución de hipoclorito sódico al tanque de almacenamiento), aprovechando así la disolución para más membranas. A continuación se llena el depósito (que todavía contiene las membranas) con una disolución con un agente reductor del cloro libre como es el bisulfito de sodio, para detener la reacción de transformación de las membranas. Este procedimiento puede repetirse para otro conjunto de membranas.

Las Figuras 3a, 3b y 4a, 4b se refieren a ensayos realizados con dos tipos de membranas de ósmosis inversa (que como ya se ha indicado son membranas de poliamida con enrollamiento en espiral), siendo la Membrana tipo 1 una membrana de la firma Toray® modelo TM 720-400 (BW) utilizada para desalinizar agua de pozo y la Membrana tipo 2 una membrana de la firma Hydranautics® modelo HSWC3 (SW) utilizada para desalinizar agua de mar. Esas Figuras ilustran combinaciones apropiadas para transformar membranas de ósmosis inversa desechadas en membranas de nanofiltración o en membranas de ultrafiltración. En el caso de la Membrana tipo 1 se deduce que, tras la exposición al cloro libre a un nivel de 6.200 ppm·h, la membrana transformada tiene unas propiedades dentro del rango de la nanofiltración (ver Figura 3a), similares a las de membranas comerciales tales como los modelos NF90 y NF270 de la firma comercial Dow Filmtec. En todos los modelos probados de tipo 1, a partir de 30.000 ppm·h las membranas recicladas adquirieron propiedades dentro del rango de la ultrafiltración.

En el caso de la Membrana tipo 2 (ver Figura 3b), muestran mayor resistencia al ataque del cloro libre, dando lugar a membranas recicladas de nanofiltración con niveles inferiores a 300.000 ppm·h y a membranas con propiedades de ultrafiltración, tras un nivel de exposición de 300.000 ppm·h, aunque con una permeabilidad baja (en cualquiera de los

niveles de exposición probados, se obtiene mucha mayor permeabilidad en las membranas tipo 1 que en las membranas tipo 2).

5 No obstante, y aunque no se muestra en ninguna figura, se realizó el mismo estudio con otros modelos dentro de las membranas tipo 2, permitiendo concluir que existe una diferencia de resistencia de la poliamida al ataque del cloro entre distintos modelos de membranas del tipo 2. A continuación se expone un ejemplo experimental empleando un nivel de exposición de 30.000 ppm·h y usando una disolución de 124 ppm de cloro libre. En estas condiciones se obtuvieron membranas recicladas de ultrafiltración en el caso de 10 modelos de agua de mar como SW30 y TM820C, mientras que el modelo HSWC3, como se ha mencionado anteriormente, mantuvo valores de nanofiltración.

Respecto a los efectos de la concentración y tiempo para un nivel de exposición fijo, se ha demostrado que las concentraciones bajas y tiempos de exposiciones muy largos, la 15 degradación de la poliamida tienen mayor efecto. Empleando como ejemplo igualmente la dosis de 30.000 ppm·h, membranas del tipo 2 como el modelo SW30 presentaron capacidad de rechazo en sales entre 20-68% al emplear disoluciones de transformación con las siguientes concentraciones: 1.240, 6.200 y 12.400 ppm, mientras que con la disolución poco concentrada (124 ppm) la capacidad de rechazo de sales fue <5%.

20 Las Figuras 5a y 5b se refieren a ensayos realizados con membranas de tipo 1 y de tipo 2. En la Figura 5a coexisten membranas del tipo 1 (las TM1, TM2, TM3, TM4 del modelo TM 720-400 con distinto grado de ensuciamiento) y del tipo 2 (las HSWC3 1 y 2 con distinto grado de ensuciamiento). Los resultados corroboran la diferencia de sensibilidad al cloro 25 libre entre las membranas tipo 1 y tipo 2. Las membranas tipo 1 que inicialmente mantienen propiedades de ósmosis inversa, adquieren propiedades de nanofiltración empleando disoluciones con un rango bajo-moderado de cloro libre (entre 6.556 y 12.601 ppm·h de cloro libre). Sin embargo cuando las membranas de tipo 1 inicialmente están deterioradas (coeficientes de rechazo de sales inferiores al 65%) se transforman directamente a 30 membranas de ultrafiltración tras 12.601 ppm·h de exposición al cloro libre (debido a la pérdida de la capacidad de rechazar sales).

Por otro lado, del análisis de las Figuras 5a y 5b, se corrobora que las membranas del tipo 2 son más resistentes al ataque del cloro, ya que con niveles bajos-moderados, se deduce

que ese nivel de exposición parece no afectar significativamente a las propiedades de membranas de ósmosis inversa utilizadas para desalar agua de mar, si bien esas membranas recuperadas podrían reinsertarse en procesos de ósmosis inversa, empleándose como membranas de sacrificio si se llegaran a colocar en la primera y/o la  
5 última posición dentro de los tubos de presión de las plantas de desalinización.

Las Figuras 6a y 6b son diagramas que muestran los valores de la permeabilidad y de los coeficientes de rechazo de varias membranas recicladas utilizando el procedimiento de transformación pasiva. En ambas Figuras coexisten membranas del tipo 1 (las TM 5 y TM 6 del modelo TM720-400 y las SU 1 y SU 2 del Modelo SU-720F) y tipo 2 (las HSWC3 2 y HSWC3 3). Analizando esas Figuras se deduce que las membranas desechadas de tipo 1 se transforman a membranas de ultrafiltración empleando un rango alto de cloro libre (entre 90.917 y 660.867 ppm·h). Por otro lado, se deduce que la transformación de membranas de tipo 2 a membranas de ultrafiltración es viable empleando un rango de nivel de exposición  
10 entre 369.267 y 660.867 ppm·h ya que se elimina completamente la poliamida. Se ha realizado experimentación hasta 2.000.000 ppm·h de cloro libre y se ha observado que aunque la permeabilidad de las membranas aumenta considerablemente (en el caso de membranas de tipo 1 se superan los  $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-2}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ), se sigue manteniendo la capacidad de rechazo típica de las membranas de ultrafiltración.  
15

Por último, fruto de otras investigaciones realizadas por los inventores, se ha detectado que es posible transformar las propiedades de las membranas desechadas a nanofiltración con una muy alta capacidad de rechazo, empleando un nivel de exposición inferior a los 6.200 ppm·h mostrados en la Figura 3a y 3b. Las muestras de membranas empleadas inicialmente  
20 tenían coeficientes de rechazo en sales superiores al 90%. Así modelos de membrana tipo 1 (agua salobre) perciben cambios en sus propiedades a los 2.500 ppm·h (duplican su permeabilidad y reducen sus coeficientes de rechazo en sales mixtas medidas por la conductividad, en más de 3 puntos de porcentaje). Por otro lado, en las membranas de tipo 2 se observan cambios sustanciales a partir de 4.000 ppm·h (se duplica la permeabilidad y el porcentaje de rechazo en sales se reduce más de un 2%).  
25  
30

## Transformación activa

En la transformación activa, la exposición de las membranas de poliamida con enrollamiento en espiral desechadas a una disolución de un compuesto con una determinada concentración de cloro libre (tal como el hipoclorito de sodio) se lleva a cabo de la manera ilustrada en la Figura 2b en la que una membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada 21 con configuración en espiral se coloca en el interior de un tubo de presión 22, por el que se hace circular dicha disolución desde el depósito de almacenamiento 24 gracias a la bomba 23. La disolución se recircula de forma paralela al eje de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada 21. Para mantener durante toda la transformación la concentración de cloro libre deseada en la disolución, el sistema dispone de una bomba dosificadora 27 para la dosificación en continuo de la concentración deseada de cloro libre. Una vez terminado el tiempo de exposición programado se paraliza el bombeo y se conserva en el depósito 24 la disolución para futuras transformaciones. A continuación se desplaza el volumen residual bombeando agua de aclarado desde el depósito 25 que se envía al depósito 26 para su tratamiento y neutralización antes de su vertido con compuesto apropiado suministrado por la bomba dosificadora 29. Este desplazamiento puede realizarse mediante la bomba 23 o con otra bomba instalada para tal fin. Posteriormente se recircula agua de aclarado desde el depósito 25 con un agente reductor del cloro libre (tal como el bisulfito de sodio) suministrado por la bomba dosificadora 28 como medida de seguridad para detener la reacción de transformación de la membrana 21. Esta recirculación puede realizarse mediante la bomba 23 o con otra bomba instalada para tal fin. Este procedimiento se puede realizar para la transformación simultánea de una o más membranas.

