

# **CUADERNO FIRP S452-B**

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

*en español*

## **CLASIFICACION de las MEMBRANAS y de los procesos que las utilizan**

\*\*\*\*\*

*Christian GUIZARD*

**LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES  
REOLOGIA Y PROCESOS**



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES**

**FACULTAD DE INGENIERIA  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA**

Mérida-Venezuela  
Versión # 2 (1999)

# **CLASIFICACION DE LAS MEMBRANAS Y DE LOS PROCESOS QUE LAS UTILIZAN**

## *Contenido*

---

1. INTRODUCCION	1
2. LAS DIFERENTES CATEGORIAS DE MEMBRANAS	2
2.1 Descripción general de las membranas artificiales	2
2.2 Las membranas orgánicas	4
2.2.1. Membranas con estructura heterogénea	5
2.2.2. Membranas con estructura homogénea	7
2.2.3. Membranas con estructura compuesta	7
2.3 Las membranas inorgánicas	7
3. LOS DIFERENTES TIPOS DE MODULO	10
3.1. Módulo plano	11
3.2. Módulos espirales	12
3.3. Módulos tubulares	12
3.4. Módulos capilares y fibras huecas	13
4. FUNCIONAMIENTO de los MODULOS en los PROCESOS con MEMBRANAS	15
4.1. Modos de funcionamiento de los módulos de filtración tangencial	15
4.2. Métodos de ensamblaje de los módulos en una instalación	16
5. TRANSPORTE DE MATERIA EN LAS MEMBRANAS QUE OPERAN BAJO UN GRADIENTE DE PRESION	19
5.1. Caracterización estructural y textura de las membranas porosas	21
5.1.1. Caracterización de las membranas macroporosas utilizadas en microfiltración	21
5.1.2. Caracterización de las membranas mesoporosas utilizadas en ultrafiltración	22
5.1.3. Caracterización de las membranas microporosas utilizadas en la nanofiltración	24
5.2. Caracterización e interpretación de los fenómenos de transporte en medio líquido	25
5.3. Fenómenos de polarización y de taponamiento	28
6. ASPECTOS TECNICO-ECONOMICOS	31
7. CONCLUSION	33
BIBLIOGRAFIA	34

# 1- INTRODUCCION

La filtración es un proceso conocido desde hace mucho tiempo, utilizado al principio a nivel artesanal, pero luego se comenzó a usar industrialmente. La noción de filtro, basada en un efecto de tamiz es muy antigua. Esta noción se basa en la retención por un tamiz de las partículas suspendidas en un líquido en función de su tamaño. La retención depende del tamaño relativo de las partículas y del tamaño de los poros del tamiz (o filtro). Los límites de este proceso son por un lado el tamaño más pequeño de las partículas que se pueden separar y por otro lado la formación de una torta de filtración durante el proceso, figura 1a. Esta torta debe ser eliminada periódicamente para regenerar los filtros. Últimamente la filtración ha tenido un nuevo impulso debido a la aparición de un proceso continuo de filtración tangencial que utiliza membranas artificiales, figura 1b. Las primeras membranas a nivel industrial se desarrollaron en los años sesenta. Después ellas han conocido un gran desarrollo y son la base de un gran número de procesos de separación. Aquí se tratará el caso de los procesos de filtración que operan en medio líquido bajo efecto de una diferencia de presión.

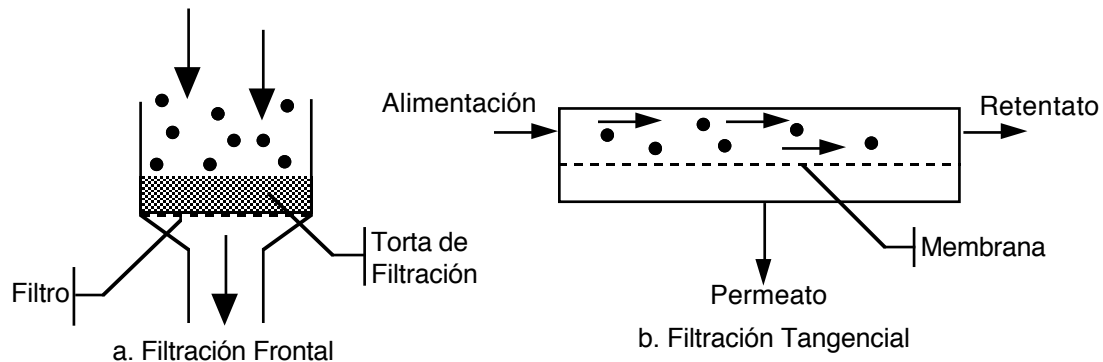


Figura 1. Principios de filtración frontal y tangencial.

Dos grandes categorías de materiales se utilizan en los procesos con membranas:

- las membranas orgánicas que se obtienen a partir de polímeros orgánicos.
- las membranas inorgánicas que se obtienen a partir de materiales cerámicos, de vidrios, de carbón o de metales.

Una tercera categoría se está desarrollando a partir de materiales híbridos mineral/orgánicos. Estas se conocen como membranas mixtas orgánicas-inorgánicas.

Las membranas deben responder a las exigencias siguientes:

- **Ser eficaces en la separación:** tener un umbral de separación bien definido y relacionado con el tamaño de los poros y la estructura química de la membrana,
- **Flujo:** Una permeabilidad intrínseca alta relacionada con la estructura porosa o densa así como con el espesor de la capa activa,
- **Resistencia mecánica, química y térmica:** que depende de la naturaleza química del material utilizado y que se debe adaptar al proceso de filtración escogido.

Para poder utilizar las membranas en los procesos de filtración, ellas son colocadas en módulos que permiten alimentar a la membrana, recuperar el retentado producido aguas arriba de la membrana y el permeado obtenido aguas abajo de la misma. Este aspecto modular de las membranas es muy importante porque permite construir instalaciones de algunos  $\text{cm}^2$  para uso de laboratorio a instalaciones de miles de  $\text{m}^2$  en aplicaciones como la desalinización del agua de mar.

En lo concerniente a la transferencia de masa a través de las membranas, los mecanismos dependen de la estructura de la misma. En el caso de los líquidos se distinguen dos mecanismos principales:

- un mecanismo de convección en las membranas porosas
- un mecanismo de solubilización-difusión en las membranas densas.

## **2. LAS DIFERENTES CATEGORIAS DE MEMBRANAS**

### **2.1. DESCRIPCION GENERAL DE LAS MEMBRANAS ARTIFICIALES**

Las diferentes categorías de membranas son consecuencia de numerosos factores ligados a los tipos de materiales utilizados, a su modo de preparación, a su estructura y al modo de transporte de materia en la membrana.

Los materiales utilizados en la preparación de las membranas pueden ser de naturaleza orgánica, inorgánica o mixta inorgánica-orgánica. La escogencia y la síntesis del material de la membrana se hace en función de su aplicación futura. Cada proceso a membrana necesita de membranas que presentan propiedades particulares. Por ejemplo, la micro o ultrafiltración necesitan de materiales porosos mientras que los materiales densos se adaptan a las membranas de ósmosis inversa ó de separación de gases. En cuanto a las condiciones de operación, las membranas inorgánicas se prefieren sobre las orgánicas en los procesos que ocurren a altas temperaturas, en presencia de solventes orgánicos ó cuando se requieren condiciones de limpieza muy drásticas.

Los métodos de preparación de las membranas difieren en función del material escogido y de la técnica utilizada para obtener una geometría determinada de la membrana: plana, tubular o fibra hueca. El fritado se puede aplicar a los polvos de cerámica o de polímeros con el fin de obtener materiales porosos o capas delgadas soportadas. También es posible obtener materiales porosos a partir de materiales densos. En este caso la porosidad se obtiene al atacar selectivamente al material mediante métodos físicos ó químicos. Otros métodos de preparación se aplican particularmente a los polímeros orgánicos como el estirado de películas preformadas, la inversión de fases a partir de soluciones de polímeros o la polimerización interfacial de una capa sobre un soporte poroso.

Muchos tipos de estructura de los materiales de las membranas resultan de diferentes métodos de preparación. En la figura 2 se muestran las diferentes estructuras encontradas en las membranas artificiales. Se hace la distinción de, por un lado las membranas homogéneas densas y de las membranas heterogéneas porosas y por otro lado las membranas simétricas y asimétricas que pueden ser indiferentemente porosas ó densas. Finalmente se tienen las membranas de estructura compuesta que asocian materiales de estructuras y naturaleza distintas.

En cuanto a la estructura porosa de las membranas existen tres grandes grupos según el tamaño de los poros:

- los macroporos de diámetro superior a 50 nm.
- los mesoporos de diámetro entre 2 y 50 nm.
- los microporos con un diámetro inferior a 2 nm.

Esta clasificación sigue las recomendaciones de la IUPAC. Estos tres grandes grupos corresponden bien a los diferentes procesos utilizados en las separaciones en medio líquido. La microfiltración usa membranas macroporosas, la ultrafiltración las membranas mesoporosas y la nanofiltración a las membranas microporosas.

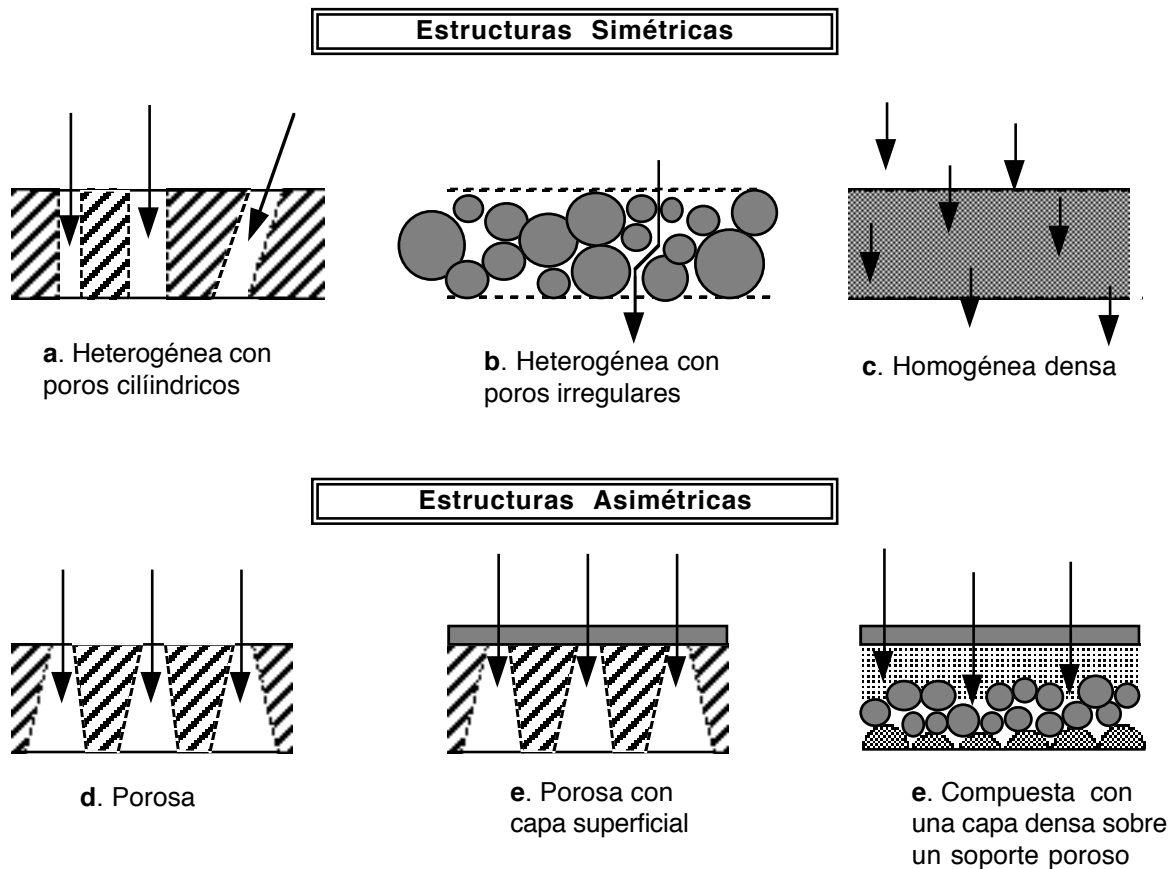


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de las membranas artificiales.

Los mecanismos de transporte de materia están ligados a la estructura de la membrana en los diferentes procesos de separación. Así para las membranas macro y mesoporosas son los mecanismos de transporte por convección los que dominan mientras que para las membranas densas el transporte se efectúa por un mecanismo de solubilización-difusión. En el caso de las membranas microporosas los mecanismos son más complicados. