



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultad de Ciencias

GRADO EN QUÍMICA

Memoria del Trabajo de Fin de Grado

**Revisión crítica de las soluciones extractoras termosensibles
para su uso en ósmosis directa**

**Revisión crítica das solucións extractoras termosensibles para o
seu uso en ósmose directa**

**Critical review of thermosensitive draw solutions for their
application in forward osmosis**

ANA QUINTELA GALÁN

Curso: 2019-2020. Convocatoria: Septiembre

Director : Isabel Ruiz Bolaños

Codirector: Isaac Fernández Rodríguez

CRONOGRAMA

	Búsqueda bibliográfica	Redacción de la memoria
Marzo		
Abril		
Mayo		
Junio		
Julio		
Agosto		
Septiembre		

ABREVIATURAS

ACRÓNIMOS

DME	Dimetiléter
LIs	Líquidos iónicos
NF	Nanofiltración
NPs	Nanopartículas
OD	Ósmosis directa
OI	Ósmosis inversa
OPR	Ósmosis por presión retardada
P4444	Tetrabutilfosfonio
PAM	Poliacrilamida
PC	Polarización de concentración
PCE	Polarización de concentración externa
PCI	Polarización de concentración interna
PNIPAM	Poli(N-isopropilacrilamida)
PSA	Poliacrilato de sodio
PSSP	poli(tetrabutilfosnio estirenosulfonato)
SA	Solución de alimentación
SE	Solución extractora
SSP	tetrabutilfosnio estirenosulfonato
UF	Ultrafiltración

PARÁMETROS

$\Delta\Pi$	Diferencia de presión osmótica
Cp	Centipoise, unidad de medida de la viscosidad
Fa	Flujo de agua
Fs	Flujo de soluto inverso
Fs/Fa	Flujo de soluto inverso específico (g/L)
gMH	Unidades del flujo de soluto inverso ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
LCST	Temperatura crítica de solución inferior
LMH	Unidades del flujo de agua, ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
Π	Presión osmótica

RESUMEN

La ósmosis directa ha emergido como nueva tecnología para obtener agua potable y exhibe potencial de aplicación donde la ósmosis inversa es incapaz o económicamente inviable. Sin embargo, la mayoría de las soluciones extractoras en ósmosis directa son sales difíciles de regenerar de forma rentable y energéticamente eficiente. En este trabajo se muestra un enfoque nuevo y sencillo para recuperar agua del proceso de ósmosis directa con mayor pureza mediante el uso de solutos extractores termosensibles y su recuperación mediante aplicación de calor.

Palabras clave: *ósmosis directa, membrana semipermeable, soluciones extractoras termosensibles, regeneración, LCST.*

RESUMO

A ósmose directa emerxeu como nova tecnoloxía para obter auga potable e exhibe potencial de aplicación onde a ósmose inversa é incapaz ou economicamente inviable. Sen embargo, a maioría das solucións extractoras en ósmose directa son sales difíciles de rexenerar de forma rentable e enerxéticamente eficiente. Neste traballo móstrase un enfoque novo e sinxelo para recuperar auga no proceso de ósmose directa con maior pureza mediante o uso de solutos extractores termosensibles e a súa recuperación mediante a aplicación de calor.

Palabras chave: *ósmose directa, membrana semipermeable, soluciones extractoras termosensibles, rexeneración, LCST.*

ABSTRACT

Forward osmosis has emerged as new technology to obtain potable water and to exhibit application potential where reverse osmosis is incapable or economically unfeasible. However, most forward osmosis draw solutions are salts difficult to regenerate in a cost-effective and energy efficient way. This work shows a new and simple approach to recover water from the forward osmosis process with higher purity by using thermosensitive draw solutes and their recovery by applying heat.

Key words: *forward osmosis, semipermeable membrane, thermosensitive draw solutions, regeneration, LCST.*

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. ANTECEDENTES Y ESTADO DE LA CUESTIÓN.....	4
2.1. FUNDAMENTO DE LA ÓSMOSIS DIRECTA	5
2.2. SOLUCIONES EXTRACTORAS	8
2.2.1. Métodos de regeneración	10
2.3. MEMBRANA.....	11
2.3.1. Tipos de membrana.....	11
2.3.2. Evolución de las membranas.....	13
2.4. LIMITACIONES DEL PROCESO DE ÓSMOSIS DIRECTA	15
2.4.1. Polarización de concentración.....	15
2.4.2. Ensuciamiento de las membranas	17
2.4.3. Difusión inversa del soluto	18
2.5. APLICACIONES DE LA ÓSMOSIS DIRECTA.....	19
2.5.1. Tratamiento de aguas residuales y purificación de agua	19
2.5.2. Desalación de agua de mar	22
2.5.3. Procesado de alimentos.....	23
2.5.4. Industria farmacéutica	24
2.5.5. Generación de energía mediante ósmosis por presión retardada	25
3. REVISIÓN CRÍTICA	27
3.1. SOLUTOS EXTRACTORES NO SENSIBLES.....	28
3.1.1. Sales inorgánicas.....	28
3.1.2. Polímeros y moléculas orgánicas.....	29
3.2. SOLUTOS EXTRACTORES SENSIBLES.....	30
3.2.1. Hidrogeles.....	30
3.2.2. Nanopartículas	32
3.2.3. NH ₃ -CO ₂	34
3.2.4. Sales precipitables.....	36
3.2.5. Gases solubles o líquidos volátiles	37
3.2.6. Líquidos iónicos	38
4. CONCLUSIONES	46
5. BIBLIOGRAFÍA	53

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Uno de los retos más importantes de este siglo es combatir la escasez de agua potable a nivel mundial ya que es un recurso muy limitado. Previsiblemente, el cambio climático y el crecimiento exponencial de la población reducirán aún más estas reservas en los próximos años. Por este motivo se considera muy urgente desarrollar tecnologías capaces de aprovechar los recursos hídricos disponibles en la naturaleza.

En la actualidad la mayor parte de las plantas industriales potabilizadoras de agua se basan en el proceso de ósmosis inversa. En este trabajo se plantean las ventajas del uso de la ósmosis directa como sustituto de la inversa para este mismo fin. Además, se realiza un profundo estudio de las principales soluciones extractoras, haciendo un especial hincapié en los solutos extractores termosensibles ya que generan resultados más favorables que las soluciones extractoras convencionales además de presentar una gran capacidad regenerativa.

El trabajo que se presenta se ha desarrollado en el área de ECO BIO Tecnologías de CETIM -Centro de Investigación Tecnológico Multisectorial- y se centra en el estudio de los solutos extractores termosensibles como agentes extractores novedosos para la obtención de agua potable en el proceso de ósmosis directa.

CETIM es un centro tecnológico privado multisectorial que se encuentra en el parque empresarial de Alvedro, A Coruña. Consta de 6 laboratorios diferenciados:

- Química
- Microbiología
- Auxiliar
- Cámaras climáticas
- Industria digital
- Construcción

En estos laboratorios se desarrollan los diferentes proyectos de las 3 áreas de investigación existentes en la empresa: Materiales Avanzados, ECO BIO Tecnologías e Industria Digital. Además, ofrecen servicios tecnológicos a distintos tipos de clientes.

En el departamento de Materiales Avanzados se investiga en materiales lignocelulósicos, materiales poliméricos & revestimientos y materiales de construcción sostenibles. Mientras tanto, en ECO BIO Tecnologías se lleva a cabo la investigación en el tratamiento de aguas, aire y en el entorno de la economía circular y biorrefinería. En Industria Digital, investigación y servicios en ingeniería/mecatrónica y en tecnologías de la información y comunicación.

En cuanto a los Servicios tecnológicos ofrecidos, se realizan análisis ambientales, análisis fisicoquímicos y microbiológicos, así como de resistencia al envejecimiento.

El objetivo inicial de este trabajo consistía en la investigación de la capacidad extractora y regenerativa de diferentes líquidos iónicos sintetizados y testados en el laboratorio del CETIM y su aplicación al tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, debido a la situación provocada por el COVID-19 no pudo realizarse la parte experimental del trabajo y tuvo que modificarse el contenido a una revisión crítica apoyada en una búsqueda bibliográfica de los solutos extractores termosensibles, más concretamente en los líquidos iónicos, así como sus características determinantes para el proceso de ósmosis directa. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo se resumen en los siguientes puntos:

- Estudio de la capacidad extractora y de regeneración de los principales solutos extractores para el proceso de ósmosis directa, profundizando en los solutos extractores termosensibles.
- Adquirir las competencias de búsqueda bibliográfica en bases de datos especializadas.

2. ANTECEDENTES Y ESTADO DE LA CUESTIÓN

2.1. FUNDAMENTO DE LA ÓSMOSIS DIRECTA

Para comprender el proceso de ósmosis directa (OD) es necesario explicar previamente el fenómeno de difusión de sales.

Cuando se ponen en contacto dos soluciones salinas con concentraciones diferentes en el mismo depósito se produce una difusión de sales desde la solución más concentrada hacia la menos concentrada, así como una difusión de agua en sentido contrario hasta igualar ambas concentraciones como se muestra en la figura 1.

Sin embargo, si se plantea un caso semejante al anterior, pero separando las soluciones por una membrana semipermeable como muestra la figura 2, la membrana permite el paso del agua desde la menos concentrada hacia la más concentrada pero el soluto queda retenido por la membrana. En este caso, el nivel de agua de la más concentrada irá aumentando hasta que se alcance el equilibrio. La diferencia de altura corresponde con la diferencia de presiones osmóticas de ambas soluciones. Este fenómeno se conoce como ósmosis (*Don Julen Cabero García, 2016*).

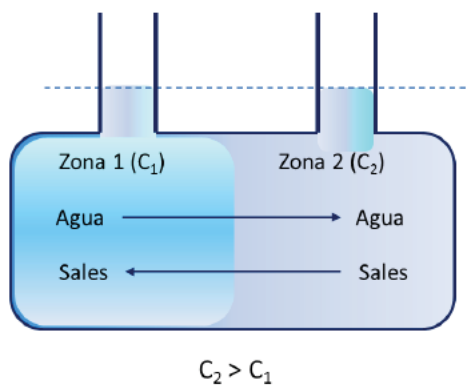


Figura 1. Difusión de soluciones con diferente concentración (*Don Julen Cabero García, 2016*).

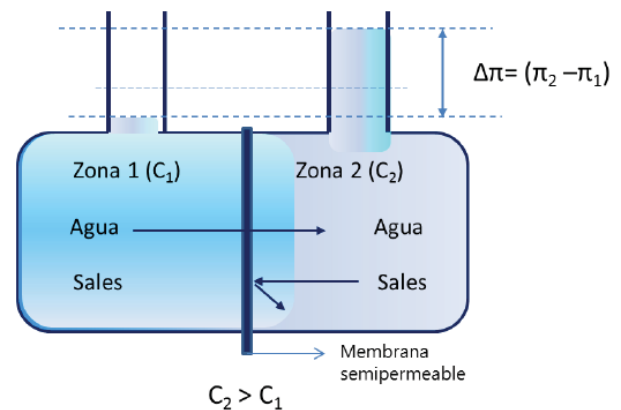


Figura 2. Difusión a través de una membrana semipermeable (*Don Julen Cabero García, 2016*).

Dependiendo de la fuerza motriz que impulse el flujo de agua a través de la membrana, los procesos de ósmosis se pueden clasificar en dos tipos, esquematizado en la figura 3:

- **Ósmosis inversa (OI):** Utiliza la presión hidráulica para permitir el flujo de agua de la solución más concentrada a la menos concentrada quedando retenidas las sales en la membrana.

- **Ósmosis directa (OD):** No utiliza presión hidráulica, la fuerza impulsora es la diferencia de presión osmótica entre las soluciones.

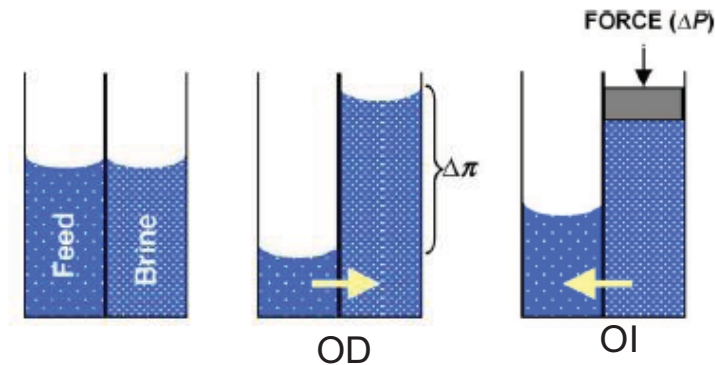


Figura 1. Esquema comparativo de los procesos de OD y OI (Cath et al., 2006).

La ósmosis inversa (OI) es un proceso basado en una membrana semipermeable que separa dos soluciones con distinta concentración en la cual, al aplicar una presión superior a la presión osmótica en el lado de mayor concentración se produce un flujo de agua que va desde la de mayor salinidad hacia la de menos. Este método es el más extendido actualmente para desalinizar agua de mar y agua salobre pero además de requerir una gran cantidad de energía, también muestran una pobre eficiencia. Como método alternativo prometedor, la ósmosis directa puede producir agua pura con mayor eficiencia y menor consumo de energía.

Cuando se comparan los procesos de ósmosis directa e inversa, el hecho de que en el proceso de OD el flujo de agua a través de la membrana semipermeable ocurra de forma “espontánea” debería suponer un ahorro energético considerable ya que no es necesario aplicar ninguna fuerza a mayores que la diferencia de presión osmótica como ocurre en la ósmosis inversa (Shaffer et al., 2015). Por este motivo, en los últimos años ha cobrado especial interés el proceso de ósmosis directa tanto en la investigación académica como en procesos industriales como nueva tecnología para tratamiento de aguas residuales y desalinizar el agua salada.

La OD utiliza el gradiente de presión osmótica generado entre una disolución altamente concentrada, denominada solución extractora (SE) y otra más diluida, denominada solución de alimentación (SA). El proceso planteado a pequeña escala se encuentra esquematizado en la figura 4. Se basa en una membrana instalada en un módulo de filtración con entrada y salida para la SE y la SA contenidas en dos depósitos. Estas soluciones son impulsadas por unas bombas al módulo de membrana con circulación en contracorriente. La diferencia de presión osmótica ($\Delta\pi$) entre ambas soluciones provoca el flujo de agua a través de la membrana de la SA a la SE, es decir, la SA se

va concentrando y la SE diluyendo hasta que las presiones osmóticas se igualan. Para determinar el flujo de agua que atraviesa la membrana se instalan dos básculas debajo de cada depósito y se registra de manera automática cada cierto tiempo el peso de las soluciones y su conductividad. Por diferencia de pesada, se puede determinar qué parte del flujo ha pasado de la solución alimento a la solución extractora (Cath et al., 2006).