En la Figura 7a coexisten membranas del tipo 1 (las TM7, TM8 del modelo TM 720-400 de la misma desaladora y mismo grado de ensuciamiento) y del tipo 2 (las HSWC3 5 y 6 de la misma desaladora y mismo tipo de ensuciamiento). Los resultados indican que no existe una diferencia significativa entre la transformación activa y pasiva para la obtención de membranas de nanofiltración y ultrafiltración en el caso de las membranas de tipo 1. Sin embargo en el caso de las membranas de tipo 2 la transformación requiere menores niveles de exposición. En el caso de las membranas HSWC3 se obtienen valores de nanofiltración recirculando una disolución de hipoclorito de sodio durante 23.400 ppm·h y se obtienen membranas de ultrafiltración tras valores de 42.500 ppm·h. Igualmente que ocurre en la transformación pasiva, se mantiene la diferencia de sensibilidad al cloro libre entre las

membranas tipo 1 y tipo 2. La utilidad industrial de las membranas transformadas de forma activa es la misma que las transformadas de forma pasiva.

Las Figuras 8a y 8b muestran comparativamente los resultados medios de los coeficientes de rechazo de iones monovalentes y divalentes de membranas tipo 1, procedentes de una misma desaladora y transformadas con el procedimiento de transformación activa (Fig. 8a) y con el procedimiento de transformación pasiva (Fig. 8b) utilizando una disolución de hipoclorito de sodio de similar concentración. En esas Figuras, se utiliza el código Des para indicar los resultados de la membrana desechada y los códigos NF1 y NF2 para indicar los resultados obtenidos con transformaciones realizadas con unas concentraciones de, respectivamente, 6.500 ppm·h y 15.000 ppm·h. Como se deduce de dichas Figuras se obtienen resultados similares en ambos tipos de transformación. La permeabilidad media de las membranas transformadas aumenta con respecto a los valores de las membranas desechadas 1,5 y 2,8 veces, para los niveles de exposición 1 y 2 respectivamente. En todos los casos los coeficientes de iones divalentes superan el valor de 30%.

Aunque se ha descrito la presente invención en conexión con varias realizaciones, puede apreciarse a partir de la descripción que pueden hacerse varias combinaciones de elementos, variaciones o mejoras en ellas y que están dentro del alcance de la invención definido en las reivindicaciones adjuntas.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] WO 2004/069392 PROCESO DE RECONVERSION DE MEMBRANAS DE ÓSMOSIS INVERSA

[2] J.J. Rodríguez, V. Jiménez, O. Trujillo, J.M. Veza, Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment, 150 (2002) 219–225.

[3] J.M. Veza, J.J. Rodriguez-Gonzalez, Second use for old reverse ósmosis membranes: wastewater treatment, Desalination. 157 (2003) 65–72. doi:10.1016/S0011-9164(03)00384-9.

[4] H.D. Raval, V.R. Chauhan, A.H. Raval, S. Mishra, Rejuvenation of discarded RO membrane for new applications, Desalin. Water Treat. 48 (2012) 349–359. doi:10.1080/19443994.2012.704727.



- [5] W. Lawler, A. Antony, M. Cran, M. Duke, G. Leslie, P. Le-Clech, Production and characterisation of UF membranes by chemical conversion of used RO membranes, *J. Memb. Sci.* 447 (2013) 203–211. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.015.
- [6] S. Molina, R. García-Pacheco, L. Rodríguez-Sáez, E. García-Calvo, E. Campos, D. Zarzo, et al., Transformation of end-of-life RO membranes into recycled NF and UF membranes, surface characterization (15WC-51551), in: *Proc IDAWC15*, San Diego, 30 August-4 Sept. 2015, 2015.
- [7] R. García-Pacheco, J. Landaburu-Aguirre, S. Molina, L. Rodríguez-Sáez, S.B. Teli, E. García-Calvo, Transformation of end-of-life RO membranes into NF and UF membranes: Evaluation of membrane performance, *J. Memb. Sci.* 495 (2015) JMS151072. doi:10.1016/j.memsci.2015.08.025.
- [8] Donose, B. C., Sukumar, S., Pidou, M., Poussade, Y., Keller, J., & Gernjak, W. (2013). Effect of pH on the ageing of reverse ósmosis membranes upon exposure to hypochlorite. *Desalination*, 309, 97–105. doi:10.1016/j.desal.2012.09.027
- [9] Geise, G. M., Lee, H., Miller, D. J., Freeman, B. D., Mcgrath, J. E., & Paul, D. R. (2010). *Water Purification by Membranes: The Role of Polymer Science*, 48, 1685–1718. doi:10.1002/POLB
- [10] Kang, G.-D., Gao, C.-J., Chen, W.-D., Jie, X.-M., Cao, Y.-M., & Yuan, Q. (2007). Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse ósmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 300(1-2), 165–171. doi:10.1016/j.memsci.2007.05.025
- [11] Kwon, Y.-N., & Leckie, J. O. (2006). Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I. Changes in chemical/morphological properties. *Journal of Membrane Science*, 283(1-2), 21–26. doi:10.1016/j.memsci.2006.06.008
- [12] Shin, D. H., Kim, N., & Lee, Y. T. (2011). Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance. *Journal of Membrane Science*, 376(1-2), 302–311. doi:10.1016/j.memsci.2011.04.045
- [13] Soice, N. P., Maladono, A. C., Takigawa, D. Y., Norman, A. D., Krantz, W. B., & Greenberg, A. R. (2002). *Oxidative Degradation of Polyamide Reverse Ósmosis Membranes: Studies of Molecular Model Compounds and Selected Membranes*.
- [14] Xu, J., Wang, Z., Wei, X., Yang, S., Wang, J., & Wang, S. (2013). The chlorination process of crosslinked aromatic polyamide reverse ósmosis membrane: New insights from the study of self-made membrane. *Desalination*, 313, 145–155. doi:10.1016/j.desal.2012.12.020.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de transformación de una membrana de poliamida con enrollamiento en espiral  
5 desechada (11, 21) por haber agotado su vida útil en una membrana reciclada de nanofiltración cuya permeabilidad sea mayor a la de la membrana desechada y cuyo rechazo en sales divalentes sea  $> 30\%$  o en una membrana reciclada de ultrafiltración cuya permeabilidad sea mayor a la de la membrana desechada y cuyo rechazo en sales divalentes sea  $< 30\%$ , teniendo la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral  
10 desechada (11, 21) al menos una capa selectiva de poliamida, comprendiendo el proceso de transformación un paso de exposición de dicha membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11, 21) a una disolución de un compuesto con una determinada concentración de cloro libre durante un tiempo determinado, caracterizado porque:

- dicha concentración de cloro libre es superior a 100 ppm;
- 15 - el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11, 21) a dicha disolución es igual o superior a 1.000 ppm·h.

2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la membrana reciclada de nanofiltración tiene una permeabilidad mayor de  $1,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  y la membrana reciclada de ultrafiltración  
20 tiene una permeabilidad mayor de  $4 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el paso de exposición de dicha membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) se lleva a cabo estando dicha disolución de cloro libre en reposo.

25

4. Proceso según la reivindicación 3, en el que:
- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) fue utilizada durante su vida útil para tratar agua salobre de pozos;
  - el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral  
30 desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 1.000 y 100.000 ppm·h.

5. Proceso según la reivindicación 4, en el que:

- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) tiene un coeficiente de rechazo menor del 90%;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 1.000 y 60.000 ppm·h.

6. Proceso según la reivindicación 5, en el que:

- 5
- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 1.000 y 15.000;
  - la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

7. Proceso según la reivindicación 5, en el que:

- 10
- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 10.000 y 60.000 ppm·h;
  - la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

8. Proceso según la reivindicación 4, en el que:

- 15
- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) tiene un coeficiente de rechazo igual o mayor que el 90%;
  - el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 2.000 y 100.000 ppm·h.

20 9. Proceso según la reivindicación 8, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) desechada a dicha disolución está comprendido entre 2.000 y 25.000 ppm·h;
- la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

25

10. Proceso según la reivindicación 8, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 15.000 y 100.000 ppm·h;
- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

30

11. Proceso según la reivindicación 3, en el que:

- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) fue utilizada durante su vida útil para tratar agua de mar;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 2.500 y 400.000 ppm·h.

12. Proceso según la reivindicación 11, en el que:

5           - la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) tiene un coeficiente de rechazo menor del 90%;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 2.500 y 200.000 ppm·h.

10       13. Proceso según la reivindicación 12, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 2.500 y 100.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

15       14. Proceso según la reivindicación 12, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 20.000 y 200.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

20       15. Proceso según la reivindicación 11, en el que:

- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) tiene un coeficiente de rechazo igual o mayor que el 90%;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 3.500 y 400.000 ppm·h.

25

16. Proceso según la reivindicación 15, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 3.500 y 150.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

30

17. Proceso según la reivindicación 15, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 30.000 y 400.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

18. Proceso según la reivindicación 3, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a dicha disolución está comprendido entre 400.000 ppm·h y 2.000.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración con una permeabilidad mayor a la de la membrana desechada.

19. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el paso de exposición de dicha membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) se lleva a cabo haciendo recircular dicha disolución a través de la membrana para favorecer el contacto entre la disolución y la superficie de la membrana.

20. Proceso según la reivindicación 19, en el que:

- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) fue utilizada durante su vida útil para tratar agua salobre de pozos;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 1.000 y 50.000 ppm·h.

21. Proceso según la reivindicación 20, en el que:

- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) tiene un coeficiente de rechazo menor del 90%;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 1.000 y 35.000 ppm·h.

22. Proceso según la reivindicación 21, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 1.000 y 15.000;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

23. Proceso según la reivindicación 21, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 10.000 y 35.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

24. Proceso según la reivindicación 20, en el que:

- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) tiene un coeficiente de rechazo igual o mayor que el 90%;

5 - el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 2.000 y 50.000 ppm·h.

25. Proceso según la reivindicación 24, en el que:

10 - el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral (21) desechada a dicha disolución está comprendido entre 2.000 y 25.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

26. Proceso según la reivindicación 24, en el que:

15 - el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 15.000 y 50.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

27. Proceso según la reivindicación 19, en el que:

20 - la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) fue utilizada durante su vida útil para tratar agua de mar;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 2.500 y 100.000 ppm·h.

28. Proceso según la reivindicación 27, en el que:

25 - la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) tiene un coeficiente de rechazo menor del 90%;

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 2.500 y 50.000 ppm·h.

30 29. Proceso según la reivindicación 28, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 2.500 y 30.000 ppm·h;

- la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

30. Proceso según la reivindicación 28, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 20.000 y 50.000 ppm·h;
- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

5

31. Proceso según la reivindicación 27, en el que:

- la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) tiene un coeficiente de rechazo igual o mayor que el 90%;
- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 3.500 y 100.000 ppm·h.

10

32. Proceso según la reivindicación 31, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 3.500 y 35.000 ppm·h;
- la membrana transformada es una membrana reciclada de nanofiltración.

15

33. Proceso según la reivindicación 30, en el que:

- el nivel de exposición de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) a dicha disolución está comprendido entre 30.000 y 100.000 ppm·h;
- la membrana transformada es una membrana reciclada de ultrafiltración.

20

34. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3-18 que comprende los siguientes pasos:

a) disponer la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) en un depósito (15);

25

b) introducir en el depósito (15) una disolución de un compuesto con una determinada concentración de cloro libre mediante un flujo dirigido perpendicularmente al eje de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) hasta recubrirla completamente;

30

c) hacer circular dicha disolución a través de la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) un tiempo predeterminado para liberar el aire contenido en ella;

d) exponer la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (11) a una disolución de dicho compuesto durante el tiempo correspondiente al nivel de exposición deseado, computado desde el final del paso anterior, estando dicha disolución en reposo;

5 e) retirar dicha disolución del depósito (15) e introducir en él una disolución de un agente inhibidor de cloro libre para parar la reacción de transformación.

35. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 19-33 que comprende los siguientes pasos:

10 a) disponer la membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada (21) en el interior de un tubo de presión (22);

b) hacer circular por el tubo de presión (22) una disolución de un compuesto con una determinada concentración de cloro libre durante el tiempo correspondiente al nivel de exposición deseado;

15 c) retirar dicha disolución del tubo de presión (22) e introducir en él una disolución de un agente inhibidor de cloro libre para parar la reacción de transformación.

36. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 34 y 35 en el que dicho compuesto es hipoclorito de sodio.

20 37. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 34 y 35 en el que dicho agente inhibidor de cloro libre es una disolución de bisulfito sódico.



