PhD dissertation by **Bianca Zappulla Sabio**

From ageing analysis to second life: a sustainable approach to osmosis membrane recycling

Supervisors: Dr Gaëtan Blandin, Dr Hèctor Monclús and Dr Ignasi Rodriguez-Roda

Friday 12th December 2025, 10:00h, UdG Faculty of Sciences ("Aula Magna")

Carrer Mª Aurèlia Capmany 61, Campus Montilivi, 17003 Girona

Universitat de Girona
Institut de Medi Ambient

Abstract

Desalination is steadily increasing worldwide as a response to water scarcity, leading to a proportional rise in the production and consumption of membranes, particularly those used in reverse osmosis (RO) systems. Some sources estimate that there are more than 7 million of RO membranes installed worldwide. As the manufacture of one single RO membrane module demands 12 kg of plastic and emits 85 kg of carbon dioxide equivalent, promoting membrane reuse and extending their life cycle –currently, between 5 and 10 years–is essential to achieve a more sustainable and circular water treatment model.

In this doctoral thesis, **constraints during operational RO membrane** life such as drying, industrial use, and chemical exposure were studied to i) better understand their impact on membrane performance and ii) evaluate whether these factors pose limitations for membrane recycling. This approach was also applied to forward osmosis (FO) membranes. Results showed that:

- Drying significantly reduces membrane permeabilities (up to 85%). However, after ethanol-soaking, membranes partially recover, indicating that the PA layer damage may be reversible. In contrast, for the PSf layer, drying causes irreversible damage (up to 90% permeability loss).
- Industrial use leads to performance degradation, mainly due to pore compaction in the PSf layer and partial degradation of the PA layer, confirming the impact of long-term use on membrane integrity.
- A three-step free chlorine protocol to selectively degrade the PA layer successfully produces nanofiltration (NF)- and ultrafiltration (UF)-like membranes, confirming the feasibility of transforming end-of-life (EoL) RO membranes into membranes with different separation properties.
- While membranes exhibit good resistance at acidic, neutral and basic pH values, the addition of 10 ppm free chlorine triggers degradation, particularly under neutral and basic conditions.

Bianca Zappulla also explored an **alternative oxidative chemical treatment with ozone for membrane recycling**. At high exposure, ozone could remove not only the PA but also the PSf layer, a behavior distinct from free chlorine, thereby providing a promising strategy for the reuse of the polyester support layer. At low ozone exposures, the method proved effective in converting fully aromatic membranes, while semi-aromatic membranes demonstrated higher resistance.

Finally, the researcher carried out **pilot-scale tests to validate the reuse potential of transformed membranes**. New but discarded membranes and EoL RO membranes were converted into NF- and UF-like membranes and tested in a gravity-driven membrane (GDM) system treating effluent from a municipal wastewater treatment plant. Results demonstrated that transformed RO membranes (repurposed into UF-like membranes) produced permeate water suitable for non-potable water reuse. Moreover, the study highlighted the potential of NF-like membranes for use in GDM systems.

Altogether, this research work gathers new scientific knowledge on RO/FO membrane operation and recycling. This can contribute to extend membranes' lifetime and increase their recycling potential. The thesis was directed by Dr Gaëtan Blandin, Dr Hèctor Monclús and Dr Ignasi Rodriguez-Roda from LEQUIA research group of University of Girona – which has a long-track record of research and development within the membrane field.

Main publications:

- Bianca Zappulla-Sabio, Pierre Le-Clech, Ludovic F. Dumée, Hari Kalathil Balakrishnan, Hèctor Monclús, Gaëtan Blandin, **The hidden challenge of membrane recycling: how drying affects membrane layers?**, Journal of Water Process Engineering, Volume 76, 2025, 108110, ISSN 2214-7144, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108110.
- Bianca Zappulla Sabio, Raquel García Pacheco, Pau Vilardell Pàrraga, Itzel Alcarraz Bernades, Hèctor Monclús Sales, Gaëtan Blandin, **Gravity-driven ultrafiltration and nanofiltration recycled membranes for tertiary treatment of urban wastewater**, Journal of Water Process Engineering, Volume 63, 2024, 105545, ISSN 2214-7144, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105545.
- Bianca Zappulla-Sabio, Lide Jaurrieta, Wolfgang Gernjak, Harikrishnan Balakrishnan, Ludovic F. Dumée, Hèctor Monclús, Gaetan Blandin. **Membrane recycling: exploring ozone as a viable alternative to chlorine for polymeric membrane transformation**, ACS ES&T Engineering, https://doi.org/10.1021/acsestengg.5c00517

Resum

La dessalinització està augmentant arreu com a resposta a l'escassetat d'aigua, la qual cosa comporta un increment proporcional en la producció i el consum de membranes, especialment les utilitzades en sistemes d'osmosi inversa (OI). Algunes fonts estimen que hi ha més de set milions de membranes d'OI instal·lades a tot el món. La fabricació d'un únic mòdul d'aquestes membranes requereix 12 kg de plàstic i emet 85 kg de diòxid de carboni equivalents. Per tot això, promoure la seva reutilització i allargar el seu cicle de vida – actualment, entre 5 i 10 anys – és clau per assolir un model de tractament d'aigua més circular i sostenible.