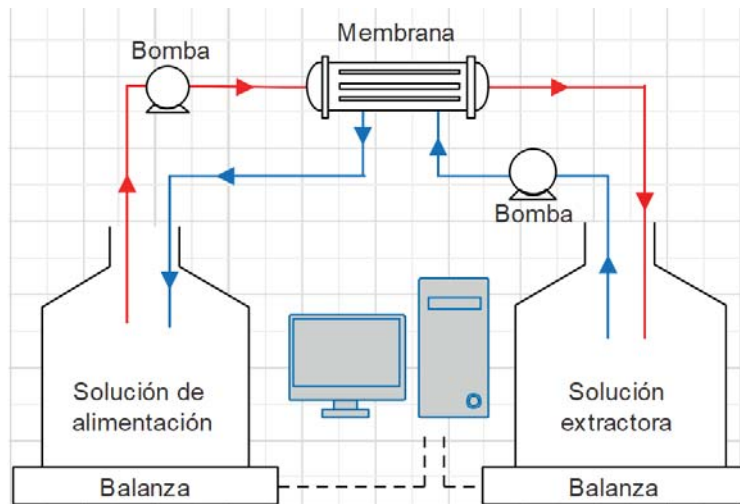


Figura 2. Esquema del proceso de OD. Fuente: propia

Sin embargo, para obtener agua dulce como producto final también es necesaria una última etapa de separación de la solución extractora diluida después del proceso de ósmosis directa. Además, es necesario conseguir un método de regeneración que requiera poca energía y no sea costoso. Esta etapa será explicada con más detalle en el apartado 2.2.1.

Para plantear un proceso de ósmosis directa que genere buenos resultados es necesario comprender y controlar los parámetros fundamentales del proceso:

- **Presión osmótica (Π):** es la fuerza motora que permite el flujo de agua a través de la membrana semipermeable en el proceso de OD. Cuando mayor sea la concentración de la solución, mayor será su presión osmótica como demuestra la siguiente ecuación,

$$\Pi = C \cdot R \cdot T \quad (1)$$

donde “C” es la concentración molar, “R” la constante de los gases ideales y “T” la temperatura en Kelvin. A su vez, cuanto mayor sea la diferencia de presión osmótica entre las soluciones, mayor será el flujo de agua generado.

- **Flujo de agua (F):** es la difusión de agua a través de la membrana que se genera desde la SA hacia la SE gracias a la diferencia de presión osmótica entre las disoluciones. El flujo se mide en $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, LMH.
- **Regeneración de la SE:** tras el proceso de OD es necesaria una etapa de regeneración de la solución extractora para obtener agua pura a partir de la SE diluida.
- **Eficiencia energética:** para plantear un proceso como este a escala industrial se tiene muy en cuenta el coste energético necesario. Los resultados del proceso de OD serán óptimos cuanto menos energía se consuma ya que disminuye los costes de operación y el impacto ambiental.
- **Flujo de soluto inverso (Fs):** es la difusión inversa del soluto a través de la membrana que se debe al gradiente de concentración de soluto en sentido contrario a la OD, es decir, de la solución extractora hacia la solución de alimentación. Es una limitación del proceso de OD que reduce el flujo de agua.
- **Ensuciamiento de la membrana:** es un fenómeno inevitable en todos los procesos de membrana que disminuye la vida útil de las membranas y provoca que el proceso de OD obtenga peores resultados, pues aumenta la energía necesaria para el proceso y disminuye el flujo de agua. Es otra limitación del proceso de OD.

Por lo tanto, la OD parece ser una solución potencial para la escasez de agua dulce y las crisis energéticas. Comparado a la OI, la OD presenta numerosas ventajas incluyendo que no necesita presión hidráulica externa, menos aporte de energía y menor tendencia al ensuciamiento de la membrana. Sin embargo, el desarrollo de la tecnología de OD está limitado por la investigación de agentes extractores inteligentes que puedan generar una alta presión osmótica y una fácil regeneración.

2.2. SOLUCIONES EXTRACTORAS

Los resultados del proceso de ósmosis directa están estrechamente relacionados con tres características fundamentales: la elección de una buena solución extractora, las propiedades de la membrana y las condiciones de operación.

Una solución extractora que genere buenos resultados en el proceso debe presentar una alta presión osmótica mayor que la solución de alimentación, una regeneración fácil y barata tras el proceso de OD, bajo ensuciamiento de la membrana, flujo de soluto inverso mínimo y ausencia de interacción soluto-membrana. A pesar del gran avance de las tecnologías de membrana en el proceso de ósmosis directa, hasta la fecha ha

habido pocos agentes extractores que puedan cumplir estos requisitos al mismo tiempo. La ausencia de soluciones extractoras que pueden regenerarse fácilmente sigue siendo un factor limitante para aplicaciones comerciales.

Por otro lado, el rendimiento del proceso de OD depende de distintos factores que presentan las soluciones extractoras:

- **Presión osmótica:** una alta presión osmótica de la SE y una baja presión osmótica de la SA provocan grandes flujos de agua a través de la membrana.
- **Concentración:** soluciones altamente concentradas generan grandes presiones osmóticas y, por lo tanto, gran flujo de agua.
- **Peso molecular:** los solutos con alto peso molecular producen presiones osmóticas más altas, pero presentan mayor flujo de soluto inverso que los solutos de bajo peso molecular.
- **Temperatura:** una temperatura alta provoca buena regeneración de la SE diluida, así como altos flujos de agua iniciales.
- **Solubilidad:** una solubilidad buena induce a altas presiones osmóticas y por consecuencia, a un gran flujo de agua y alto porcentaje de recuperación.
- **Viscosidad:** baja viscosidad y alta difusividad generan altos flujos de agua.

En las últimas décadas se han investigado una gran cantidad de solutos de extracción y se pueden clasificar en dos tipos, sensibles o no sensibles a un estímulo externo de acuerdo con su respuesta hacia estímulos como el calor o el campo magnético entre otros, como se muestra en la tabla 1. Los solutos extractores no sensibles son los que no presentan un cambio en su afinidad con el agua en respuesta a un estímulo externo como la variación de temperatura, pH, campo magnético o luz. En este grupo se encuentran las sales inorgánicas, los polielectrolitos, tensioactivos y zwitteriones. Por otra parte, los solutos extractores sensibles son diseñados específicamente y la respuesta hacia estímulos externos a menudo va acompañado de una fácil regeneración como ocurre con las moléculas termosensibles. Los solutos extractores tradicionales, es decir, los no sensibles, presentan en general buenas características como la alta disponibilidad en el mercado y su bajo coste, presiones osmóticas altas que generan buenos flujos de agua, sin embargo, la dificultad de regenerar la SE diluida es la principal desventaja pues esta etapa es crucial para poder obtener agua pura como producto final. El desarrollo de un agente extractor que pueda generar alta presión osmótica y mientras tanto regenerarse fácilmente sigue siendo de gran importancia para mejorar la eficiencia de los procesos de OD y reducir el consumo total de energía. Por este motivo, en este estudio el objetivo se fija en los solutos extractores termosensibles cuya

regeneración se basa en su respuesta inteligente a un estímulo externo como el calor (Cai & Hu, 2016).

Tabla 1. Clasificación solutos extractores (Cai & Hu, 2016).

Solutos extractores			
No sensibles a un estímulo externo		Sensibles a un estímulo externo	
Sales inorgánicas	Alta solubilidad Difícil regenerar Gran disponibilidad	NPmagnéticas	Diseñados específicamente Fácil regenerar Reducen coste de energía
Polielectrolitos		Líquidos volátiles	
Tensioactivos		NH ₃ -CO ₂	
Zwitteriones		Polímeros sensibles Moléculas sensibles	

2.2.1. Métodos de regeneración

En el proceso de ósmosis directa se diluye la solución extractora, pero para obtener agua pura como producto final es indispensable pasar por una última etapa de regeneración donde el soluto extractor se separa del agua. Dependiendo del tipo de SE, la regeneración se puede realizar de una forma u otra.

En el caso de los solutos extractores tradicionales, uno de los métodos de regeneración más empleados hasta ahora es el sistema híbrido OD-OI esquematizado en la figura 5. Este sistema consiste en introducir la solución extractora diluida resultante de la OD en un módulo con membrana tipo OI y es impulsada a través de ella mediante presión hidráulica. Como resultado final, al combinar estos dos procesos de membrana, se obtiene agua purificada.

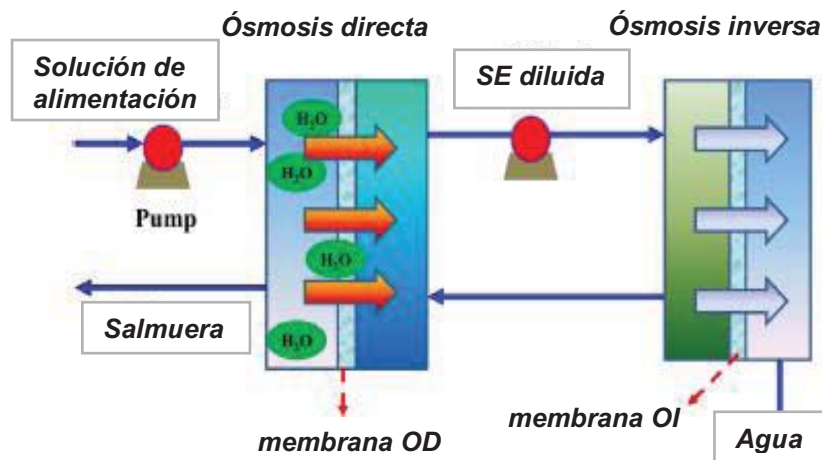


Figura 3. Esquema del sistema híbrido OD-OI (Luo et al., 2014).

La mayor parte de los procesos de OD están sucedidos por una etapa de OI para obtener finalmente agua pura. Sin embargo, un proceso de OI independiente es más eficiente energéticamente que un proceso híbrido OD-OI.

Por este motivo, los estudios más recientes sobre la tecnología de OD se centran en el desarrollo de solutos extractores termosensibles, pues generan altos porcentajes de recuperación de agua. Estos solutos permiten llevar a cabo otro método de regeneración que consume menos energía y obtiene mejores resultados. Este proceso se lleva a cabo vía termal estimulando una separación de fases líquido-líquido como se muestra en la figura 6. Elevando moderadamente la temperatura de la solución se induce a una separación de dos fases: una sobrenadante rica en agua y otra inferior rica en soluto. Una vez separadas ya se obtiene agua pura como producto final. Esta característica propia de los solutos extractores termosensibles será explicada con más detalle en el punto 3.2.6.

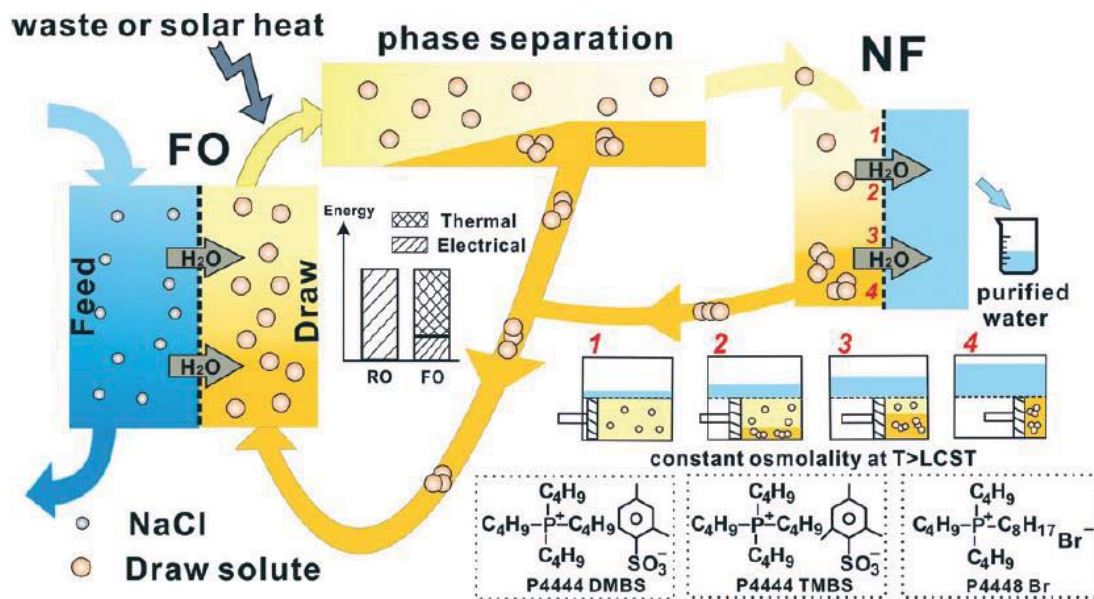


Figura 4. Esquema de una desalinización por OD empleando soluciones extractoras termosensibles (Cai et al., 2015)

2.3. MEMBRANA

2.3.1. Tipos de membrana

Una membrana semipermeable es una barrera física selectiva que permite la separación de dos fluidos, haciendo posible el paso preferencial de ciertos componentes a través de ella mediante el fenómeno de difusión. El fluido que pasa a través de la membrana se denomina permeado mientras que el fluido que no atraviesa la membrana se

denomina rechazo o concentrado (<https://aedyr.com/que-es-membrana-consiste-tecnologia-membranas-tratamiento-agua/>).

Para que un componente atraviese la membrana es necesaria la acción de una fuerza impulsora sobre la corriente de alimentación como puede ser la diferencia de presión, concentración, potencial químico o de presiones osmóticas. Además, las membranas deberán tener unas determinadas propiedades químicas o de estructura, dependiendo de ello se pueden clasificar en cuatro grupos (<https://aedyr.com/tipos-membranas/>):

- Membranas porosas o microporosas
- Membranas densas no porosas
- Membranas simétricas o isotrópicas
- Membranas asimétricas o anisotrópicas

➤ Membranas porosas

Este tipo de membrana se puede comparar a un filtro convencional en cuanto a su estructura y función. Tiene una estructura rígida y muy ligera, una distribución aleatoria y poros interconectados por lo que la separación es principalmente en función del tamaño molecular y la distribución de tamaño de poro.

Los procesos de membrana que utilizan este tipo de barrera como la microfiltración y ultrafiltración se basan en permitir el paso de todas las partículas que tengan un tamaño menor que el diámetro del poro y rechazar aquellas de tamaño superior. La fuerza impulsora que provoca el flujo de agua a través de la membrana es una diferencia de presión.

➤ Membranas densas no porosas

Están formadas por una estructura densa y sin poros donde la difusión a través de la membrana ocurre mediante el modelo de solución-difusión, es decir, los componentes presentes en la solución se disuelven en la membrana y se difunden a través de ella bajo un gradiente de presión, concentración o eléctrico. Debido a las fuertes presiones en las que tiene lugar este proceso las membranas son de tipo anisótropo. La ósmosis inversa y la nanofiltración son procesos que utilizan este tipo de membrana.

➤ Membranas simétricas o isotrópicas

Las membranas isotrópicas presentan una composición y una estructura física uniforme en el corte transversal, además presentan la misma resistencia al flujo a lo largo de toda la membrana. Este tipo de membrana puede ser porosa, densa y cargada

eléctricamente. Dependiendo de si en ella se fijan iones con carga positiva o negativa serán membranas de intercambio catiónico o aniónico respectivamente. Las membranas cargadas eléctricamente se utilizan en electrodiálisis.