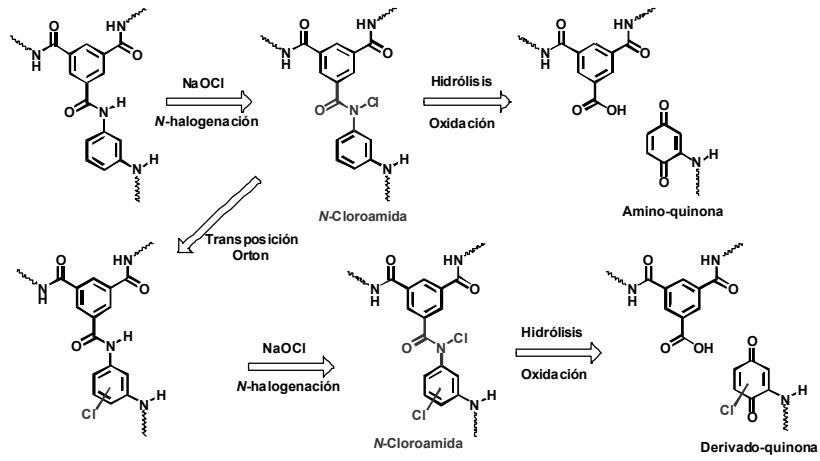


FIG. 1

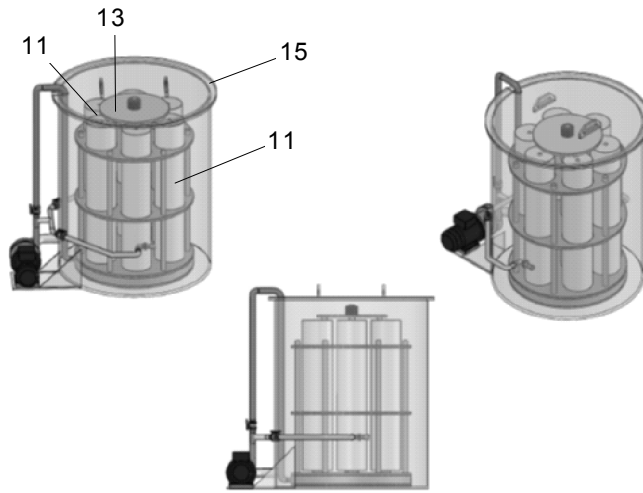


FIG. 2a

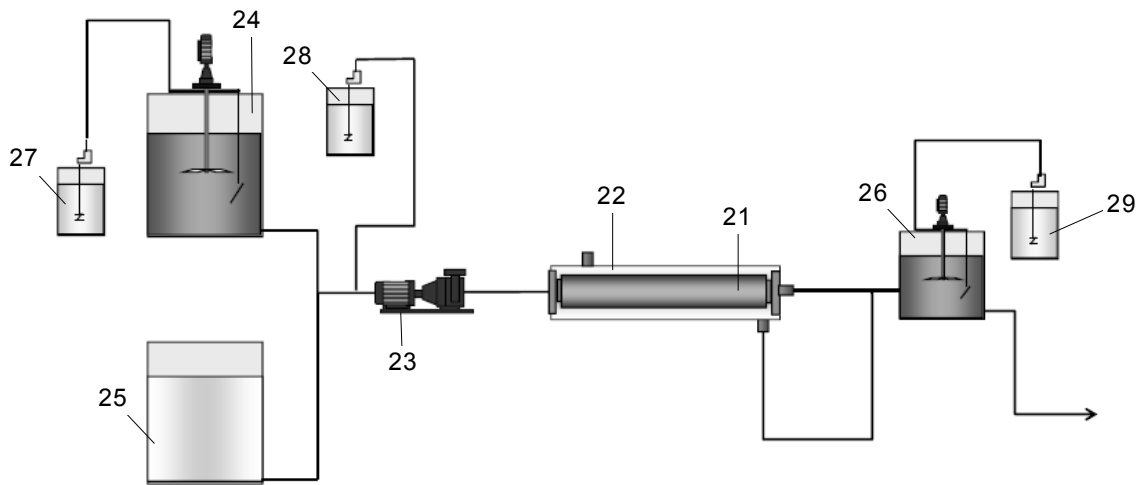


FIG. 2b

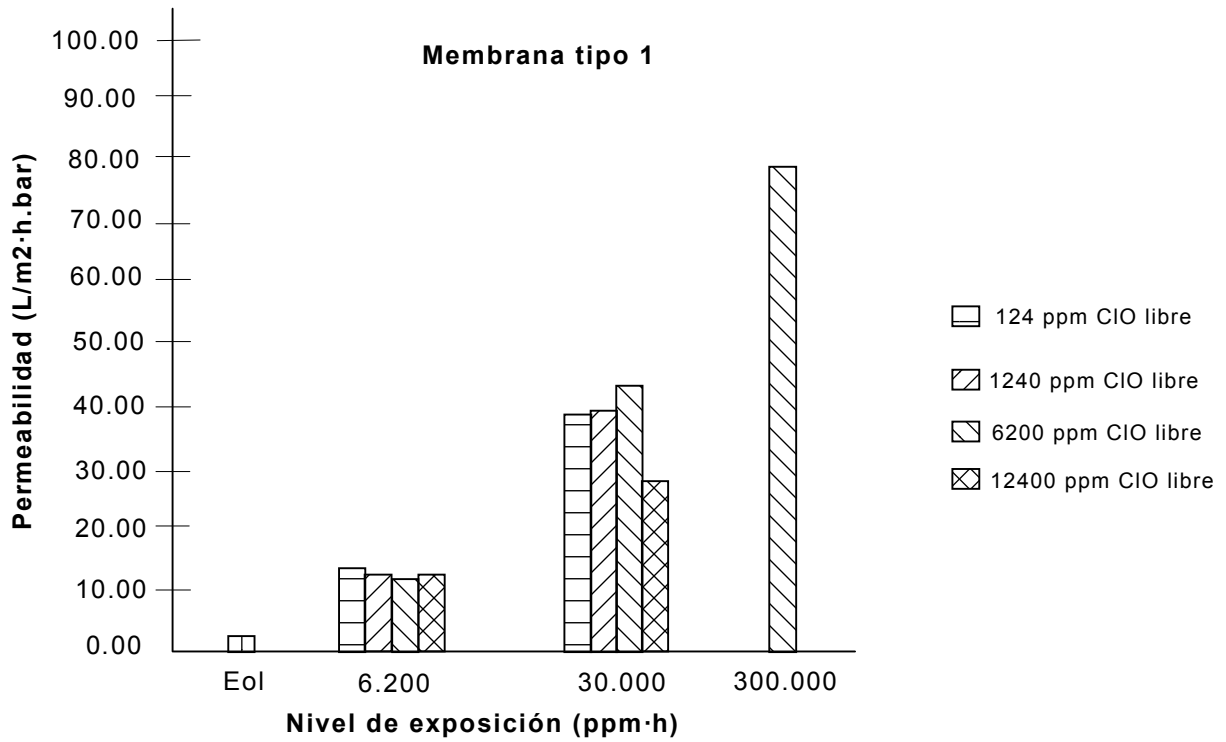


FIG. 3a

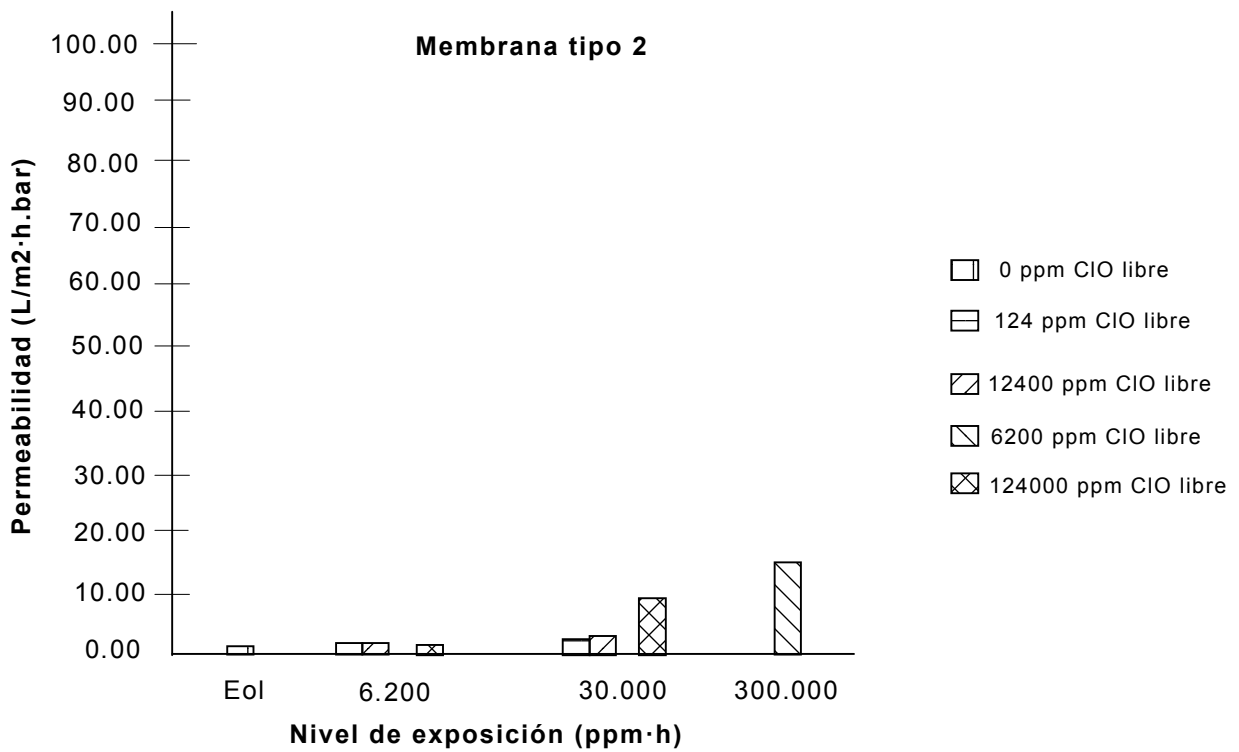


FIG. 3b

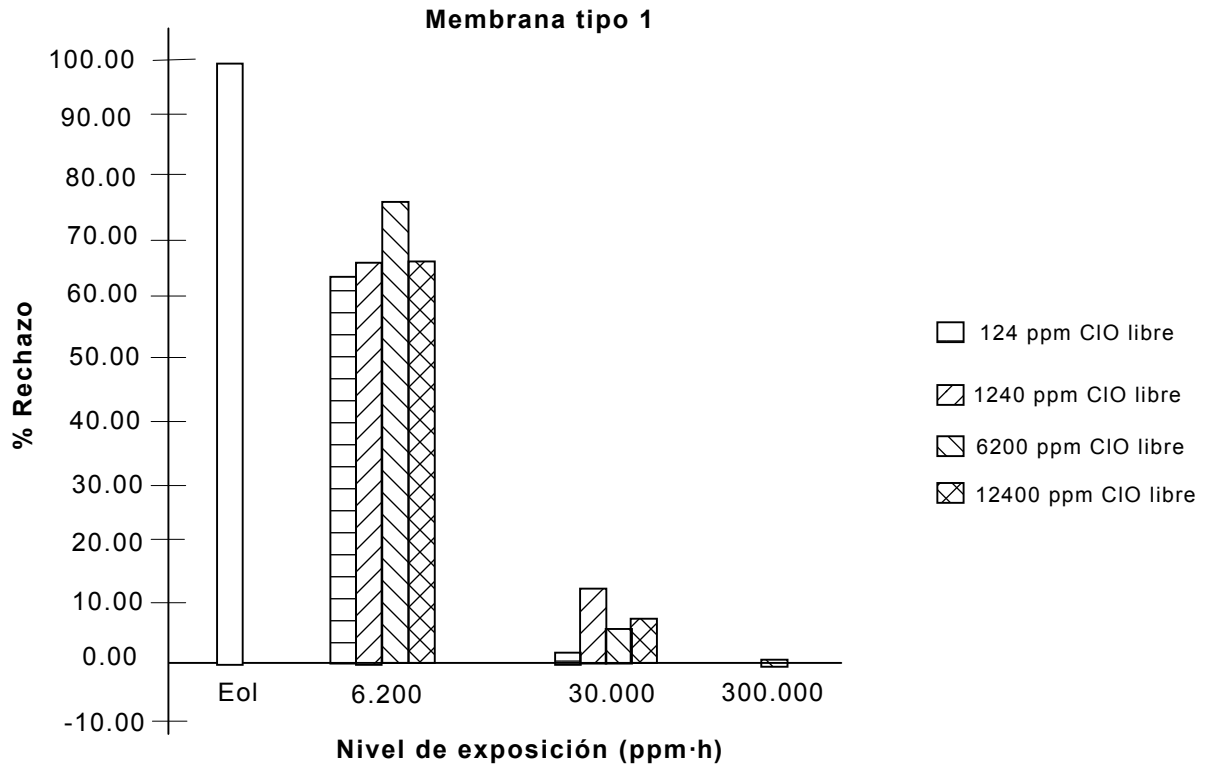


FIG. 4a

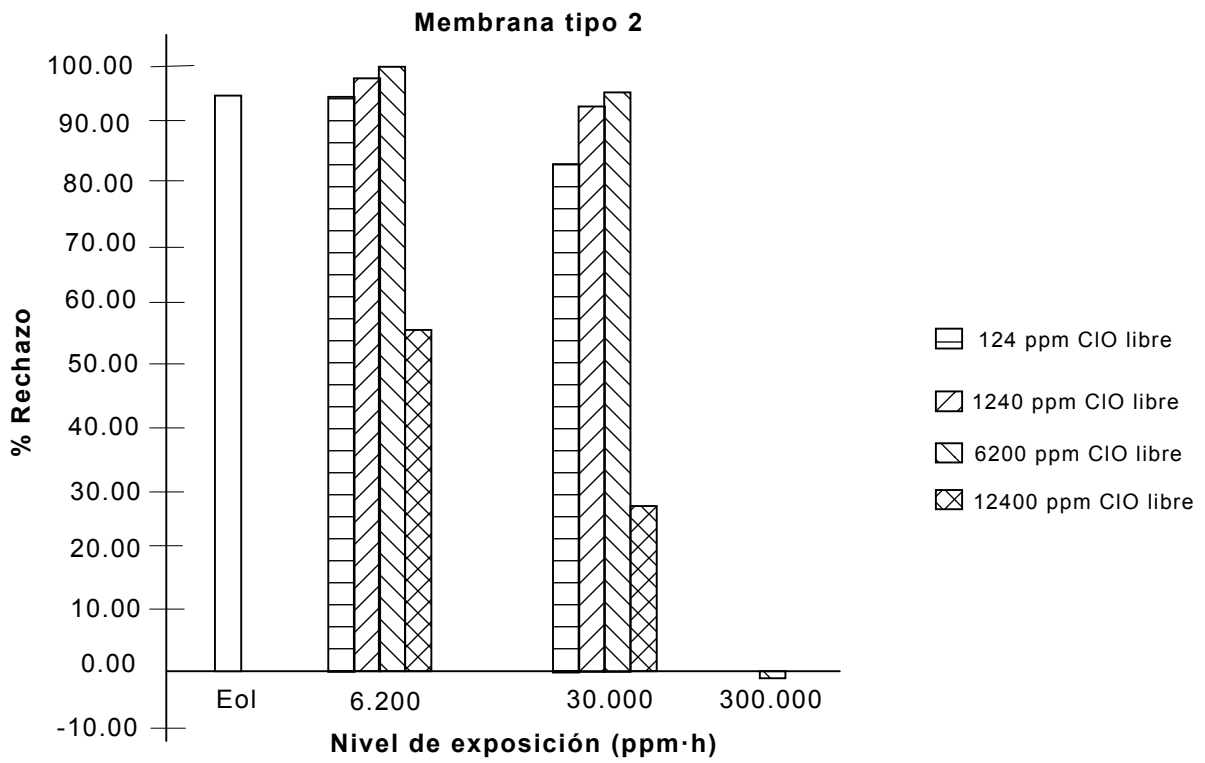


FIG. 4b

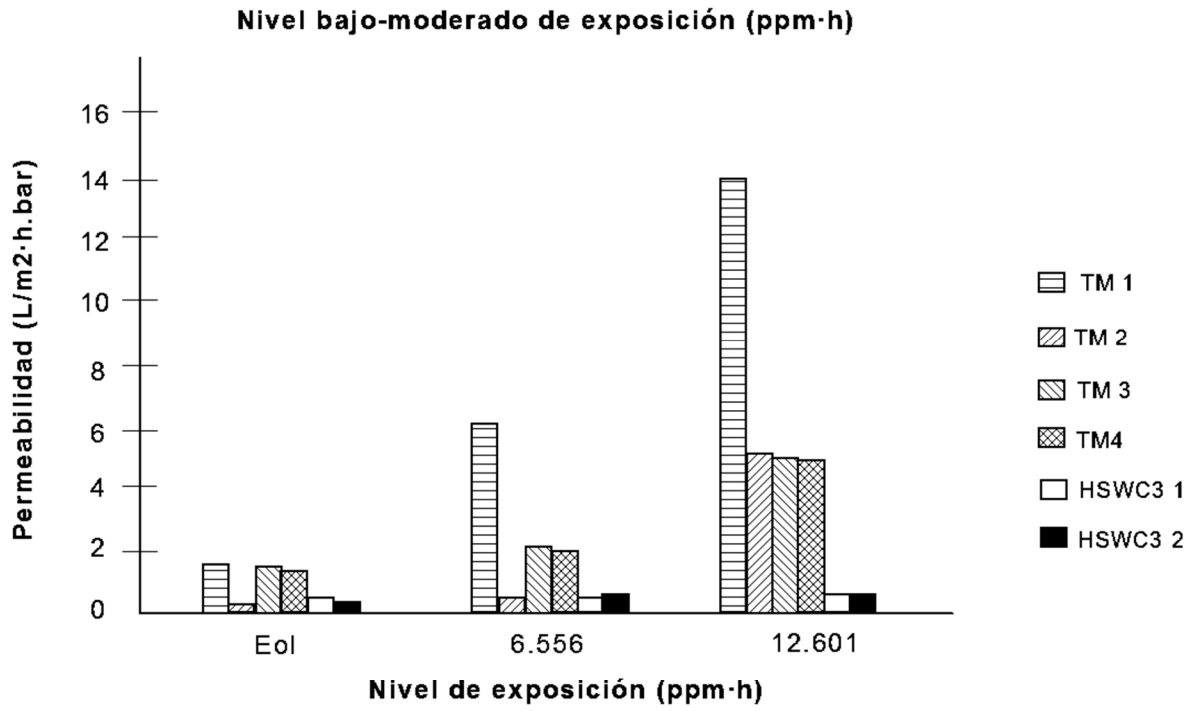


FIG. 5a

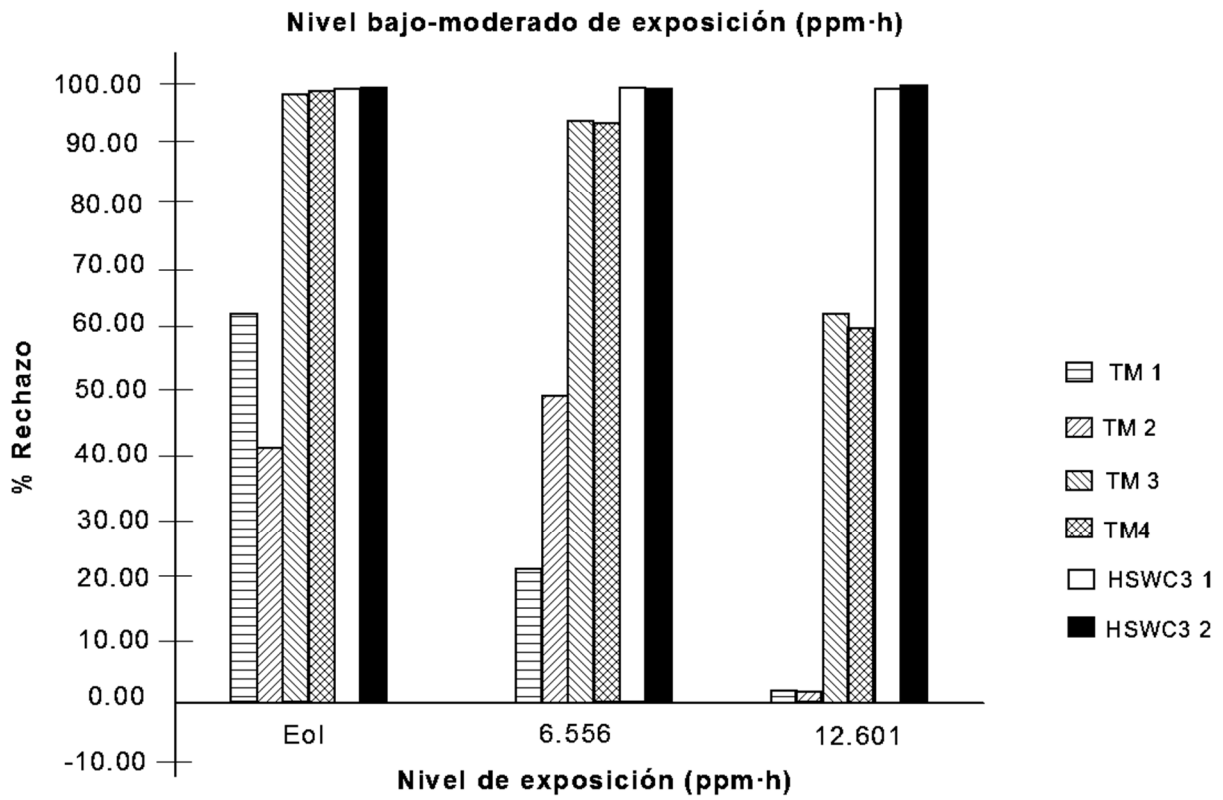


FIG. 5b

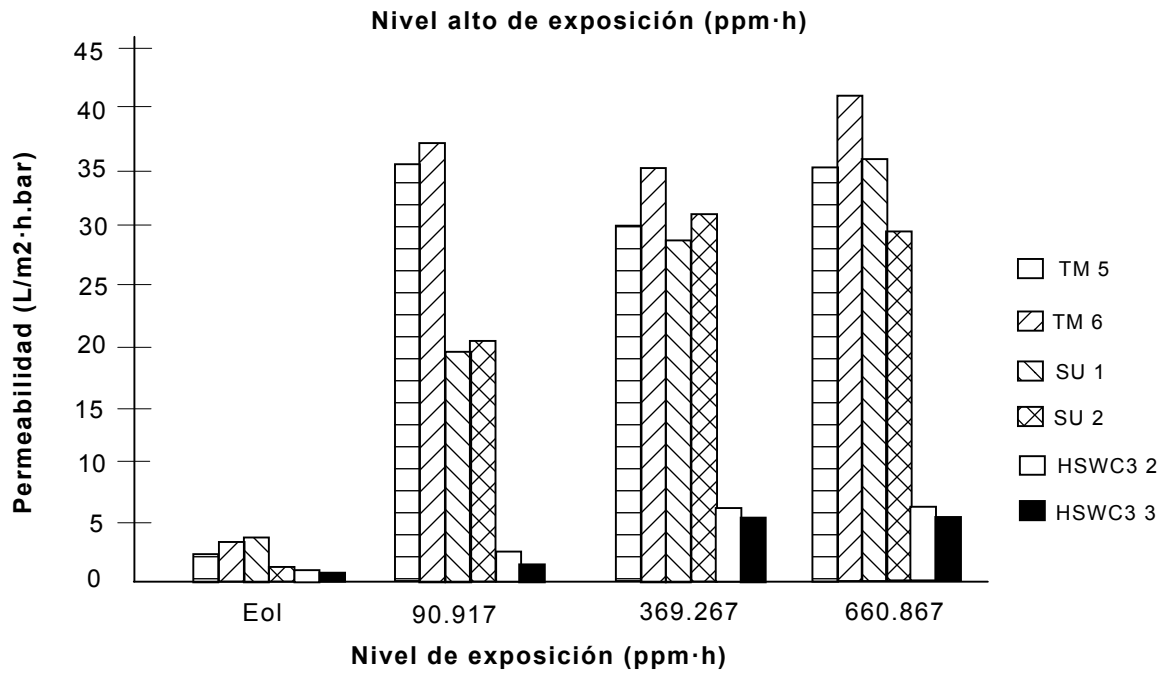


FIG. 6a

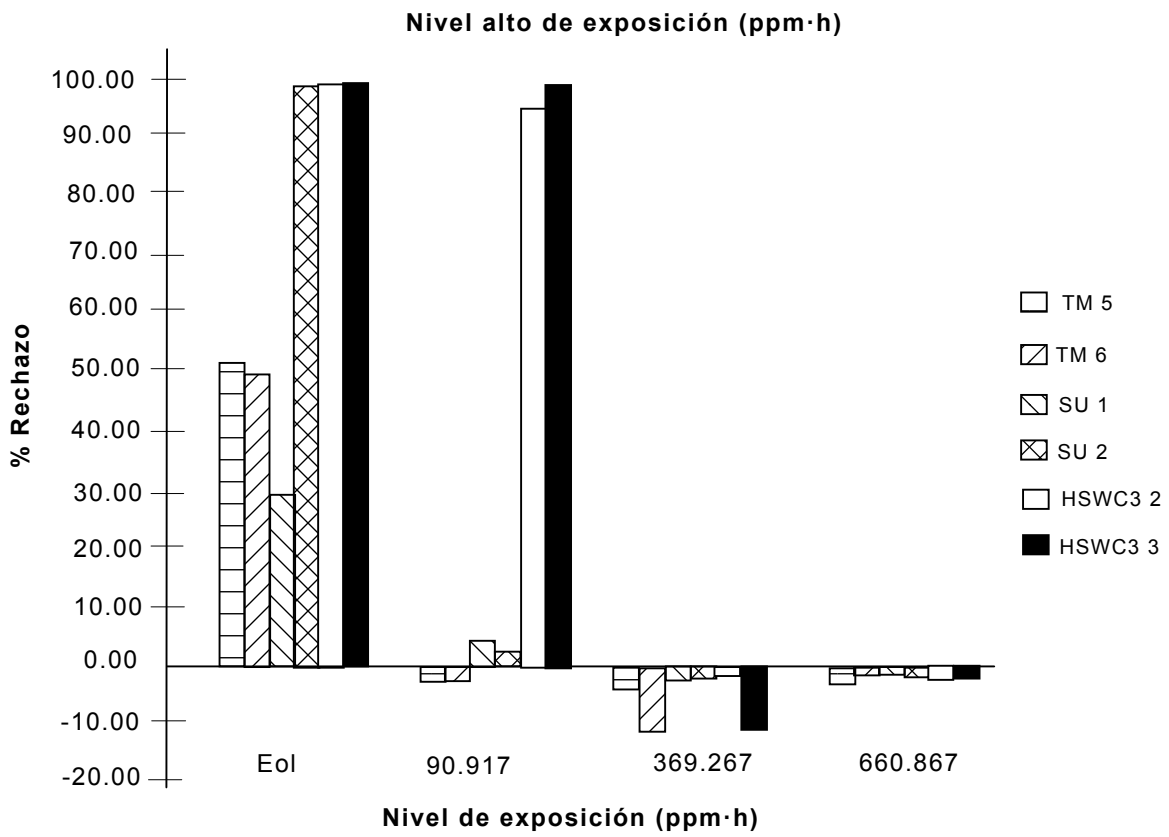


FIG. 6b