Aquesta tesi ha estudiat les **limitacions operacionals de la vida de membranes d'OI** com ara l'assecat, l'ús industrial i l'exposició química amb la finalitat de 1) entendre millor el seu impacte en el rendiment de les membranes i 2) determinar si aquests factors en limiten el reciclatge. L'enfocament també es va aplicar a les membranes d'osmosi directa (OD). Els resultats demostren que:

- L'assecat redueix significativament la permeabilitat (fins al 65%). Tot i això, després de la immersió en etanol es produeix una recuperació parcial, la qual cosa indica que el dany a la capa de PA pot ser reversible. En canvi, en el cas de la capa de PSf, l'assecat provoca danys irreversibles (fins al 90% de pèrdua de permeabilitat), incloent esquerdes a la superfície.
- L'ús industrial comporta una degradació del rendiment de les membranes, sobretot degut a la compactació del porus en la capa de PSf i una degradació parcial de la capa de PA, confirmant l'impacte de l'ús prolongat en la integritat de les membranes.
- Un protocol en tres etapes amb clor lliure per degradar selectivament la capa de PA permet obtenir membranes amb propietats similars a les de nanofiltració (NF) i ultrafiltració (UF), confirmant la viabilitat de transformar membranes d'OI al final de la seva vida en membranes amb diferents propietats de separació.
- Tot i que les membranes ofereixen bona resistència a valors de pH àcids, neutres i bàsics, l'addició de 10 ppm de clor lliure provoca la seva degradació, especialment en condicions neutres i bàsiques.

Bianca Zappulla també va explorar un **tractament oxidatiu químic alternatiu amb ozó pel reciclatge de membranes**. A altes dosis, l'ozó va eliminar tant la capa de PA com la de PSf, un comportament diferent del clor lliure, oferint així una estratègia prometedora per a la reutilització de la capa de suport de polièster. A exposicions baixes d'ozó, el mètode va resultar efectiu per convertir membranes totalment aromàtiques, mentre que les semi-aromàtiques van oferir una resistència superior.

Finalment, la investigadora va dur a terme una prova a escala pilot per **validar el potencial de reutilització de membranes transformades**. Es van convertir membranes noves però descartades, així com membranes d'OI al final de la seva vida útil, en membranes tipus NF i UF; i es van provar en un sistema de membranes per gravetat (GDM) tractant efluents d'una depuradora municipal. Els resultats van demostrar que les membranes d'OI transformades (reconvertides en membranes tipus UF) produïen aigua apta per a usos no potables. A més, l'estudi va destacar el potencial de les membranes tipus NF per a l'ús en sistemes GDM, tot i amb la limitació operativa de requerir rentats diaris per mantenir el rendiment.

En suma, aquesta recerca aporta nous coneixements científics sobre l'operació i el reciclatge de les membranes OI/OD que poden contribuir a allargar el seu temps de vida i a augmentar el seu potencial de reciclatge. La tesi ha estat dirigida pel Dr. Gaëtan Blandin, el Dr. Hèctor Monclús i el Dr. Ignasi Rodriguez-Roda del grup de recerca LEQUIA de la Universitat de Girona – que compta amb una llarga trajectòria de recerca i desenvolupament en el camp de les tecnologies de membranes.

Publicacions principals:

- Bianca Zappulla-Sabio, Pierre Le-Clech, Ludovic F. Dumée, Hari Kalathil Balakrishnan, Hèctor Monclús, Gaëtan Blandin, **The hidden challenge of membrane recycling: how drying affects membrane layers?**, Journal of Water Process Engineering, Volume 76, 2025, 108110, ISSN 2214-7144, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108110.
- Bianca Zappulla Sabio, Raquel García Pacheco, Pau Vilardell Pàrraga, Itzel Alcarraz Bernades, Hèctor Monclús Sales, Gaëtan Blandin, **Gravity-driven ultrafiltration and nanofiltration recycled membranes for tertiary treatment of urban wastewater**, Journal of Water Process Engineering, Volume 63, 2024, 105545, ISSN 2214-7144, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105545.
- Bianca Zappulla-Sabio, Lide Jaurrieta, Wolfgang Gernjak, Harikrishnan Balakrishnan, Ludovic F. Dumée, Hèctor Monclús, Gaetan Blandin. **Membrane recycling: exploring ozone as a viable alternative to chlorine for polymeric membrane transformation**, ACS ES&T Engineering, https://doi.org/10.1021/acsestengg.5c00517

Resumen

La desalinización está aumentando a nivel mundial como respuesta a la escasez de agua, con el consiguiente incremento proporcional en la producción y consumo de membranas, especialmente las utilizadas en sistemas de ósmosis inversa (OI). Algunas fuentes estiman que hay más de 7 millones de membranas de OI instaladas en todo el mundo. La fabricación de un único módulo de estas membranas precisa de 12 kg de plástico y emite 85 kg de dióxido de carbono equivalentes. Por todo ello, promover su reutilización y prolongar su ciclo de vida – actualmente, entre 5 y 10 años – es clave para alcanzar un modelo de tratamiento de agua más circular y sostenible.

Esta tesis ha estudiado las **limitaciones operacionales de la vida de las membranas de OI** como el secado, el uso industrial y la exposición química, con el fin de 1) entender mejor su impacto en el rendimiento de las membranas y 2) determinar si estos factores afectan a su reciclaje. El mismo enfoque se aplicó a las membranas de ósmosis directa (OD). Los resultados indican que:

- El secado reduce la permeabilidad (hasta el 65%). A pesar de ello, después de la inmersión en etanol se produce una recuperación parcial, lo cual indica que el daño en la capa de PA puede ser reversible. Sin embargo, en el caso de la capa de PSf, el secado provoca daños irreversibles (hasta el 90% de pérdida de permeabilidad), incluyendo grietas en la superficie.
- El uso industrial conlleva una degradación del rendimiento, principalmente debido a la compactación del poro en la capa de PSf y a una degradación parcial de la capa de PA, corroborando el impacto del uso prolongado en la integridad de las membranas.
- Un protocolo en tres etapas con cloro libre para degradar selectivamente la capa de PA permite obtener membranas con propiedades similares a las de nanofiltración (NF) y ultrafiltración (UF), confirmando la viabilidad de transformar membranas de OI al final de su vida en membranas con distintas propiedades de separación.
- A pesar de que las membranas ofrecen buena resistencia a valores de pH ácidos, neutros y básicos, la adición de 10 ppm de cloro libre provoca su degradación, especialmente en condiciones neutras y básicas.

Bianca Zappulla también exploró un **tratamiento oxidativo químico alternativo con ozono para el reciclaje de membranas**. A altas dosis, el ozono eliminó la capa de PA y la de PSf, con un comportamiento distinto al de cloro libre, ofreciendo así una estrategia prometedora para la reutilización de la capa de soporte de poliéster. A exposiciones bajas de ozono, el método resultó efectivo para convertir membranas totalmente aromáticas, mientras que las semi-aromáticas ofrecieron una resistencia superior.

Finalmente, la investigadora llevó a cabo una prueba a escala piloto para **validar el potencial de reutilización de membranas transformadas**. Se convirtieron membranas nuevas pero descartadas, así como membranas de OI al final de su vida útil, en membranas tipo NF y UF; y se probaron en un sistema de membranas por gravedad (GDM) tratando efluentes de una depuradora municipal. Los resultados demostraron que las membranas de OI transformadas (reconvertidas en membranas tipo UF) producen agua apta para usos no potables. Además, el estudio destacó el potencial de las membranas tipo NF para uso en sistemas GDM, a pesar de la limitación operativa de requerir lavados diarios para mantener el rendimiento.

En suma, esta investigación aporta nuevos conocimientos científicos sobre la operación y el reciclaje de las membranas OI/OD que pueden contribuir a alargar su tiempo de vida y a aumentar su potencial de reciclaje. La tesis ha sido dirigida por el Dr. Gaëtan Blandin, el Dr. Héctor Monclús y el Dr. Ignasi Rodriguez-Roda del grupo de investigación LEQUIA de la Universidad de Girona – que cuenta con una larga trayectoria de I+D en el campo de las tecnologías de membranas.

Publicaciones:

- Bianca Zappulla-Sabio, Pierre Le-Clech, Ludovic F. Dumée, Hari Kalathil Balakrishnan, Hèctor Monclús, Gaëtan Blandin, **The hidden challenge of membrane recycling: how drying affects membrane layers?**, Journal of Water Process Engineering, Volume 76, 2025, 108110, ISSN 2214-7144, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108110.
- Bianca Zappulla Sabio, Raquel García Pacheco, Pau Vilardell Pàrraga, Itzel Alcarraz Bernades, Hèctor Monclús Sales, Gaëtan Blandin, **Gravity-driven ultrafiltration and nanofiltration recycled membranes for tertiary treatment of urban wastewater**, Journal of Water Process Engineering, Volume 63, 2024, 105545, ISSN 2214-7144, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105545.
- Bianca Zappulla-Sabio, Lide Jaurrieta, Wolfgang Gernjak, Harikrishnan Balakrishnan, Ludovic F. Dumée, Hèctor Monclús, Gaetan Blandin. **Membrane recycling: exploring ozone as a viable alternative to chlorine for polymeric membrane transformation**, ACS ES&T Engineering, https://doi.org/10.1021/acsestengg.5c00517