➤ Membranas asimétricas o anisotrópicas

Estas membranas pueden estar constituidas tanto por estructuras laminares como tubulares donde el tamaño de poro, la porosidad o la composición de la membrana varían en todo su espesor. Las capas están formadas por una película delgada, porosa o densa, soportada en otra película más gruesa y porosa, así la primera se encarga de la separación y la segunda le confiere al sistema la suficiente resistencia mecánica para soportar las condiciones de trabajo. Las películas de las distintas capas pueden estar fabricadas con el mismo material o con materiales diferentes.

Una de las principales ventajas que presentan las membranas asimétricas es que son capaces de conseguir espesores de membrana inferiores a 200 μm , es decir, reducen el espesor que presentan las membranas convencionales. Como el flujo de agua través de la membrana es inversamente proporcional a su espesor, las membranas deberán ser lo más delgadas posibles. Por lo tanto, la mayor parte de procesos utilizan este tipo de membrana, como por ejemplo la ósmosis directa.

2.3.2. Evolución de las membranas

La evolución de las membranas es una parte fundamental del desarrollo de todos los procesos de membrana. Los primeros investigadores experimentaron con cualquier tipo de material, incluyendo vejigas de cerdos, vacas y peces, nitrocelulosa, goma y porcelana (Cath et al., 2006).

En 1960, se realizó un importante descubrimiento que permitió implantar a escala industrial los procesos de separación de membranas que hasta esa fecha se realizaban en plantas piloto en pequeños laboratorios. Este hallazgo fue el desarrollo de unas membranas anisotrópicas de ósmosis inversa que generaban altos flujos de agua. Durante la siguiente década, todos los investigadores empleaban este tipo de membranas, tanto de hoja plana como tubulares (Cath et al., 2006).

Sin embargo, no fue hasta los años noventa cuando la compañía actualmente conocida como Hydration Technologies Innovations (HTI) creó una membrana específica para el proceso de ósmosis directa fabricada con triacetato de celulosa. Se comprobó su eficacia con éxito por numerosos grupos de investigación y también en aplicaciones como la purificación de agua para militares y en situaciones de emergencia. En la figura

7 se muestra una imagen de un corte transversal de la primera membrana creada específicamente para la ósmosis directa. (Cath et al., 2006).

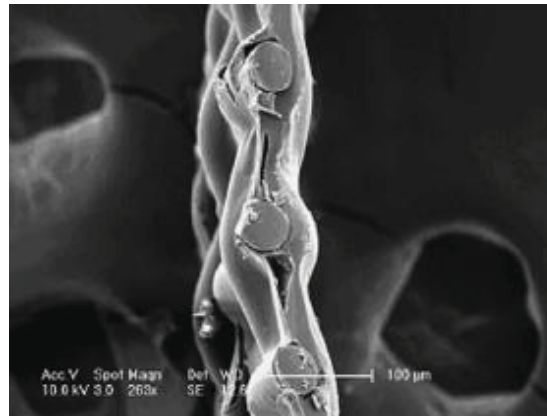


Figura 5. Corte transversal de la membrana de HTI (Cath et al., 2006)

Esta membrana es muy diferente de las membranas estándar que se venían usando hasta ahora, presenta un grosor menor de 50 μm . Consta de tres partes: en un lado una capa delgada densa selectiva, en el otro lado una capa de soporte y una malla entrelazada en el medio. En este caso el soporte mecánico lo aporta la malla de poliéster entrelazada en el lugar de una capa gruesa de soporte como en las membranas de OI. Además, presenta una estructura optimizada para FO que consta de una fina capa selectiva seguida de una relativamente suelta y una capa de soporte delgada incrustada con una malla para mayor resistencia.

Las membranas típicas de OI estaban formadas por una capa activa muy delgada y por una capa gruesa de soporte poroso. Sin embargo, esta membrana de triacetato de celulosa carece de la gruesa capa de soporte. Tras numerosos estudios se demostró que esta membrana obtenía mejores resultados para operar en OD, probablemente se deba al grosor relativo de la membrana y a la falta de una capa de soporte (Cath et al., 2006).

Aunque la primera membrana específica para OD carecía de la capa de soporte, las siguientes investigaciones concluyeron que hacía falta esta capa para mantener la resistencia mecánica. En el caso de la OI la capa de soporte es mucho más gruesa ya que es necesaria más resistencia mecánica al ser sometida a presiones tan altas.

Resumiendo, las principales características que debe presentar una membrana para su uso en OD son las siguientes:

- Alta densidad de la capa activa para conseguir un gran rechazo de soluto.
- Una membrana delgada con mínima porosidad del soporte de capa para disminuir lo máximo posible la polarización por concentración interna (PCI) asociada a este proceso y, por lo tanto, conseguir mayor flujo de agua.
- Hidrofilia de la capa activa para mejorar el flujo y reducir el ensuciamiento de la membrana
- Alta resistencia mecánica para mantener la presión hidráulica para su uso en OPR.

2.4. LIMITACIONES DEL PROCESO DE ÓSMOSIS DIRECTA

A pesar de los numerosos beneficios que presenta el proceso de OD existen tres fenómenos que limitan el proceso y provocan que el flujo de agua generado sea menor contribuyendo a un peor rendimiento. Algunos de estos factores son la polarización de concentración, el ensuciamiento de la membrana y la difusión inversa de soluto.

2.4.1. Polarización de concentración

La polarización de concentración (PC) es un fenómeno inevitable en el proceso de ósmosis directa ya que disminuye la presión osmótica efectiva afectando de forma directa en la disminución del flujo de agua a través de la membrana (Zhao et al., 2012) (Simon Font et al., 2014).

Esta limitación característica de los procesos de membrana impulsados osmóticamente se basa en la aparición de una diferencia de concentración en la interfase de la membrana, es decir, se produce por acumulación o disminución de solutos cerca de la superficie de ésta debido a la diferencia de concentración entre la solución extractora y la solución de alimentación como se muestra en la figura 8 (Zhao et al., 2012).

Existen dos tipos de PC que pueden ocurrir en los procesos de ósmosis directa: (Zhao et al., 2012)

- **Polarización de concentración interna (PCI):** ocurre dentro de la capa de soporte porosa de la membrana.
- **Polarización de concentración externa (PCE):** sucede en la superficie de la capa activa densa de la membrana.

La aparición de este fenómeno se debe a la geometría característica de las membranas asimétricas de OD, las cuales constan de una capa activa densa y una capa soporte porosa como se ha explicado anteriormente.

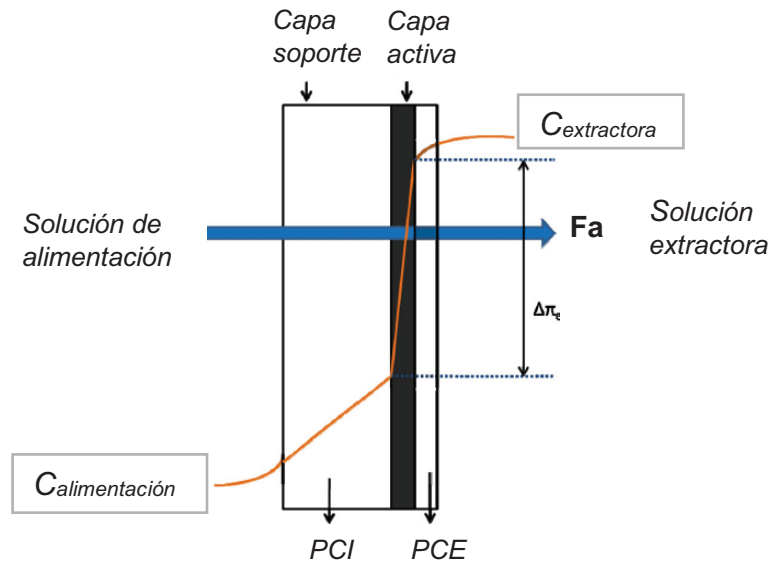


Figura 6. Polarización de concentración interna (PCI) y externa (PCE) en una membrana de OD asimétrica (Zhao et al., 2012)

➤ Polarización por concentración externa (PCE)

En el proceso de ósmosis directa se pueden diferenciar dos tipos de polarización por concentración externa, que ocurra una u otra depende principalmente de la orientación de la membrana (Zhao et al., 2012).

- **PCE dilutiva:** ocurre cuando la capa de soporte de la membrana se enfrenta a la solución de alimentación.
- **PCE concentrativa:** ocurre cuando la capa de soporte de la membrana se enfrenta a la solución extractora.

En los procesos osmóticos, la polarización de concentración puede ocurrir en ambos lados de la membrana. En el lado de la solución de alimentación, el soluto se concentra en la superficie de la membrana, mientras que en el lado de la solución extractora el soluto se va diluyendo en la superficie de la membrana. Por este motivo, estos fenómenos se conocen como PCE concentrativa y PCE dilutiva respectivamente. Cuando la membrana que se utiliza es asimétrica, una de estas capas límite se produce dentro de la capa de soporte poroso de la membrana, protegiéndola de la cizalladura y la turbulencia asociadas con el flujo cruzado a lo largo de la superficie de la membrana.

Ambas PCE, tanto la concentrativa como la dilutiva reducen la fuerza motriz que genera la diferencia de presión osmótica. Sin embargo, el efecto negativo que produce la PCE se puede evitar aumentando la turbulencia de flujo o la velocidad u optimizando el flujo de agua. Además, se ha demostrado que la PCE juega un papel menos importante en la disminución del flujo de agua en los procesos osmóticos de membrana (Cath et al., 2006).

➤ Polarización por concentración interna (PCI)

Al igual que en la PCE, se puede distinguir dos tipos de polarización por concentración interna:

- **PCI dilutiva:** ocurre a medida que fluye el agua desde la SA hasta la SE al colocar la SE contra la capa soporte de la membrana.
- **PCI concentrativa:** ocurre cuando al colocar la SA contra la capa soporte de la membrana, el soluto de esta solución se acumula dentro de la capa soporte.

En la PCI concentrativa la penetración de soluto a través de la capa activa hace que la solución de alimentación se concentre, provocando una zona más concentrada en la capa porosa, por lo que la fuerza motriz se reduce bastante. Por el contrario, si la capa soporte porosa está enfrentada a la SE en vez de a SA lo que tiene lugar es la PCI dilutiva.

En las aplicaciones para la OD para la desalinización o tratamiento de aguas residuales, la capa activa de la membrana se pone en contacto con la SA y el soporte de la capa porosa con la SE. Como el agua impregna la capa activa, la SE dentro de la subestructura porosa se vuelve más diluida. Esto se refiere a la PCI dilutiva. (Cath et al., 2006).

La PCI concentrativa es similar a la PCE concentrativa, excepto que su efecto no puede ser minimizado (Cath et al., 2006). Por este motivo se asocia la disminución del flujo de agua a través de la membrana principalmente al efecto de la PCI.

2.4.2. Ensuciamiento de las membranas

Como en el caso de la polarización de concentración, el ensuciamiento de la membrana es un fenómeno inevitable en todos los procesos de membrana e implica una reducción importante en el flujo de agua (Shaffer et al., 2015).

Este fenómeno consiste en la deposición y adsorción a la superficie de la membrana de los componentes presentes en la solución de alimentación que pueden ser tanto componentes orgánicos como inorgánicos, partículas coloidales y microbios. Los contaminantes de la solución de alimentación se acumulan en la superficie de la membrana formando una capa que crea resistencia hidráulica. Este ensuciamiento deteriora la membrana disminuyendo su vida útil y aumentando los costes de operación (Shaffer et al., 2015).

La ósmosis directa es un proceso con bajo ensuciamiento de membrana ya que la capa de contaminantes creada es estructuralmente distinta de la formada en los procesos accionados por presión hidráulica. La capa formada en OI es muy densa y compacta debido mientras que en OD es más gruesa pero mucho menos compacta. Además, en OD se puede recuperar el 80-100% del flujo inicial del agua al lavar la membrana periódicamente, es decir, el ensuciamiento de membrana es reversible. (Shaffer et al., 2015).

Aun así, sigue siendo necesario un mayor estudio sobre la polarización de concentración y el ensuciamiento de membrana para mejorar la eficiencia de los procesos de ósmosis directa.

2.4.3. Difusión inversa del soluto

En los procesos osmóticos de membrana, la difusión inversa del soluto a través de la membrana desde la SE hacia la SA también es un fenómeno inevitable debido a las diferencias de concentración entre ambas soluciones (Zhao et al., 2012). Ninguna membrana es una barrera perfecta, y una pequeña cantidad de soluto siempre se transportará a través de ella (Phillip et al., 2010).

Para que el soluto extractor difunda hacia la SA, primero debe difundir a través de la capa soporte donde se opone al flujo de agua que difunde en sentido contrario. Una vez alcanza la interfaz entre la capa de soporte y la capa activa, el soluto de extracción se divide en la capa activa antes de difundir a través de ella. Una vez difundido, el soluto de extracción se dispersa por la solución de alimentación, donde la concentración de este soluto es insignificante. Este proceso se puede describir considerando la transferencia de masa a través de la capa soporte y después la capa activa en series (Phillip et al., 2010).

El flujo de soluto inverso específico (F_s/F_a) se ha introducido como medida de selectividad de la membrana. Una relación mayor entre estos parámetros demuestra un

descenso de la selectividad de la membrana y una menor eficiencia del proceso de OD. Este fenómeno está determinado por la selectividad de la capa activa de la membrana, aunque es independiente de la concentración de la SE y de la estructura de la capa de soporte (Zhao et al., 2012). Una mejor comprensión de esta limitación es crítica para un desarrollo efectivo de la ósmosis directa.

2.5. APLICACIONES DE LA ÓSMOSIS DIRECTA

El proceso de ósmosis directa presenta numerosos campos de aplicación en diferentes sectores como el agua, la energía y la industria. Las principales aplicaciones son las siguientes:

- Tratamiento de agua residual y purificación de agua
- Desalación de agua de mar
- Procesado de alimentos
- Industria farmacéutica
- Generación de energía mediante un proceso de ósmosis por presión retardada

2.5.1. Tratamiento de aguas residuales y purificación de agua

La principal aplicación de la ósmosis directa es la de concentrar aguas residuales y efluentes industriales, así como la purificación de agua en misiones espaciales.

➤ Concentración de aguas residuales industriales diluidas

Uno de los primeros estudios que investigó la capacidad del proceso de OD para tratar aguas residuales fue en 1974 (Cath et al., 2006). El objetivo era emplear un proceso de baja energía para tratar aguas residuales industriales que contengan concentraciones bajas de metales pesados para su posible reutilización. Los primeros estudios emplearon las nuevas membranas de celulosa para OI para concentrar corriente diluida real o sintética y agua de mar simulada como solución extractora. Sin embargo, el flujo obtenido experimentalmente fue mucho más bajo que el esperado. Este hecho se debe a que no se tuvo en cuenta el efecto de la polarización de concentración.

Debido al bajo rendimiento de las membranas de OI se suspendieron las pruebas de la planta piloto. Los autores concluyeron que las membranas deberían ser mejoradas y hechas específicamente para el proceso de OD (Cath et al., 2006).

➤

➤ Concentración de lixiviados de vertedero

El lixiviado de vertedero es una solución compleja compuesta por 4 tipos generales de contaminantes: compuestos orgánicos, metales pesados disueltos, nitrógeno orgánico e inorgánico y sólidos disueltos totales (SDT). El tratamiento más simple consiste en procesar el lixiviado en una instalación para el tratamiento de aguas residuales, pero generalmente carecen de tratamiento para eliminar los SDT. La evaporación y los procesos de membrana son dos métodos eficientes para eliminar estos sólidos. (Cath et al., 2006).

Se comprobó que el proceso de OD era eficaz para tratar los lixiviados de vertedero y rechazar todos los contaminantes presentes. Por este motivo se implantaron sistemas a gran escala que consisten en una primera etapa de pretratamiento donde se recoge el lixiviado puro y luego ocurre la extracción en agua en seis etapas con celdas de ósmosis directa en las que se emplea NaCl como SE. Posteriormente, un sistema de OI de tres etapas genera una corriente de agua pura y una corriente de SE reconcentrada. El lixiviado concentrado finalmente se solidifica y se devuelve al vertedero. Con este procedimiento se consigue un rechazo de contaminantes del 99%, es decir, se consiguen concentrar el 99% de las sales disueltas, partículas, compuestos orgánicos etc. (Cath et al., 2006).

➤ Concentración de corrientes de rechazo de deshidratación de lodos

Los lodos producidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales son generalmente tratados en digestores anaeróbicos para una degradación más completa de los sólidos orgánicos recalcitrantes y para la estabilización del lodo. Después de la digestión, el agua del lodo se elimina mediante centrifugación, produciéndose biosólidos y una corriente líquida de nutrientes, metales pesados, carbono orgánico total (COT), sólidos disueltos totales (SDT), sólidos suspendidos totales (SST) y de color. Generalmente, el concentrado se devuelve a la planta de tratamiento de aguas residuales para volver a tratarlo. Se sospecha que algunas de las especies que son devueltas a la planta son recalcitrantes y terminan en el efluente como especies de nitrógeno y fósforo (Cath et al., 2006).

Paralelamente se ha investigado un método alternativo que combina la OD con otros procesos para seguir concentrando el agua de rechazo procedente de la deshidratación. La primera etapa consiste en una filtración seguida de un sistema híbrido que consiste en la OD como pretratamiento para aplicar después el proceso OI. En este estudio se

empleó NaCl como solución extractora (Cath et al., 2006). Se consiguieron rechazos del 99% para el fósforo, 87% para el amonio, además de que se eliminó el olor y el sabor completamente (Quintana Portilla, 2013).

➤ Bolsas de hidratación

Las bolsas de hidratación son dispositivos que se emplean para saciar la sed y aportar nutrientes en situaciones de emergencia donde el agua potable es inaccesible. Consiste en una doble bolsa que está separada por una membrana semipermeable, su estructura se puede observar en la y9. La bolsa interior completamente cerrada contiene una solución extractora comestible como azúcar o una bebida en polvo. Al sumergir la bolsa en una solución acuosa, puede ser tanto agua con salinidad como agua de baja calidad, el agua difunde hacia el interior de la bolsa por la diferencia de presión osmótica y va diluyendo lentamente la solución extractora inicialmente sólida. El proceso puede llevar incluso 3-4h hasta completarse, aunque existan otros métodos más rápidos éste no necesita ningún tipo de energía y no presenta prácticamente ningún ensuciamiento de membrana. Finalmente, la disolución obtenida es apta para el consumo humano aportando nutrientes y minerales, así como hidratando a la persona que lo consume. Este tipo de productos han sido empleados con éxito en situaciones límite como en los terremotos de 2010 en Haití y Chile (Simon Font et al., 2014) (Cath et al., 2006).

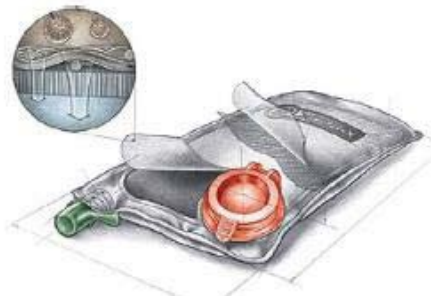


Figura 7. Purificación de agua en una bolsa de hidratación (Cath et al., 2006)

➤ Sistemas de soporte de vida

Las misiones en el espacio suelen ser de larga duración y requieren un sistema que aporte agua fresca para su consumo humano, higiene y mantenimiento. Las misiones humanas lunares o exploraciones de Marte dependen de un sistema de tratamiento de agua que genera agua potable a partir de agua residual generada a bordo de la nave. En una misión espacial hay tres fuentes principales que aportan agua residual que se puede regenerar: agua residual de higiene, la orina y el condensado de la humedad. El

sistema tiene que ser capaz de recuperar un alto porcentaje de agua y operar en condiciones de consumo mínimo de energía (Cath et al., 2006).

La NASA desarrolló una planta piloto con sistema de OD para usar en el espacio. Se basa en una tecnología de concentración de ósmosis directa (direct osmosis concentration, DOC). Esta unidad de prueba originalmente consistía en una etapa de permeado con cascada OI y dos subsistemas de pretratamiento. El primer subsistema (DOC #1) utilizó tan solo un proceso de OD y el segundo (DOC #2) utilizó una combinación entre OD y destilación osmótica. El proceso esquematizado se muestra en la figura 10.

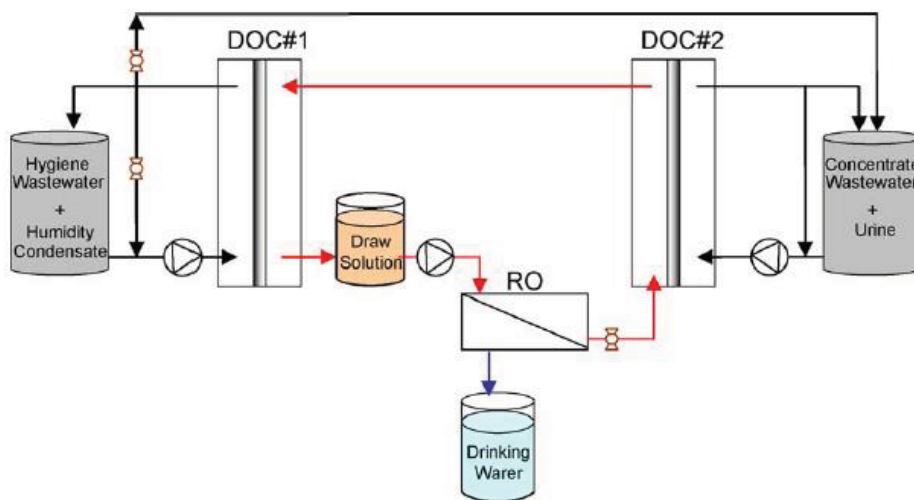


Figura 8. Esquema del proceso de tecnología DOC de la NASA (Cath et al., 2006)

2.5.2. Desalinación de agua de mar

Los estudios centrados en la desalinización de agua de mar o agua salobre se han reactivado desde que se crearon las primeras membranas específicas para ósmosis directa (Zhao et al., 2012).

Generalmente, los procesos de desalinización incluyen dos etapas: la dilución de la solución extractora y la recuperación de agua pura de la solución extractora diluida. Teniendo en cuenta los diferentes métodos finales para obtener agua pura, los procesos de desalinización por ósmosis directa se pueden clasificar en dos tipos (Zhao et al., 2012):

- Uso de disoluciones extractoras termolíticas: pueden descomponerse en gases volátiles al calentar después de la dilución de la SE. El agua potable

puede recuperarse y los gases pueden ser reciclados durante la descomposición termal.

- Uso de sales o partículas solubles en agua como solutos de extractores: el agua potable se regenera mediante sistemas híbridos.

En el primer caso se puede emplear como solución extractora una mezcla de CO_2 y NH_3 . El resultado es una solución extractora altamente soluble que genera presiones osmóticas muy altas y en consecuencia genera altos flujos de agua y buenas recuperaciones gracias a su capacidad termolítica (Zhao et al., 2012).

En el segundo caso, se pueden emplear como soluciones extractoras sales o partículas solubles en agua (NaCl , KCl , MgSO_4) y el agua potable es generada a partir de la SE diluida por otros métodos como los sistemas híbridos planteados por numerosos investigadores. Como ejemplo, el sistema híbrido OD-OI explicado anteriormente ofrece varios beneficios importantes incluida la alta calidad del agua potable y el moderado aporte energético (Zhao et al., 2012).

Para que la producción de agua potable a partir de la desalinización con ósmosis directa sea más competitiva que el proceso convencional con ósmosis inversa es esencial que el proceso de separación sea de bajo coste de operación y que consuma poca energía. Por este motivo hoy en día continua la investigación en este campo para encontrar una SE que cumpla estos requisitos.

2.5.3. Procesado de alimentos

En la industria alimentaria también tiene especial importancia el proceso de ósmosis directa pues se emplea para la concentración de ciertos alimentos que contienen agua haciéndolos más duraderos en el tiempo. Estos alimentos, como zumos de frutas o purés de verduras son deshidratados con el fin de aumentar su estabilidad, así como de reducir los costes de almacenamiento y transporte (Simon Font et al., 2014). El proceso de OD presenta numerosas ventajas con respecto a otros métodos más convencionales (Cath et al., 2006):

- Puede operar a bajas presiones y temperaturas, lo que permite que se retenga el sabor y aroma y conserve su alto valor nutricional.
- Genera un producto final muy concentrado.
- Ensuciamiento de membrana muy bajo comparado con los métodos más convencionales que emplean la presión como OI.

2.5.4. Industria farmacéutica

La ósmosis directa también se ha empleado en otros campos como la industria farmacéutica para la concentración de proteínas y principios activos, así como para la liberación de medicamentos.

La concentración de proteínas y principios activos se basa prácticamente en el mismo procedimiento que la concentración de alimentos ya que también son sensibles al calor y presentan un tamaño molecular relativamente grande. En proteínas como la antocianina se ha conseguido alta estabilidad, pureza y se ha evitado que las proteínas se desnaturalizaran (Quintana Portilla, 2013).

Por otro lado, la vía oral es la forma más usada para administrar medicamentos, aunque existen limitaciones que no consiguen lograr los resultados deseados. A veces, especialmente con enfermedades crónicas, es necesario dosificar la concentración de la medicación en el cuerpo por lo que se desarrollaron distintos tipos de sistemas que se basan en el principio de la ósmosis para dosificar la medicación tales como: pastillas o cápsulas recubiertas de membranas semipermeables que contienen microporos, sistemas de matriz polimérica de medicamentos y bombas osmóticas. Todos estos sistemas han sido diseñados para la administración oral de medicamentos y han sido ampliamente utilizados en diferentes campos de la medicina (Cath et al., 2006).

La liberación controlada de medicamentos en el cuerpo humano es posible gracias al uso de bombas osmóticas. Existen numerosos beneficios de esta práctica que incluyen una menor frecuencia de dosificación, la administración del medicamento dosificado durante un año, una concentración más regular del medicamento en el torrente sanguíneo, un aumento de la biodisponibilidad, menores efectos secundarios y también genera la seguridad de que el paciente se tome la medicación.

Los principales componentes de una bomba osmótica se muestran en la figura 11. Este elemento se encuentra alojado en un depósito cilíndrico de una aleación de titanio que protege las moléculas del medicamento de las enzimas, de la humedad del cuerpo y de los componentes celulares que podrían desactivar el medicamento antes de su liberación. Una membrana semipermeable de poliuretano recubre un extremo del depósito mientras que el motor osmótico se encuentra detrás de la membrana. Generalmente, la solución extractora es cloruro sódico y una pequeña cantidad de productos farmacéuticos en forma de pastilla. Un pistón separa la solución extractora de la fórmula medicinal que debe ser estable a la temperatura corporal, 37°C. Cuando la bomba osmótica contacta con una solución acuosa, el agua difunde a través de la

membrana hacia el compartimento de la solución extractora. A medida que aumenta la presión, se expande y empuja al pistón con lo que se libera el medicamento por un orificio (Cath et al., 2006).

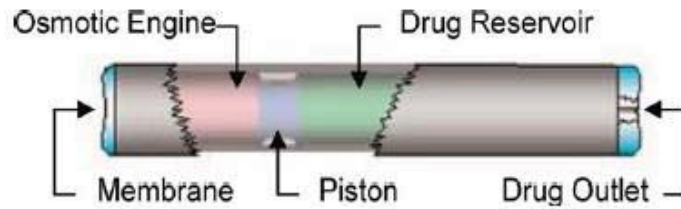


Figura 9. Esquema de las secciones que componen un sistema DUROS (Cath et al., 2006).

2.5.5. Generación de energía mediante ósmosis por presión retardada

En el año 2009, la empresa Statkraft conocida por su gran tradición en energía hidroeléctrica, puso en marcha el primer prototipo de planta piloto para generar energía eléctrica a partir del proceso de ósmosis directa en la localidad de Tofte, Noruega. Esta central empleó la diferencia de presión osmótica obtenida al poner en contacto agua de mar con agua dulce a través de una membrana y generar así energía limpia a través del proceso de OD. Las moléculas de agua salada intentan traspasar la membrana para alcanzar el agua dulce, pero son retenidas por la membrana. Sin embargo, el agua dulce sí puede difundir hacia el agua salada porque sus moléculas son de menor tamaño y pasan a través de la membrana sin ningún problema. A través de este fenómeno físico se produce una sobrepresión en el agua salada que activa la turbina generadora de electricidad. Esta tecnología se conoce como ósmosis por presión retardada (OPR) y su proceso se encuentra esquematizado en la figura 12. El agua fresca filtrada es bombeada a dos módulos que contienen membranas en espiral. En un módulo el agua dulce migra a través de la membrana hacia el agua de mar presurizada. El flujo de agua generado se divide en dos corrientes, una corriente es presurizada por una turbina hidroeléctrica para generar energía mientras que la otra corriente pasa por un intercambiador de presión para presurizar el agua de mar entrante. Los dos componentes clave de una planta tradicional OPR son el intercambiador de presión y la membrana. Este proceso es capaz de generar 1 MW por cada m^3/s de agua fresca que pasa a través de la membrana (Aaberg, 2003).

Comparando este tipo de energía con otras como la energía solar o eólica, ésta presenta la ventaja de que no depende de factores meteorológicos y produce un flujo de electricidad estable.

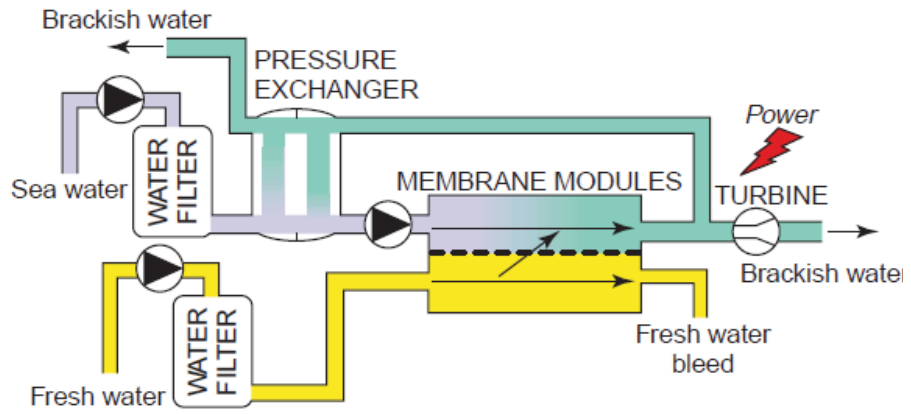


Figura 10. Proceso simplificado de una planta de energía generada por OD

3. REVISIÓN CRÍTICA

3.1. SOLUTOS EXTRACTORES NO SENSIBLES

3.1.1. Sales inorgánicas

Los primeros ensayos se realizaron en el año 1970 con azúcar como soluto extractor para extraer agua pura del agua salada de mar (Cai & Hu, 2016). A partir de ese momento, se comenzaron a estudiar las sales inorgánicas como posibles solutos extractores ya que son sustancias de bajo coste y fácilmente disponibles como: NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄ y KHCO₃ entre otras. Se investigó la capacidad extractora de estas sales comparando parámetros esenciales como el flujo de agua (Fa), la difusión de soluto inverso (Fs) y la presión osmótica generada (Π), así como su coste. Los resultados obtenidos se recogen tabla 2, todas ellas se compararon con el mismo valor de presión osmótica, 2,8 MPa.

Tabla 1. Comparación datos de sales inorgánicas como SE (Achilli et al., 2010)

SE	Concentración (g/L)	Solubilidad 25°C (g/L)	Fa (.10 ⁻⁶ m/s)	Fs/Fa (g/L)	Coste (\$/kg)
NaCl	35,2	315	2,68	0,74	15
KCl	47,0	313	3,02	1,13	37
CaCl ₂	43,8	821	2,64	0,83	35
NH ₄ Cl	52,8	238	2,90	0,73	26
MgSO ₄	141,3	342	1,54	0,21	52

Todas las soluciones empleadas se compararon con el mismo valor de presión osmótica, 2,8 MPa. A pesar de que ningún soluto destacó sobre el resto en los parámetros evaluados, el KCl obtuvo los mejores resultados en cuanto al mayor flujo de agua. La etapa de recuperación se llevó a cabo aplicando el método de OI para el que se obtuvo un porcentaje de recuperación del 35%. La limitación más importante de las sales inorgánicas, así como de todos los solutos no sensibles a un estímulo externo, es que la regeneración de la solución extractora deriva en procesos convencionales como OI, nanofiltración (NF) o destilación de membrana, que son procesos de regeneración muy costosos y no consiguen recuperar un alto porcentaje de agua pura.

Aunque hoy en día estas sales no sean la mejor opción para procesos de desalinización empleando ósmosis directa, su estudio es muy útil para entender los principales problemas asociados a este proceso, como la polarización de concentración y el flujo de soluto inverso.

3.1.2. Polímeros y moléculas orgánicas

Además de las sales inorgánicas, también se investigaron numerosos polímeros solubles en agua y compuestos orgánicos como SE no sensibles. Se estudió la capacidad extractora del polielectrolito poliacrilato de sodio (PSA) que, comparándolo con las sales inorgánicas simples, tienen la ventaja de una difusión inversa muy reducida en la solución de alimentación debido al mayor peso molecular. Sin embargo, la mayor viscosidad del polielectrolito genera problemas como polarizaciones de concentración y resistencia al transporte de masa. Estos efectos adversos son cada vez más acusados con un aumento del peso molecular de los polielectrolitos.

Además del PSA, la sal de sodio poliácido aspártico también fue evaluada. Las especies no iónicas tienen menor presión osmótica debido a la ausencia de contraiones, la copolimerización con cualquier monómero no iónico disminuiría la densidad de carga en el soluto de extracción, resultando una presión osmótica reducida. El efecto de la estructura molecular también se está investigando, los polímeros dendríticos producen mayor flujo de agua en la OD y mejora la regeneración de la solución extractora ya que presenta menor viscosidad y mayor radio de giro que el polielectrolito lineal con presiones osmóticas similares (Cai & Hu, 2016).

Mientras tanto, también se están investigando sales y electrolitos orgánicos cuyo peso molecular suele ser superior al de las sales inorgánicas e inferior al de los polielectrolitos. Sus soluciones extractoras tienen menor viscosidad y generan mayores flujos de agua que sus respectivos poliméricos además de tener la ventaja de generar menor flujo de soluto inverso que las sales inorgánicas. Se estudiaron una variedad de posibles solutos extractores como sales hexavalentes de fosfazeno, zwitteriones, sales de etilendiamina tetrapropiónica, complejos hidrácidos y sales basadas en etilendiamina tetraacético. Su principal función es reemplazar a las sales inorgánicas como NaCl, pues presentan menor difusión inversa y el mismo flujo de agua.

En el caso de los complejos hidrácidos, los más estudiados son los de cobalto y hierro, ambos sintetizados por un solo paso simple y eficiente. En concreto el de cobalto genera mayor presión osmótica debido a la abundancia de grupos hidrofílicos. Esta característica es de gran importancia para la elección de un complejo hidrácido pues los que tienen mayor cantidad de grupos hidrofílicos obtienen mejores resultados. Empleando agua destilada como SA y una SE de concentración 2M se genera un flujo de agua entre 39-48 LMH sin evidencia de flujo de soluto inverso. Pero si se emplea como SA una solución de 3,5% de NaCl genera un flujo de 17,4 LMH (Ahmed et al., 2019).

3.2. SOLUTOS EXTRACTORES SENSIBLES

En la última década, se ha investigado una variedad de solutos para formar las soluciones extractoras, pero todavía es necesario encontrar un soluto extractor “ideal” con suficiente presión osmótica, fácil de regenerar, barato, estable y sin efectos negativos en la membrana. Por este motivo han cobrado especial interés los solutos extractores sensibles pues se definen como un tipo de solutos extractores inteligentes que provocan una disminución significativa en la presión osmótica de las soluciones extractoras diluidas tras la exposición a un estímulo externo, que puede ser un campo eléctrico o magnético, temperatura, pH o luz. La respuesta de los solutos extractores al estímulo externo permite una primera etapa de fácil separación del soluto extractor de la SE diluida resultante del proceso de OD. Por lo tanto, el uso apropiado de estos solutos resuelve los problemas asociados con la regeneración.

Los solutos extractores sensibles más estudiados son los hidrogeles, las nanopartículas magnéticas, el sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2$, las sales precipitables, los gases solubles o líquidos volátiles y los líquidos iónicos. A continuación, se realiza un estudio sobre el proceso de ósmosis directa empleando estas SE y se compararán los parámetros fundamentales del proceso concluyendo cual es la mejor SE para utilizar en OD.

3.2.1. Hidrogeles

Los hidrogeles son redes tridimensionales de cadenas poliméricas entrecruzadas por enlaces covalentes y fuerzas intermoleculares. Son capaces de atrapar grandes volúmenes de agua dentro de su red estructural atraída por la gran concentración de grupos hidrofílicos. Si estos grupos contienen carga iónica, como los contraiones no pueden migrar libremente fuera del gel para mantener la neutralidad eléctrica, impulsan más moléculas de agua a la red polimérica, provocando un aumento de su presión osmótica (Li et al., 2011).

Una de las principales ventajas que presentan los hidrogeles poliméricos es que pueden sufrir un cambio de volumen reversible en respuesta a estímulos externos. Estos estímulos como la temperatura, campos eléctricos, luz, presión o cambio de pH se han utilizado principalmente para cambiar de hidrófilo a hidrofóbico, liberando así agua. La representación esquemática del proceso de desalinización de agua mediante OD empleando estos solutos extractores se encuentra en la figura 13.

A diferencia de los solutos extractores tradicionales que se disuelven o dispersan en agua para formar una SE, estos agentes extractores forman un soluto semisólido. Por

este motivo no presenta presión osmótica ya que es un parámetro que solo caracteriza a las soluciones líquidas pero está estrechamente relacionada con la actividad del agua, que es en realidad la fuerza motora que genera el flujo del agua (Cai & Hu, 2016).

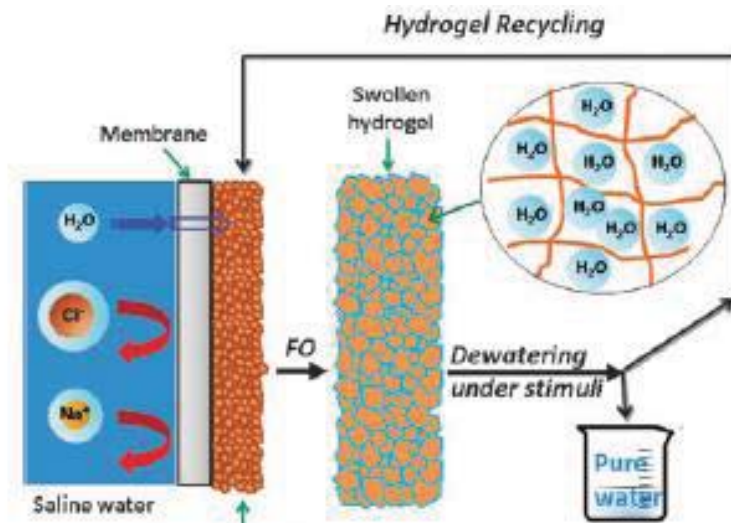


Figura 11. Representación esquemática del hidrogel en el proceso de OD (Li et al., 2011).

Varios hidrogeles han sido estudiados como posibles solutos extractores en los últimos años con el fin de mejorar el flujo generado, reducir el coste energético de la regeneración y reducir también la polarización de concentración presente en SE anteriores. En este estudio, Li et al. sintetizaron 4 tipos de hidrogeles poliméricos, 2 de ellos iónicos: poliacrilato de sodio (PSA), y poli(acrilato de sodio)-co-poli(N-isopropilacrilamida) con cantidad equimolar de (N-isopropilacrilamida, NIPAM) y acrilato de sodio, (PSA-NIPAM) y 2 no iónicos: poliacrilamida (PAM) y poli(N-isopropilacrilamida, PNIPAM).

Los resultados del estudio de estos agentes extractores se recogen en la tabla 3.

Tabla 2. Datos obtenidos de los geles poliméricos como SE (Wang et al., 2020).

SE	Regeneración	Flujo agua (L/m ² h)	Recuperación de agua
PAM (no iónico)	Calentar 50°C	0,36	<10%
PNIPAm (no iónico)		0,30	54-75%
PSA (iónico)		0,96	<5%
PSA-NIPAm (iónico)		0,55	17%

Sin duda, los hidrogeles iónicos generan los mejores flujos en OD. Desafortunadamente, la recuperación de agua de estos hidrogeles es tan pobre que calentar y exprimir

simultáneamente con presión hidráulica solo permite recuperar una pequeña porción de agua.

Sin embargo, PNIPAM es un polímero termosensible cuyo hidrogel muestra una transición de fase volumétrica en agua en su temperatura crítica de solución inferior (lower critical solution temperature, LCST), a 34°C. Es decir, a una temperatura por debajo de su LCST los hidrogeles absorben agua y existen en su estado hinchado. Sin embargo, a medida que la temperatura se eleva por encima de su LCST el hidrogel experimenta una contracción. Esto se debe a que a esa temperatura el compuesto cambia su característica de hidrofilia a hidrofobia, es decir, pasa de disolverse en el agua a repelerla, provocando que los hidrogeles se contraigan por la acción del estímulo externo y se libere el agua pura. Al incorporar un componente hidrofílico iónico aumenta su LCST (Zhang et al., 2015).

En conclusión, los hidrogeles con componente iónica generan flujos de agua mayores que los que no tienen componente iónica. Sin embargo, la recuperación de agua muestra una tendencia contraria. Los resultados mostrados consideran que los hidrogeles poliméricos con grupos iónicos como PSA-NIPAM son mejores para la aplicación de desalinización de agua mediante OD, pues presentan un buen equilibrio entre flujo de agua generado y recuperación de agua. Por último, la principal ventaja que tienen los hidrogeles es la de presentar flujo de soluto inverso cero (Li et al., 2011).

3.2.2. Nanopartículas

El principal objetivo de uso de estas nanopartículas como soluto extractor se centra en las partículas cargadas magnéticamente ya que generan una presión osmótica capaz de extraer el agua a través de la membrana de OD y las partículas magnéticas pueden ser fácilmente separadas por la acción de un campo magnético. Aun así, el flujo de agua es mucho menor, aunque se emplee como solución de alimentación agua desionizada. Las soluciones extractoras preparadas con nanopartículas dispersadas en agua generan muy bajo flujo de soluto inverso, siempre y cuando la dimensión de las partículas sea más grande que el tamaño de poro de la membrana empleada en la OD. Además, la síntesis de nanopartículas es bastante compleja y solo se puede recuperar un 50% al aplicar un campo magnético a una temperatura superior de su temperatura crítica mientras que el 50% restante tiene que ser recuperado mediante NF. El proceso de OD empleando este tipo de solución extractora se encuentra esquematizado en la figura 14 (Cai & Hu, 2016).

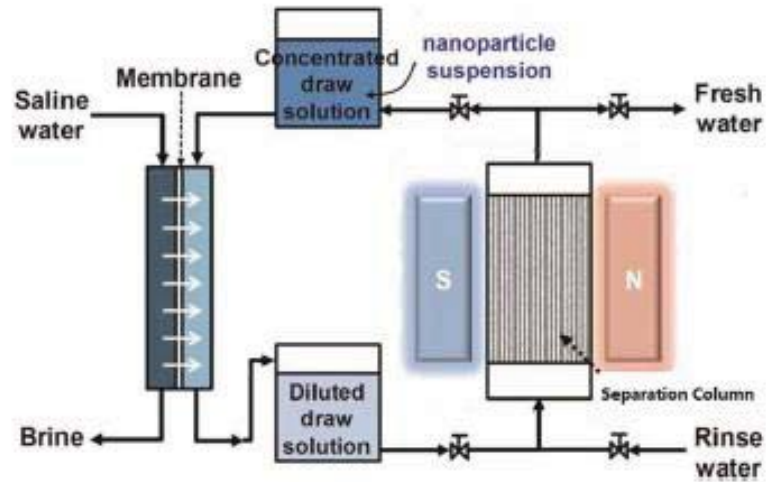


Figura 12. Esquema del uso de NP magnéticas como SE en el proceso de OD (Cai & Hu, 2016)

Para comprobar la capacidad extractora de las nanopartículas magnéticas Dey & Izake (2015) emplearon un polímero como poliacrilato de sodio (PSA) anclado en la superficie de nanopartículas magnéticas (PSA-NPs) como solución extractora. Como se ha visto en el anterior apartado, el PSA genera grandes flujos de agua debido a los grupos hidrofílicos presentes en su estructura que aumentan la presión osmótica. Cuando una concentración óptima del polímero se ancla a la superficie de la nanopartícula, las cadenas poliméricas adoptan una conformación abierta extendida que hace que los grupos hidrofílicos atraigan agua, esto a su vez aumenta la presión osmótica y el flujo generado.

Se comparó la presión osmótica de la solución de PSA-NP con la obtenida por el PSA simple. Como se explicó anteriormente, la presión osmótica es proporcional al flujo de agua generado, por lo que cabe esperar que la solución que presente mayor presión provoque un mayor flujo de agua a través de la membrana. Por último, la separación se lleva a cabo al aplicar un campo magnético externo que además de ser viable energéticamente también es respetuoso con el medio ambiente. El experimento se realizó con una concentración de PSA-NP del 0,078% y con agua desionizada como SA. Los resultados del proceso se recogen en la tabla 4.

Tabla 3. Datos obtenidos al emplear nanopartículas como SE (Dey & Izake, 2015).

Solución extractora	Presión osmótica (atm)	Flujo de agua (LMH)
PSA-NP	11,37	5,32
PSA	0,4	1,72

La idea de usar nanopartículas magnéticas como solutos extractores es muy atractiva debido a la fácil regeneración aplicando un campo magnético mientras se mantiene muy bajo el flujo de soluto inverso. Sin embargo, el PSA se regenera calentando por lo menos a 90°C.

Se concluyó que la utilización de PSA-NP obtiene resultados mucho mejores comparándolo con su polímero ya que genera un flujo de agua alto (5,32 LMH), un flujo de soluto inverso muy bajo y la regeneración es muy sencilla. El principal problema es la síntesis de estas partículas ya que es bastante compleja (Dey & Izake, 2015).

3.2.3. $\text{NH}_3\text{-CO}_2$

El sistema termolítico $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ es sin duda, uno de los solutos extractores más estudiados y ha demostrado ser prometedor en varias operaciones a gran escala pues cumple en gran medida las características de una buena solución extractora.

La solución extractora se sintetiza mezclando bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) e hidróxido de amonio (NH_4OH) en agua destilada. Estos gases son muy solubles en agua y tienen bajo peso molecular, además de ser fácilmente eliminados del agua. Se ha demostrado que mediante el manejo adecuado de la relación entre NH_3 y CO_2 se consiguen presiones osmóticas muy altas en el proceso de OD. Además, los solutos extractores de amonio se descomponen fácilmente al calentar sobre 60°C para formar los gases originales dejando libre la molécula de agua. Los gases libres se utilizan posteriormente para regenerar la SE (Cai & Hu, 2016). El proceso de OD y la regeneración de la SE se encuentra esquematizado en la figura 15.

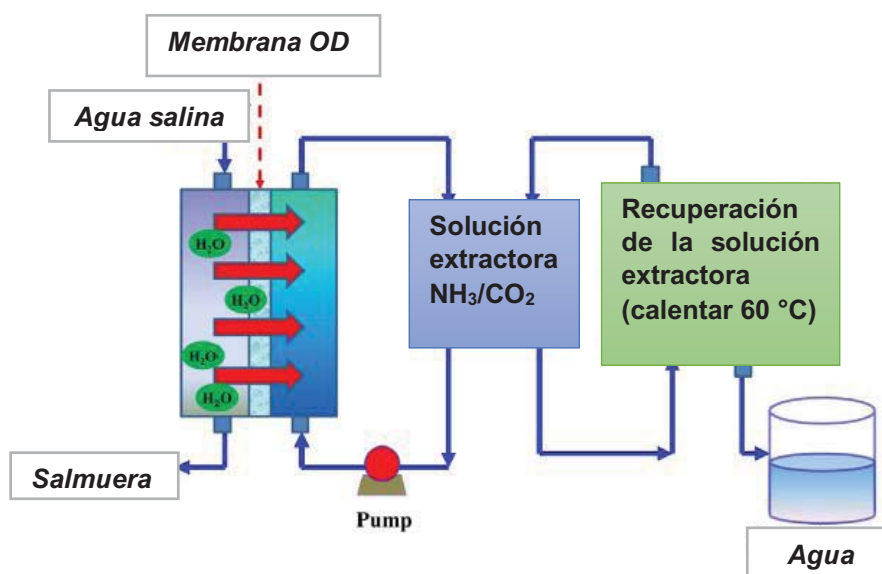


Figura 13. Proceso de OD empleando el sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ como SE (Cath et al., 2006).

Para comprobar la capacidad extractora de estos gases, McCutcheon et al. (2006) compararon los resultados experimentales del flujo generado para una solución de alimentación de NaCl en el rango de concentración de 0,05-2M, así como una solución extractora entre 1,1-6M. Los datos obtenidos se recogen en la tabla 5.

Tabla 4. Datos obtenidos del sistema NH₃-CO₂ como SE a diferentes concentraciones (McCutcheon et al., 2006)

Concentración SA (M)	Π SA (atm)	Concentración SE (M)	Π SE (atm)	$\Delta\Pi$ (atm)	Flujo de agua experimental (LMH)
0,05	2,5	1,1	47,4	44,9	19
0,05	2,5	3	127,4	125,1	31,1
0,05	2,5	6	249,5	236,2	34,6
0,2	9,8	1,1	47,4	37,6	14,8
0,2	9,8	3	127,6	117,8	24,7
0,2	9,8	6	249,5	228,8	33,8
0,5	24,8	1,1	47,4	22,6	3,40
0,5	24,8	1,6	73,3	48,4	10,2
0,5	24,8	2	94,5	69,7	11,2
0,5	24,8	3	127,6	102,8	16,5
0,5	24,8	4,5	193,3	168,5	21,3
0,5	24,8	6	249,5	213,8	23,0
1	51,5	3	127,6	76,1	8,16
1	51,5	4,5	193,3	141,8	16,0
2	113,8	4,5	183,3	79,5	3,91
2	113,8	6	299,5	124,9	7,31

Los resultados obtenidos de flujo de agua varían entre 3,4-34,6 LMH para el rango de concentraciones de SA y SE descritos anteriormente. Estos valores de flujo generado son muy buenos y convierten a NH₃-CO₂ en un buen candidato como soluto extractor.

Sin embargo, este sistema también tiene sus inconvenientes. Las sales de amonio sufren gran difusión de soluto inversa, además, la eliminación completa de la amina sigue siendo un desafío ya que no es económicamente viable y preocupa también su toxicidad. En la etapa de regeneración, estos solutos de extracción gaseosa a menudo van acompañados de una evaporación que no solo aumenta el gasto energético, sino que también causa dificultades para lograr una concentración estable tras la

regeneración. A pesar de estas deficiencias el sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ sigue siendo uno de los solutos extractores más prometedores (Cai & Hu, 2016).

3.2.4. Sales precipitables

A partir del año 1970, se comenzaron a estudiar las sales precipitables como método de regeneración en la OD al conseguir precipitar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mediante la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sin embargo, no fue hasta el siglo XXI cuando se probaron sales inorgánicas como CuSO_4 y MgSO_4 por su fácil regeneración mediante una reacción de metátesis. Esta reacción consiste en añadir hidróxido de bario estequiométrico en la disolución extractora diluida resultante de la OD para precipitar BaSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El precipitado se lava con ácido sulfúrico para recuperar el soluto extractor mientras el BaSO_4 se separa como subproducto (Cai & Hu, 2016).

Qasim et al. (2017) comprobaron la capacidad del $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (280 ppm, 31,75 atm) para desalinizar agua salobre sintetizada (5000 ppm NaCl, 3,913 atm) y agua de mar (40 ppm NaCl, 31,75 atm). El flujo de agua observado fue de 3,75 LMH y 1,61 LMH para el agua salobre y agua de mar, respectivamente. Posteriormente, en la etapa de regeneración se añade una cantidad estequiométrica de hidróxido de bario para que ocurra la siguiente reacción:



El agua sobrenadante se filtra para obtener agua pura y los precipitados se retiran como subproductos. Todos los datos obtenidos se recogen en la tabla 6.

Tabla 5. Datos obtenidos empleando sulfato férrico como SE (Qasim et al., 2017).

Solución SA/SE	Presión osmótica (atm)	Concentración (ppm)	Flujo de agua (LMH)
Agua salobre (SA)	3,913	5000	3,75
Agua de mar (SA)	31,75	40	1,61
Sulfato férrico (SE)	31,75	280	Inverso: 1,88 g/m ² h

En comparación con el flujo ideal, estos resultados son 15 veces más bajos. Este hecho se atribuye a la polarización de concentración que reduce significativamente el efecto de la presión osmótica. La relación entre el flujo de agua y el flujo de soluto inverso (F_s/F_a) es de 0,43 g/L. Esto implica que por cada litro de agua que pasa de la SA a la

SE, 0,43 g de sulfato férrico difunde a través de la membrana hacia la SA. (Qasim et al., 2017).

Este grupo de solutos solo puede ser aplicable para el tratamiento de agua salobre y no es adecuada para su consumo como agua potable ya que quedan residuos de iones en el producto final de agua. Otra desventaja de estos compuestos es el uso de una gran cantidad de químicos y la formación de subproductos en la regeneración (Cai & Hu, 2016).

3.2.5. Gases solubles o líquidos volátiles

Además de la separación sólido-líquido tras la precipitación por metátesis, la separación líquido-gas también ha sido estudiada por numerosos investigadores. En 1965, el científico Batcheler propuso usar gases como NH_3 y SO_2 como solutos extractores debido a la alta solubilidad que presentan estos gases en agua (Cai & Hu, 2016). A lo largo de los años se ha ido desarrollando el estudio de gases volátiles solubles en agua para emplearlos como solución extractora. En la actualidad, la mayoría de las investigaciones se centran en el dimetiléter (DME), debido a su moderada solubilidad (71 g/L) y su bajo punto de fusión ($-24\text{ }^\circ\text{C}$), el dimetiléter es capaz de generar una presión osmótica de 2,4 MPa a una concentración de 19,9% en peso. Además, se puede obtener agua cuando se evapora la solución extractora a temperatura ambiente.

En la etapa de regeneración, las SE convencionales son tratadas a través de un proceso con membranas para recuperar el agua, como la OI o NF. Sin embargo, los gases solubles en agua con bajo punto de ebullición al aplicar calor se regeneran fácilmente, incluso si son muy volátiles como en el caso del DME, se evaporan al dejar la solución a temperatura ambiente. (Sato et al., 2014).

Para comprobar la capacidad extractora de este compuesto Sato et al. realizaron un estudio empleando dos tipos de membranas diferentes: tubo en U de tipo cuadrado y célula de membrana de lámina plana. Para ambos estudios se empleó una solución de alimentación 0,5% de NaCl. En el caso de la membrana cuadrada se sintetizó como SE una solución acuosa de DME 19,9%. Sin embargo, para la membrana plana se utilizó como SE una solución acuosa de DME 7,0%. En la tabla 7 están recopilados los resultados obtenidos de flujo de agua generado, presiones osmóticas y flujo de soluto inverso.

Tabla 6. Datos obtenidos empleando DME como SE (Sato et al., 2014).

	Membrana U cuadrada		Membrana plana	
	SA: 0,43	SE: 2,40	SA: 0,43	SE: 2,07
Presión osmótica (MPa)				
Flujo de agua (LMH)	2,12		2,91	
Flujo soluto inverso (mL/min⁻¹)	320		320	

En conclusión, los ensayos de ósmosis directa se pueden llevar a cabo utilizando soluciones extractoras de DME con concentraciones comprendidas en el intervalo 7-19,9% en peso y una solución NaCl 0,5% en peso como SA. Los valores del flujo de agua generado desde la SA a la SE oscilan entre 2,12-2,91 LMH. Cuando el sistema se expone al aire de la habitación la presión osmótica de la SE desciende desde 2,04 MPa a 0,14 MPa en 1h, alcanzando 0 MPa en 24h. Esto implica que el DME restante de la SE fue volatilizado sin emplear ninguna energía externa (Sato et al., 2014).

Estos resultados muestran la posibilidad de una recuperación de agua eficiente en energía, sin embargo, es necesario encontrar un método de reutilización del DME ya que no es ambientalmente favorable su eliminación a la atmósfera.

3.2.6. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) se definen como electrolitos líquidos formados tan solo por iones. Generalmente están compuestos por cationes orgánicos voluminosos y asimétricos, como imidazolio, pirrolidinio, piridinio, amonio o fosfonio y aniones orgánicos o inorgánicos, los más comunes son las especies inorgánicas poliatómicas tales como $[\text{BF}_4]^-$ y $[\text{PF}_6]^-$ (ver figura 16).

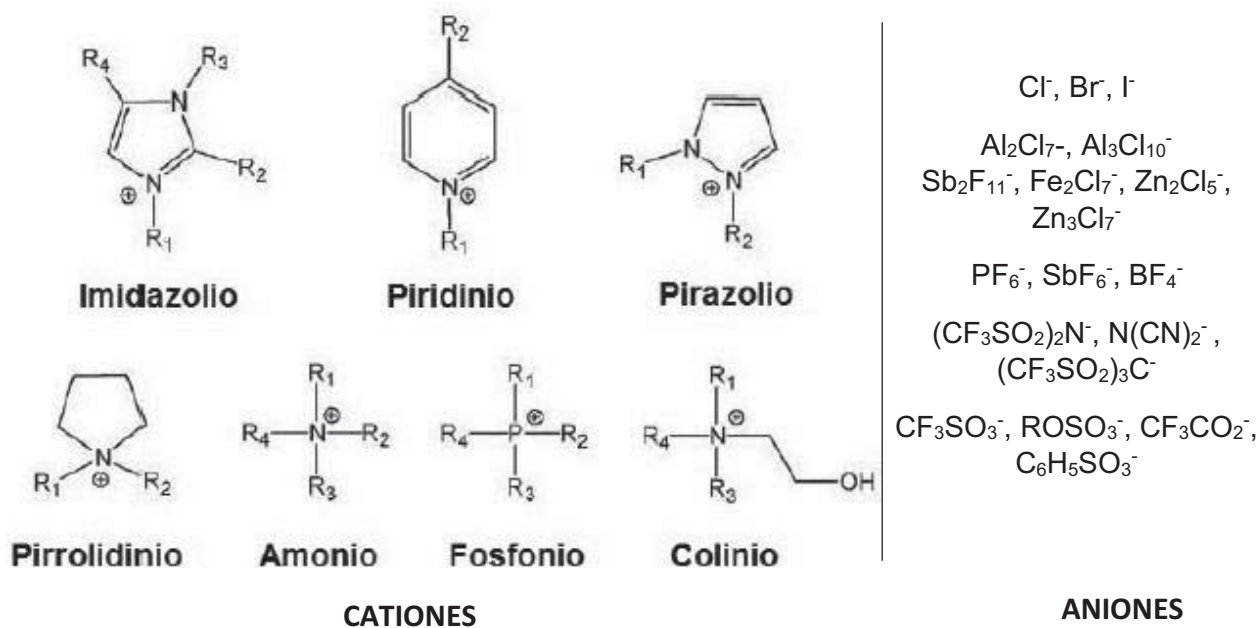


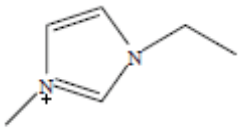
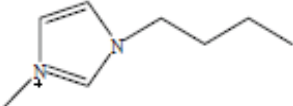
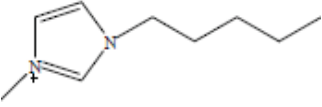
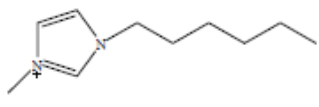
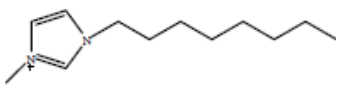
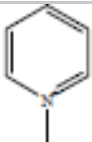
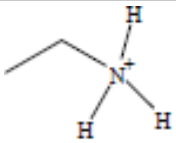
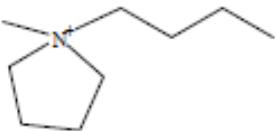
Figura 14. Principales cationes y aniones que forman los LIs (Díaz Alvarez, 2012).

Los líquidos iónicos muestran propiedades únicas si se comparan con los disolventes orgánicos convencionales:

- Son líquidos incoloros con alta viscosidad.
- Presentan presiones de vapor muy bajas en condiciones ambiente, no son volátiles y muestran una temperatura máxima de fusión de 100°C (Abdullah et al., 2019).
- Además de las interacciones existentes en los disolventes orgánicos convencionales como enlace de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y de Van der Waals, los LIs también presentan interacciones iónicas, atracción electrostática mutua o repulsión de partículas cargadas, lo que les hace muy miscibles con sustancias polares.
- Son buenos disolventes para numerosos materiales inorgánicos, orgánicos y poliméricos además de ser inmiscibles con numerosos disolventes orgánicos.
- Presentan un alto potencial para ser reutilizados.

Las propiedades físicas de algunos líquidos iónicos están recogidas en la tabla 8.

Tabla 7. Propiedades físicas de los LIs (Han & Row, 2010)

Catión	Anión	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/mL, 25°C)	Viscosidad (cP, 25°C)	Peso molecular
	[BF ₄] ⁻	6	1,25	66	197,8
	[PF ₆] ⁻	58-62	1,37	450	256,13
	[BF ₄] ⁻	-82	1,21	233	225,80
	[PF ₆] ⁻	10	1,37	400	284,18
	[Br] ⁻	60	1,12	Sólido	218,9
	[Cl] ⁻	89	1,12	Sólido	146,50
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	16	1,30	90	260,0
	[NTfO ₂] ⁻	-8	1,40	48	433,0
	[BF ₄] ⁻	-88	1,23	321	240,02
	[BF ₄] ⁻	-82	1,08	211	254,08
	[PF ₆] ⁻	-61	1,30	800	312,00
	[BF ₄] ⁻	-79	1,11	440	281,8
	[Cl] ⁻	0	1,00	16,000	230,50
	[NTfO ₂] ⁻	0	1,44	39	416
	[HCOO] ⁻	-10	0,99	11,5	91
	[NTfO ₂] ⁻	-50	1,4	71	422

La estabilidad térmica o la miscibilidad son propiedades que dependen principalmente del anión, mientras otras propiedades como la viscosidad, la tensión superficial y la densidad dependen de la longitud de la cadena alquilo del catión o de su forma y simetría. Al mismo tiempo, la presencia de grupos alquilo en la cadena del catión

determina la solubilidad de los LIs en fluidos menos polares. Por ejemplo, para el catión 1-alquil-3-alquilimidazolio al reemplazar el anión $[\text{PF}_6]^-$ por $[\text{BF}_4]^-$ aumenta considerablemente su solubilidad en agua, mientras que si se reemplaza por el anión $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ disminuye. Además, la variación de la longitud de la cadena 1-alquil de 1 a 9 carbonos en 1-alquil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{PF}_6]$ puede hacer que los LIs solubles en agua se conviertan en completamente insolubles (Han & Row, 2010).

Una de las formas en las que se pueden clasificar los LIs es la siguiente:

- **Líquidos iónicos apróticos:** son los LIs convencionales.
- **Líquidos iónicos próticos:** se preparan por una reacción de neutralización en la que un protón de un ácido de Bronsted se transfiere a una base de Bronsted.

La diferencia entre ambos se basa en su forma de obtención y la organización química. Los líquidos iónicos convencionales más estudiados hasta ahora se basan en el catión 1,3-alquilimidazolio y en aniones como $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ y $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ (Castillo Borja, 2015). Sin embargo, en los últimos años han ganado especial interés los LIs próticos ya que presentan una síntesis más sencilla, menos costosa y son más respetuosos con el medio ambiente si se comparan con los apróticos. Como ejemplo de líquidos iónicos próticos se encuentran el acetato de 2-hidroxi-dietilamonio y el formiato de 2-hidroxi-etilamonio (Castillo Borja, 2015)

Otra forma más sencilla de clasificar los líquidos iónicos es según su miscibilidad con el agua, además se puede conocer el orden de hidrofobicidad de los componentes iónicos al comparar la solubilidad de los líquidos iónicos preparados (Deguchi et al., 2020):

- **Líquidos iónicos hidrofóbicos:** repelen el agua. Se preparan al acoplar cationes y aniones hidrofóbicos.
- **Líquidos iónicos hidrofílicos:** se disuelven en el agua. Se preparan al acoplar iones hidrofílicos.

El estudio de los LIs termosensibles se centra en el diseño de su estructura molecular para lograr un equilibrio entre la hidrofilia e hidrofobia. pero los líquidos iónicos termosensibles también pueden ser anfifílicos, es decir, en su estructura presentan una parte hidrófoba y otra hidrófila por lo que tienden a formar micelas en agua (Cai et al., 2015, Mai et al., 2014). La hidrofobia de los grupos alquilo en cationes combinada con la hidrofilia de los aniones le concede a la solución su propia temperatura crítica de solución inferior (LCST). Esta característica que se ha encontrado en algunos líquidos iónicos los hace un candidato perfecto para las soluciones extractoras.

Una molécula termosensible disuelta en agua tiene su propia LCST, es decir, por debajo de esa temperatura crítica la solución exhibe una fase uniforme homogénea, en cambio al aumentar la temperatura hasta superar la LCST, se genera una suspensión turbia, macroscópica y se induce a una clara separación de fases, una rica en soluto y la otra rica en agua que puede ser purificada para la producción de agua fresca. Depende del contenido en agua de la mezcla variará la LCST, si el contenido en agua es mayor la temperatura crítica será menor. Gracias a esta característica especial los líquidos iónicos tienen alta capacidad de regeneración, el agua se puede recuperar de la fase diluida al calentar la solución por encima de la temperatura crítica para inducir la separación de fases. La representación de este fenómeno se puede observar en la figura 17.

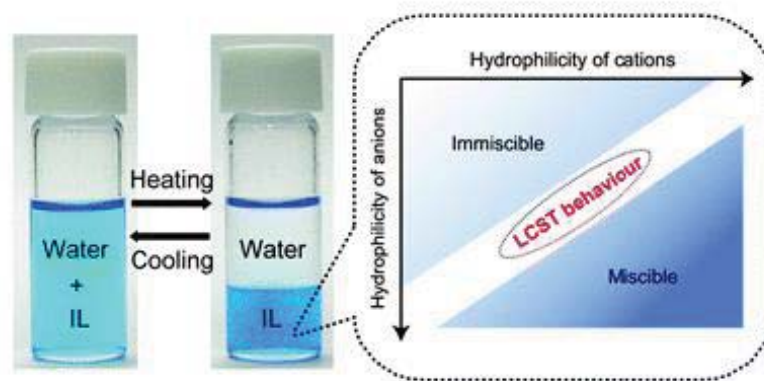


Figura 15. Representación esquemática de la miscibilidad de los líquidos iónicos (Kohno & Ohno, 2012).

El comportamiento de la separación de fases está determinado por la diferencia en la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG_{mix}). Se puede expresar mediante la siguiente ecuación (3) al ignorar la dependencia de la temperatura y concentración de la entalpía y entropía,

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3)$$

donde ΔG_{mix} es la variación de la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔH_{mix} es la variación de la entalpía de mezcla, ΔS_{mix} es la variación de entropía de mezcla, y T es la temperatura absoluta. Un polímero soluble en agua se disuelve cuando ΔG_{mix} es negativa. La separación de fases de un compuesto tipo LCST ocurre cuando ΔG_{mix} se vuelve positiva al incrementar la temperatura. Los polímeros se vuelven menos solubles al aumentar la temperatura y la separación de fases ocurre por encima de LCST, en

este punto, ΔG_{mix} se vuelve positiva y $\Delta H_{mix} > T\Delta S_{mix}$ ($\Delta H_{mix} < 0$ y $\Delta S_{mix} < 0$) (Inada et al., 2019).

En los últimos años, numerosos materiales que presentan este comportamiento han sido desarrollados y empleados como soluciones extractoras. La mayoría de los líquidos iónicos tipo LCST estudiados se basan en el catión tetrabutilfosfonio (P4444) debido a su capacidad de mostrar LCST con una gran variedad de aniones. Para comprobar la capacidad extractora de los líquidos iónicos Kim et al. compararon los datos obtenidos por distintos oligómeros de poli(tetrabutilfosfonio estirenosulfonato) PSSP# formados por # unidades monoméricas de tetrabutilfosfonio estirenosulfonato, SSP. La síntesis de los oligómeros PSSP# se muestra en la siguiente figura 18.

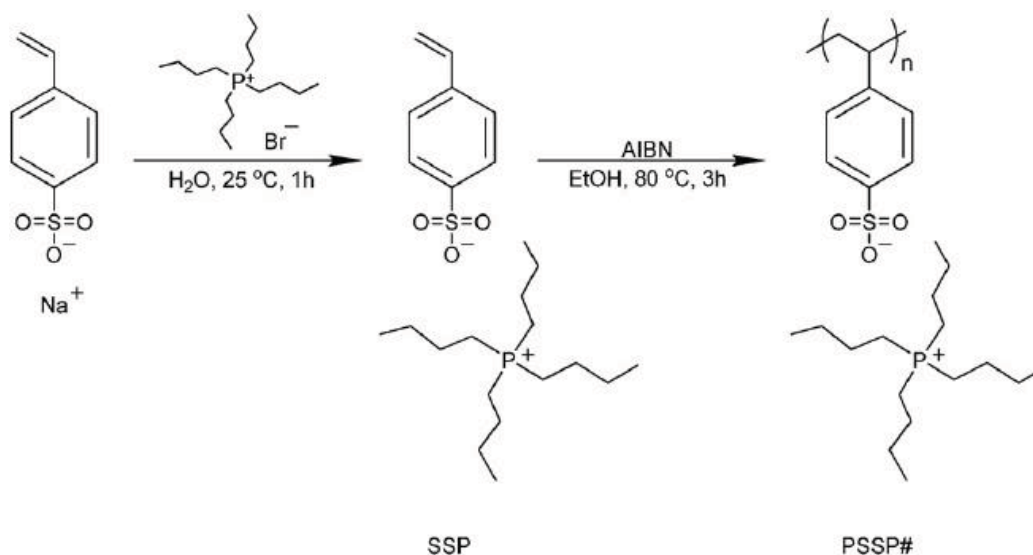


Figura 16. Síntesis de SSP y PSSP# (Kim et al., 2016).

Los datos de las presiones osmóticas generadas, flujo de agua y flujo de soluto inverso se recogen en la tabla 9 y la representación gráfica comparativa del flujo de agua y flujo de soluto inverso se observa en las figuras 19 y 20 respectivamente.

Tabla 8. Datos obtenidos al emplear líquidos iónicos tipo PSSP como SE (Kim et al., 2016).

%peso	Presión osmótica (atm)				Flujo de agua (LMH)		Flujo soluto inverso (gMH)	
	10	20	30	40	10	20	10	20
SSP	8,79	20,73	32,27	43,11	8,02	16,28	0,29	0,53
PSSP5	8,04	20,85	29,76	42,96	7,58	14,50	0,11	0,14
PSSP6	8,01	19,02	24,69	40,06	7,43	13,66	0,05	0,08
PSSP11	7,16	15,15	22,72	34,44	6,32	13,14	0,01	0,05

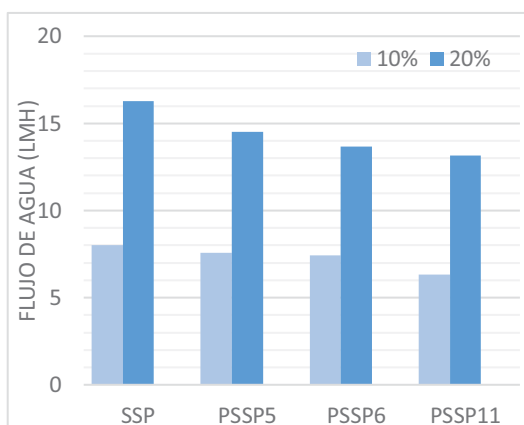


Figura 19. Flujo de agua de SSP, PSSP5, PSSP6 y PSSP11 con concentraciones de 10% y 20% (Kim et al., 2016)

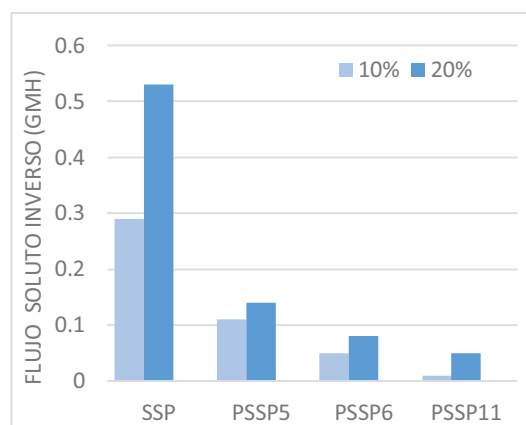


Figura 20. Flujo de soluto inverso de SSP, PSSP5, PSSP6 y PSSP11 con concentraciones de 10% y 20% en peso.

Se comprobó que la presión osmótica aumenta de SSP a PSSP11 para todos los rangos de concentración debido a su propiedad coligativa característica. La presión osmótica se ve más afectada por la concentración del contraíón, en este caso del P4444. Dado que SSP y PSSP tienen la misma estructura monomérica, cuando tienen el mismo porcentaje en peso deberían presentar la misma concentración de iones P4444. Por lo tanto, la presión osmótica de SSP y PSSP no son muy diferentes. Se observó también que el flujo de soluto inverso aumenta al aumentar la concentración de la SE y los valores del flujo de agua generado son más pequeños para los oligómeros que para las unidades monoméricas SSP. Además, la LCST desciende cuando aumenta la concentración, como se puede observar en la figura 21. Los compuestos PSSP5, PSSP6 y PSSP11 presentan una LCST de 54°C, 52°C y 49°C respectivamente con una concentración al 10%. Sin embargo, al aumentar la concentración hasta el 20%, sus LCST descienden hasta 47°C, 46°C y 45°C, respectivamente.

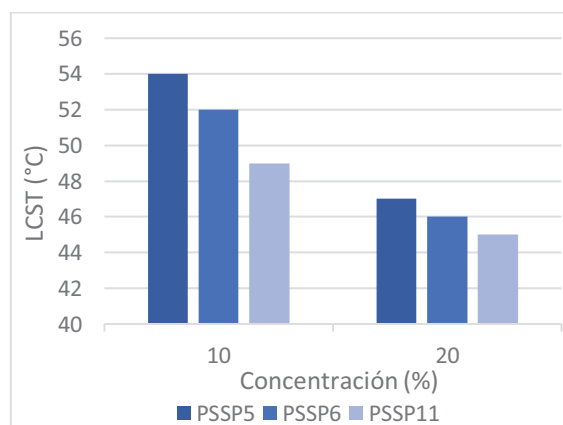


Figura 21. Comparativa de la LCST de PSSP5, PSSP6, PSSP7 a concentraciones de 10% y 20% (Kim et al., 2016).

En general, los líquidos iónicos termosensibles muestran un gran potencial como solutos extractores, tienen una gran presión osmótica capaz de extraer agua de una solución de alimentación NaCl incluso a 1,6M, que es equivalente a 3 veces la salinidad del mar. Además, tan solo es necesario calentar entre 30-60°C para inducir a la regeneración (Cai et al., 2015).

Como resumen, en la tabla 10 se recogen las principales ventajas y desventajas de los solutos extractores termosensibles, así como sus métodos de regeneración.

Tabla 9. Comparativa soluciones termosensibles (Abdullah et al., 2019).

Tipo de SE	Ejemplos	Método regeneración	Ventajas/Desventajas
Nanopartículas magnéticas	PSA-NPs	Campo magnético y NF	Generan buen flujo de agua, regeneración pobre y flujo inverso muy bajo. Su síntesis es muy compleja.
Hidrogeles	PAM, PNIPAM, PSA, PSA-NIPAM	Contracción por calor	No genera flujos de agua muy buenos, pero PNIPAM tiene muy buena recuperación.
Sales precipitables	CuSO ₄ , MgSO ₄ , Fe ₂ (SO ₄) ₃	Metátesis	Gran polarización de concentración y flujo de soluto inverso.
Gases solubles y líquidos volátiles	DME	Exposición al aire	Recuperación de agua eficiente en energía.
Líquidos iónicos	(P ₄₄₄₄ DMBS) (P ₄₄₄₄ VBS)	Calor	Generan presiones osmóticas muy altas, fácil regeneración y se pueden reusar sin tratamiento previo.

4. CONCLUSIONES

Cada vez es más urgente que las investigaciones científicas aporten soluciones viables para resolver el problema de la falta de agua. El presente trabajo se enmarca en un proyecto que tiene como objetivo la purificación de agua mediante un proceso de ósmosis directa capaz de regenerar la SE diluida de una forma sencilla y reducir el coste energético.

A partir de la discusión de los datos bibliográficos se puede concluir que a pesar de las numerosas ventajas que presenta la ósmosis directa para una variedad de aplicaciones, todavía existen numerosos problemas que la limitan como:

- Polarización de concentración
- Ensuciamiento de la membrana
- Flujo de soluto inverso
- Desarrollo de la membrana
- Diseño de nuevas soluciones extractoras
- Alto coste energético

Por una parte, las membranas se ven poco productivas debido a las principales limitaciones de la ósmosis directa que provocan un peor rendimiento en el proceso como la polarización de concentración, el ensuciamiento de la membrana y la difusión inversa de soluto. Es necesario el desarrollo de nuevas membranas considerando materiales alternativos y nuevas geometrías que minimicen estos fenómenos para poder conseguir mejores resultados.

Por otra parte, los solutos extractores termosensibles parecen resolver el principal problema de la regeneración. Los líquidos iónicos muestran los mejores resultados para el proceso pues generan buenos flujos de agua, hasta 16,28 LMH con una concentración de la SE del 20% en peso y su regeneración es muy sencilla al calentar entre 30-60 °C e inducir la separación de fases. Además, se puede emplear calor residual de la industria para la etapa de regeneración reduciendo el coste energético.

El uso de los líquidos iónicos está abriendo nuevas oportunidades en diferentes áreas de ciencias de separación con muchas aplicaciones nuevas relacionadas con la industria farmacéutica, biomédica, medio ambiente y otras industrias. Sin embargo, en la actualidad todavía no hay ninguna SE termosensible comercializada, pero cabe esperar que en los próximos años se comercialice con líquidos iónicos basados en el catión P4444 ya que están siendo los más empleados en ensayos a pequeña escala y muestran un gran potencial como agentes extractores.

Los líquidos iónicos han sido nombrados disolventes verdes debido a su no volatilidad. Sin embargo, no todos los LIs son seguros y no tóxicos, especialmente durante su síntesis por lo que el desarrollo de LIs realmente verdes para la extracción es todavía un reto.

Hoy en día la principal aplicación de la ósmosis directa es la desalinización de agua salada. Por este motivo la mayor parte de artículos se basan en este proceso, pero es cuestión de tiempo que se comiencen a implantar plantas a nivel industrial empleando soluciones extractoras inteligentes para el tratamiento de aguas residuales u otros fines para combatir el desabastecimiento mundial.

Cada vez é máis urxente que a investigación científica proporcione solucións viables para resolver o problema da falta de auga. Este traballo forma parte dun proxecto que ten como obxectivo purificar a auga a través dun proceso de ósmose directa capaz de rexenerar a SE diluída dun xeito sinxelo e reducir os custos enerxéticos.

Da discusión dos datos bibliográficos pódese concluír que, a pesar das numerosas vantaxes que presenta a ósmosis directa para unha variedade de aplicacións, aínda hai moitos problemas que a limitan, como:

- Polarización da concentración
- Ensuciamiento da membrana
- Fluxo de soluto inverso
- Desenvolvemento da membrana
- Deseño de novas solucións extractoras
- Alto custo enerxético

Por unha banda, as membranas non son moi produtivas debido ás principais limitacións da ósmose directa que provocan un peor rendemento no proceso, como a polarización da concentración, o ensuciamiento da membrana e a difusión inversa do soluto. É necesario desenvolver novas membranas considerando materiais alternativos e novas xeometrías que minimicen estes fenómenos para conseguir mellores resultados.

Por outra banda, os solutos de extracción sensibles á calor parecen resolver o principal problema da rexeneración. Os líquidos iónicos mostran os mellores resultados para o proceso xa que xeran bos fluxos de auga, ata 16,28 LMH cunha concentración de SE do 20% en peso e a súa rexeneración é moi sinxela cando se quenta entre 30-60 ° C e induce a separación de fases. Ademais, a calor residual da industria pode usarse na etapa de rexeneración reducindo o custo enerxético.

O uso de líquidos iónicos está a abrir novas oportunidades en diferentes áreas das ciencias da separación con moitas novas aplicacións relacionadas coa industria farmacéutica, biomédica, ambiental e outras. Non obstante, na actualidade aínda non hai ningunha SE termosensible comercializada, pero espérase que nos próximos anos se comercialice con líquidos iónicos baseados no catión P4444 xa que son os máis empregados en probas a pequena escala e mostran un gran potencial como axentes extractores.

Os líquidos iónicos foron chamados disolventes verdes debido á súa non volatilidade. Non obstante, non todos os LIs son seguros e non tóxicos, especialmente durante a súa síntese, polo que o desenvolvemento de LIs verdes para a extracción segue sendo un desafío.

Hoxe en día a principal aplicación da ósmose directa é a desalinización de auga salgada. Por esta razón, a maioría dos artigos baséanse neste proceso, pero é cuestión de tempo que as plantas comecen a implantarse a nivel industrial empregando solucións de extracción intelixentes para o tratamento de augas residuais ou outros fins para combater a escaseza mundial.

It is increasingly urgent that scientific research provides viable solutions to solve the problem of water scarcity. This work is part of a project that aims to purify water through a forward osmosis process capable of regenerating diluted SE in a simple way and reducing energy costs.

From the discussion of the bibliographic data it can be concluded that, despite the numerous advantages of direct osmosis for a variety of applications, there are still many problems that limit it, such as:

- Polarization of concentration
- Membrane fouling
- Reverse draw solute permeation
- Development of membranes
- Design of new draw solutions
- High cost of energy

On the one hand, the membranes are not very productive due to the main limitations of forward osmosis that cause a worse performance in the process, such as concentration polarization, membrane fouling and the reverse diffusion of solutes. The development of new membranes is necessary considering alternative materials and new geometries that minimize these phenomena to achieve better results.

On the other hand, thermosensitive draw solutes seem to solve the main problem of regeneration. Ionic liquids show the best results for the process since they generate good water flow rates, up to 16.28 LMH with a concentration of SE of 20% and their regeneration is very simple when heated between 30-60 °C and induces separation of phases. In addition, waste heat from industry can be used in the regeneration stage reducing energy cost.

The use of ionic liquids is opening up new opportunities in different areas of the separation sciences with many new applications related to the pharmaceutical, biomedical, environmental and other industries. However, thermosensitive draw solutions are not currently marketed, but it is expected that ionic liquids based on the P4444 cation will be marketed in the coming years, as they are the most used in small-scale experiments and show great potential as agents for extraction.

Ionic liquids have been named green solvents because of their non-volatility. However, not all ILs are safe and non-toxic, especially during their synthesis so developing truly green ILs for extraction is still a challenge.

Nowadays the main application of forward osmosis is the desalination of seawater. For this reason, most articles are based on this process, but it is expected in near future industrial plants begin to be implemented using intelligent extraction solutions for wastewater treatment or other purposes to combat global scarcity.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Aaberg, R. J. (2003). Osmotic Power: A new and powerful renewable energy source? *Refocus*, 4(6), 48–50. [https://doi.org/10.1016/S1471-0846\(04\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S1471-0846(04)00045-9)
- Abdullah, M. A. M., Man, M. S., Nyan, P. S., Saufi, S. M., & Abdullah, S. B. (2019). Potential thermo-responsive ionic liquid as draw solution in forward osmosis application. *Journal of Engineering Science and Technology*, 14(2), 1031–1042.
- Achilli, A., Cath, T. Y., & Childress, A. E. (2010). Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. *Journal of Membrane Science*, 364(1–2), 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.010>
- Ahmed, M., Kumar, R., Garudachari, B., & Thomas, J. P. (2019). Assessment of pilot scale forward osmosis system for Arabian Gulf seawater desalination using polyelectrolyte draw solution. *Desalination and Water Treatment*, 157(September 2018), 342–348. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24267>
- Cai, Y., & Hu, X. M. (2016). A critical review on draw solutes development for forward osmosis. *Desalination*, 391, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.03.021>
- Cai, Y., Shen, W., Wei, J., Chong, T. H., Wang, R., Krantz, W. B., Fane, A. G., & Hu, X. (2015). Energy-efficient desalination by forward osmosis using responsive ionic liquid draw solutes. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 1(3), 341–347. <https://doi.org/10.1039/c4ew00073k>
- Castillo Borja, F. (2015). Líquidos Iónicos : Métodos de Síntesis y Aplicaciones Ionic Liquids : Methods of Synthesis and Applications. *Conciencia Tecnológica, enero-juni*(49), 52–56.
- Cath, T. Y., Childress, A. E., & Elimelech, M. (2006). Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 70–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.048>
- Deguchi, Y., Nakamura, N., & Ohno, H. (2020). Thermoresponsive ionic liquid/water mixtures for separation and purification technologies. *Separation and Purification Technology*, 251(January), 117286. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117286>
- Dey, P., & Izake, E. L. (2015). Magnetic nanoparticles boosting the osmotic efficiency of a polymeric FO draw agent: Effect of polymer conformation. *Desalination*, 373, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.010>

- Díaz Alvarez, J. C. M. R. R. B. A. R. (2012). Líquidos iónicos : propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados Ionic liquids : physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils. *Revista ION*, 25(1), 61–87.
- Don Julen Cabero García. (2016). 2015(c).
https://addi.ehu.es/bitstream/10810/18530/1/TESIS_CABERO_GARCIA_JULEN.pdf
- Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, 15(4), 2405–2426. <https://doi.org/10.3390/molecules15042405>
- Inada, A., Yumiya, K., Takahashi, T., Kumagai, K., Hashizume, Y., & Matsuyama, H. (2019). Development of thermoresponsive star oligomers with a glycerol backbone as the draw solute in forward osmosis process. *Journal of Membrane Science*, 574(December 2018), 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.067>
- Kim, J. J., Kang, H., Choi, Y. S., Yu, Y. A., & Lee, J. C. (2016). Thermo-responsive oligomeric poly(tetrabutylphosphonium styrenesulfonate)s as draw solutes for forward osmosis (FO) applications. *Desalination*, 381, 84–94.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.013>
- Kohno, Y., & Ohno, H. (2012). Temperature-responsive ionic liquid/water interfaces: Relation between hydrophilicity of ions and dynamic phase change. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(15), 5063–5070. <https://doi.org/10.1039/c2cp24026b>
- Li, D., Zhang, X., Yao, J., Simon, G. P., & Wang, H. (2011). Stimuli-responsive polymer hydrogels as a new class of draw agent for forward osmosis desalination. *Chemical Communications*, 47(6), 1710–1712. <https://doi.org/10.1039/c0cc04701e>
- Luo, H., Wang, Q., Zhang, T. C., Tao, T., Zhou, A., Chen, L., & Bie, X. (2014). A review on the recovery methods of draw solutes in forward osmosis. *Journal of Water Process Engineering*, 4(C), 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.10.006>
- Mai, N. L., Ahn, K., & Koo, Y. M. (2014). Methods for recovery of ionic liquids - A review. *Process Biochemistry*, 49(5), 872–881. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.01.016>
- McCutcheon, J. R., McGinnis, R. L., & Elimelech, M. (2006). Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance. *Journal of Membrane Science*, 278(1–2), 114–123.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.048>

- Phillip, W. A., Yong, J. S., & Elimelech, M. (2010). Reverse draw solute permeation in forward osmosis: Modeling and experiments. *Environmental Science and Technology*, 44(13), 5170–5176. <https://doi.org/10.1021/es100901n>
- Qasim, M., Mohammed, F., Aidan, A., & Darwish, N. A. (2017). Forward osmosis desalination using ferric sulfate draw solute. *Desalination*, 423(July), 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.019>
- Quintana Portilla, M. C. (2013). *Contribution to the design of advanced separation processes by Forward Osmosis*.
- Sato, N., Sato, Y., & Yanase, S. (2014). Forward osmosis using dimethyl ether as a draw solute. *Desalination*, 349, 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.028>
- Shaffer, D. L., Werber, J. R., Jaramillo, H., Lin, S., & Elimelech, M. (2015). Forward osmosis: Where are we now? *Desalination*, 356, 271–284. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.031>
- Simon Font, F. X., Ballester Bonet, J., Llorens Llacuna, J., & García Montaña, J. (2014). Ósmosis Directa: Proceso Y Aplicaciones. *TecnoAqua*, MAY 2014, 26–32. http://www.researchgate.net/profile/Francesc_Xavier_Simon/publication/263505688_osmosis_directa_proceso_y_aplicaciones/links/0c96053b1cb73ce1a2000000.pdf
- Wang, J., Gao, S., Tian, J., Cui, F., & Shi, W. (2020). Recent Developments and Future Challenges of Hydrogels as Draw Solutes in Forward Osmosis Process. *Water*, 12(3), 692. <https://doi.org/10.3390/w12030692>
- Zhang, H., Li, J., Cui, H., Li, H., & Yang, F. (2015). Forward osmosis using electric-responsive polymer hydrogels as draw agents: Influence of freezing-thawing cycles, voltage, feed solutions on process performance. *Chemical Engineering Journal*, 259, 814–819. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.065>
- Zhao, S., Zou, L., Tang, C. Y., & Mulcahy, D. (2012). Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. *Journal of Membrane Science*, 396, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.023>

<https://aedyr.com> Última fecha de consulta: 3/9/20