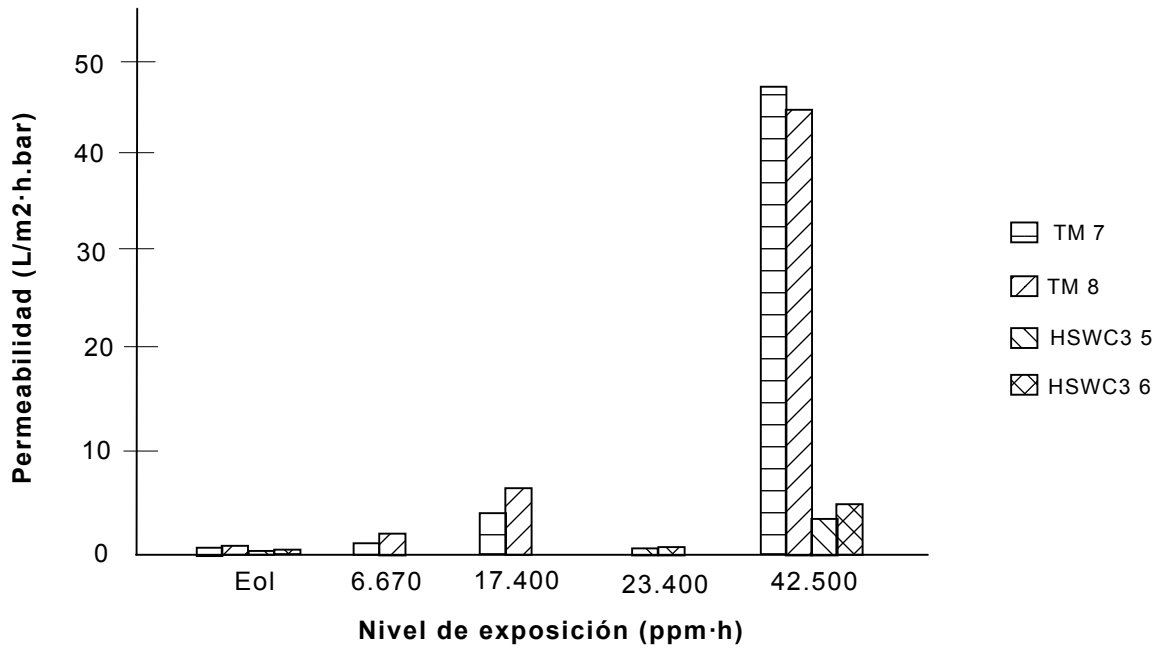


FIG. 7a

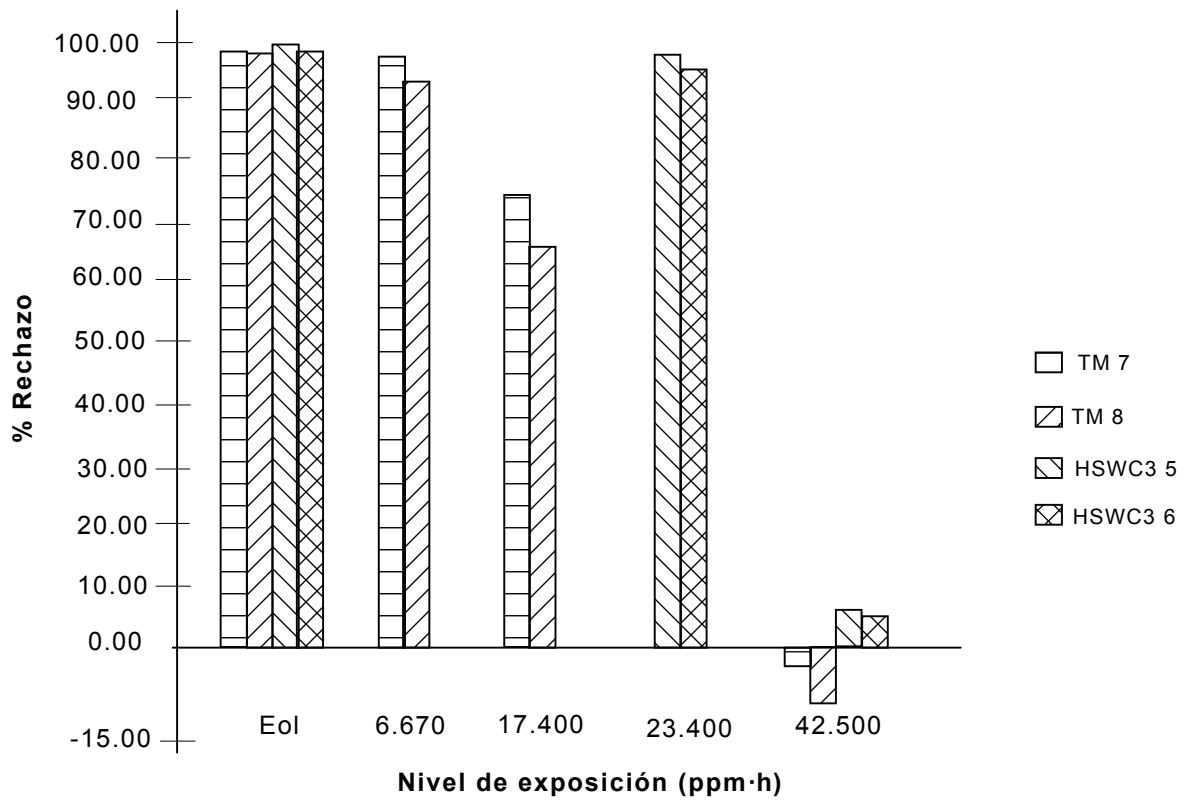


FIG. 7b

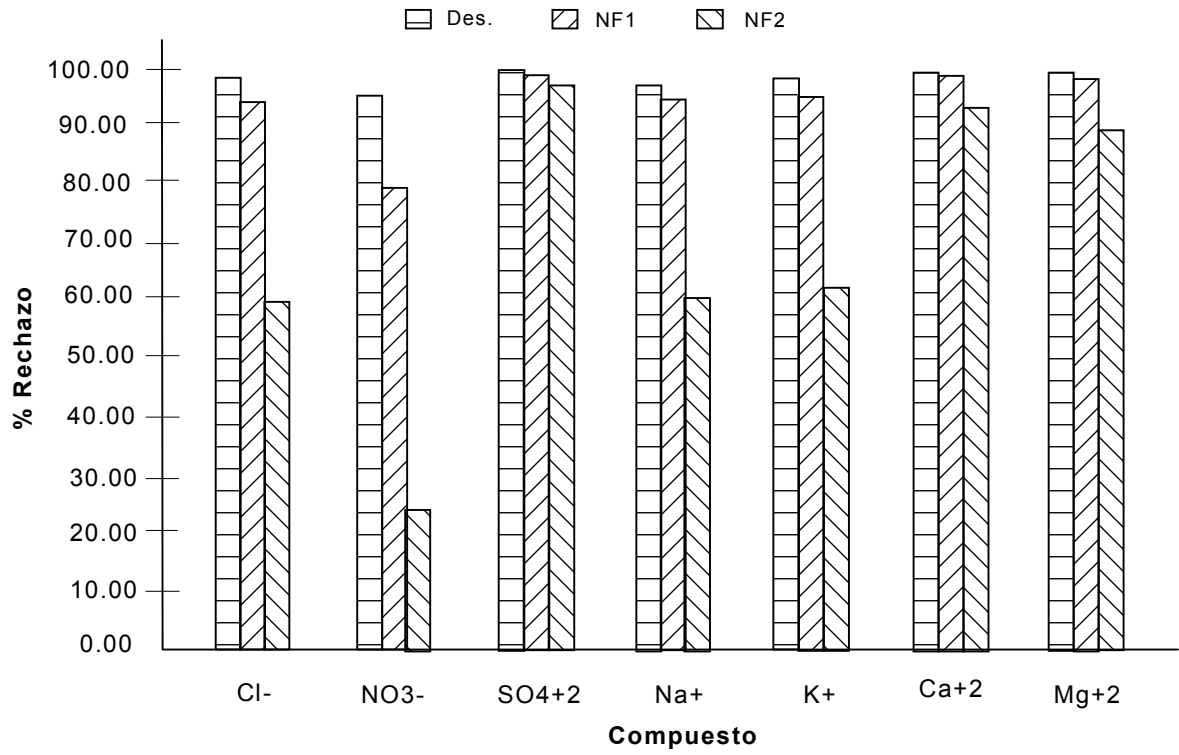


FIG. 8a

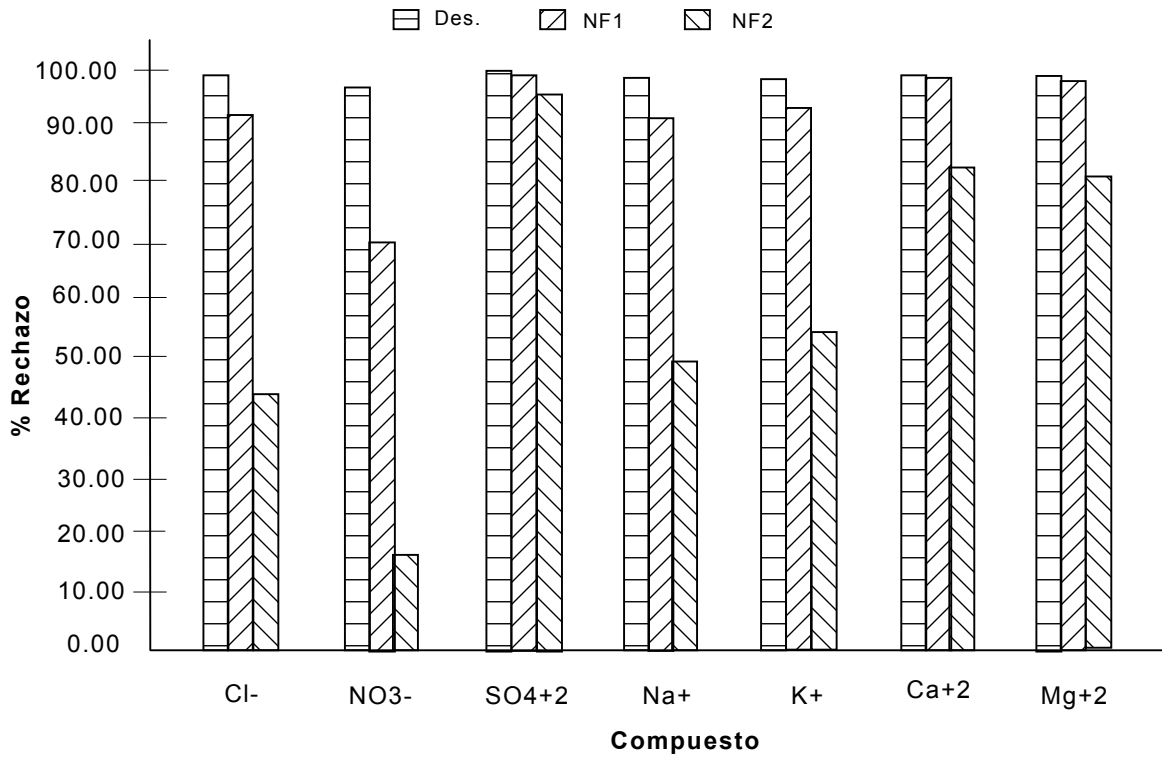


FIG. 8b



②① N.º solicitud: 201630931

②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.07.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GARCÍA-PACHECO, R. et al. "Transformation of end-of-life RO membranes into NF and UF membranes: Evaluation of membrane performance". Journal of Membrane Science 2015, Volumen 495, páginas 305-315. [Disponible en línea el 14.08.2015]. Ver página 305, resumen; página 306, apartados 2.2.1 y 2.2.2; página 308, apartado 3.1.1; página 309, figura 3; página 311, columna 1; página 313, conclusiones y tabla A1; página 314, tabla A2.	1-37
X	LAWLER, W. et al. "Reuse and reverse osmosis desalination membranes". World Congress/Perth Convention and Exhibition Centre (PCEC), Perth, Western Australia, Septiembre de 2011. REF: IDAWC/PER11-052. Ver página 1, resumen; página 3, apartado II.1; página 4, figura 2; página 5, párrafo 4; página 9, párrafo 1.	1-37
X	RAVAL, H.D. et al. "Rejuvenation of discarded RO membrane for new applications". Desalination and Water Treatment 2012, Volumen 48, páginas 349-359. [Disponible en línea el 20.11.2012]. Ver página 349, resumen; página 351, columna 1, párrafo 5; página 353, tabla 2; página 354, tabla 3.	1-37
A	RODRÍGUEZ, J.J. "Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment". Desalination 2002, Volumen 150, páginas 219-225. Ver página 219, resumen; página 223, tabla 1; ver página 224, columna 1.	1-37
A	HYDRANAUTICS NITTO GROUP COMPANY. "Chemical Pretreatment For RO and NF". Technical Application Bulletin N° 211, Octubre de 2013, páginas 1-16. Ver página 5, párrafo 3.	1-37

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
28.10.2016

Examinador  
G. Esteban García

Página  
1/5



## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01D71/56** (2006.01)  
**B01D65/06** (2006.01)  
**B01D69/04** (2006.01)  
**B01D61/02** (2006.01)  
**B01D61/14** (2006.01)  
**C02F103/02** (2006.01)  
**C02F103/08** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, BIOSIS, NPL, XPESP, GOOGLE SCHOLAR, PUBMED (NCBI)

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.10.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 19-37	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-18	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-37	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GARCÍA-PACHECO, R. et al. Journal of Membrane Science 2015, Vol. 495, pp. 305-315	14.08.2015
D02	LAWLER, W. et al. World Congress/Perth Convention and Exhibition Centre (PCEC), Perth, Western Australia, 2011 REF: IDAWC/PER11-052	2011
D03	RAVAL, H.D. et al. Desalination and Water Treatment 2012, Vol. 48, pp. 349-359	2012
D04	RODRÍGUEZ, J.J. Desalination 2002, Vol. 150, pp. 219-225	2002
D05	HYDRANAUTICS NITTO GROUP COMPANY. Technical Application Bulletin N°211, 2013, pp. 1-16	2013

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un proceso de **transformación** de una **membrana** de poliamida con enrollamiento en espiral desechada en una **membrana reciclada** de nanofiltración o de ultrafiltración.

**Novedad** (Artículo 6.1 de la Ley de Patentes 11/1986):

El documento D01 divulga un procedimiento para reciclar membranas de ósmosis inversa (RO), previamente utilizadas para tratar agua salobre y agua de mar, que han finalizado su vida útil, mediante el ataque químico de hipoclorito sódico con una concentración de cloro libre de 124 ppm, lo que da lugar a membranas de ultrafiltración o nanofiltración (ver página 305, resumen). En concreto, se trataron diversas membranas de poliamida con enrollamiento en espiral (ver página 306, apartado 2.2.1) por inmersión pasiva en una solución de NaClO con una concentración de 124 ppm de cloro libre durante tiempos que varían entre 1 y 410 h (niveles de exposición entre 124 y 50840 ppm.h) (ver página 306, apartado 2.2.2). Se estableció, en la mayoría de los casos, un tiempo de exposición de 122 horas como límite entre las membranas recicladas de nano y ultrafiltración (ver página 311, columna 1). Así, cuando los tiempos de exposición de las membranas a la solución de cloro fueron entre 36 y 122 horas se obtuvieron membranas con propiedades de nanofiltración, mientras que con tiempos de exposición de 242 horas se alcanzaron propiedades de ultrafiltración (ver página 313, conclusiones).

En el documento se divulgan los datos de permeabilidad de las membranas transformadas a diferentes tiempos de exposición y valores de pH, que se encuentran entre 0,79 y 12,19 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> (ver página 308, apartado 3.1.1). Del mismo modo, se divulgan los coeficientes de rechazo de las distintas membranas en los ensayos realizados, cuyos valores son variables dependiendo de las diferentes condiciones de niveles de exposición y pH empleadas (ver página 308, apartado 3.1.1; página 309, figura 3; página 313, tabla A1; página 314, tabla A2).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-18** no es nuevo según lo divulgado en el documento D01.

El documento D02 divulga un procedimiento para la conversión y reutilización de elementos de ósmosis inversa (RO) en aplicaciones de ultrafiltración (UF) mediante la eliminación de la capa activa de poliamida de las primeras (ver página 1, resumen). Así, las membranas se trataron con una solución de un agente degradante, como es el hipoclorito sódico, con intensidades de exposición entre 28000 y 500000 ppm.h; en concreto entre 6250 y 62500 ppm.h (ver página 3, apartado II.1; página 4, figura 2). Los mejores resultados se consiguieron con al menos 300000 ppm.h de NaOCl, siendo la permeabilidad de 175 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>, con menos de un 4% de rechazo de sales (ver página 1, resumen). El procedimiento, que puede realizarse tanto por exposición pasiva como bajo presión (ver página 5, párrafo 4), puede aplicarse a membranas de ósmosis inversa utilizadas en plantas de desalinización industriales y con corrientes de agua marina y salobre (ver página 9, párrafo 1).

Aunque el documento D02 no divulga explícitamente la aplicación del procedimiento de transformación de membranas de ósmosis inversa en membranas de ultrafiltración a sistemas de enrollamiento en espiral, se considera que ésta es una alternativa que se halla implícitamente incluida en el procedimiento divulgado en el documento D02.

Del mismo modo, el documento D02 no menciona explícitamente la conversión de membranas de ósmosis inversa en membranas de nanofiltración. Sin embargo, teniendo en cuenta que la diferencia entre las membranas de nanofiltración y las de ultrafiltración es únicamente el tamaño medio de los poros y que esta diferencia provocará una diferencia en el porcentaje de rechazo, se considera que la obtención de membranas de nanofiltración mediante el procedimiento reivindicado se encuentra implícitamente divulgada en el documento D02 (ver página 4, figura 2).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-18** no es nuevo según lo divulgado en el documento D02.

El documento D03 divulga un procedimiento para modificar la estructura química de una membrana de ósmosis inversa mediante su exposición a cloro libre, con objeto de transformar una membrana descartada después de su vida útil en una membrana de micro o ultrafiltración. De esta forma, mediante el tratamiento con una disolución de hipoclorito sódico con un 4% de cloro activo (ver página 351, columna 1, párrafo 5) se consiguió aumentar la permeabilidad de una membrana RO de agua de mar agotada desde un flujo de 3,36 hasta 24 L/min y disminuir el rechazo de solutos desde 97,21 a 82,37% (ver página 349, resumen). Se realizaron diversos ensayos con niveles de exposición variables entre 7000 y 131520 ppp.h, obteniéndose membranas con permeabilidades entre 35,63 y 106 gdf y valores de rechazo de soluto de entre 2,20 y 85,43 % (ver página 353, tabla 2). Igualmente, se realizaron ensayos con exposiciones prolongadas, superiores a 315000 ppm (ver página 354, tabla 3).

Por consiguiente, y teniendo en cuenta los argumentos expuestos para el documento D02, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-18** no presenta novedad según lo divulgado en el documento D03.

**Actividad inventiva** (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes):

La reivindicación dependiente **19** se refiere a un proceso de transformación de una membrana de poliamida con enrollamiento en espiral desechada en una membrana reciclada de nanofiltración o de ultrafiltración en el que la disolución se hace circular a través de la membrana.

Aunque esta característica técnica no se halla recogida en los documentos D01-D03, se considera que constituye una alternativa evidente para el experto en la materia del campo al que pertenece la invención, por lo que no es posible reconocer para ella actividad inventiva. Así, por ejemplo, el documento D04, que divulga diversos procedimientos para el tratamiento de membranas de ósmosis inversa, describe esta posibilidad como una alternativa al lavado por inmersión (ver página 224, columna 1).

Por este motivo, se considera que la reivindicación **19**, así como las reivindicaciones **20-33**, que dependen de ella, no poseen actividad inventiva respecto a lo divulgado cada uno de los documentos D01-D03 tomados por separado.

Las reivindicaciones **34-37** se refieren al procedimiento de transformación de una membrana de poliamida en una membrana reciclada de nanofiltración o de ultrafiltración que comprende una última etapa de contacto de la membrana con una disolución de un agente inhibidor de cloro.

A pesar de que esta característica técnica no se encuentra recogida en ninguno de los documentos D01-D03, y, por lo tanto, es nueva, sí aparece en el estado de la técnica y se considera una alternativa evidente para el experto en la materia del campo al que pertenece la invención. Así, por ejemplo, el documento D05, que divulga diversos procedimientos para el tratamiento de membranas de ósmosis inversa y nanofiltración, menciona la utilización de bisulfito sódico como agente reductor de cloro en estos sistemas (ver página 5, párrafo 3).

Por lo tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **34-37** no presenta actividad inventiva según lo divulgado cada uno de los documentos D01-D03 tomados por separado.

En conclusión, se considera que el conjunto de las reivindicaciones **1-37** no reúne, respecto al estado de la técnica, los requisitos de patentabilidad (novedad y actividad inventiva) establecidos en el Artículo 4.1 de la Ley de Patentes 11/1986.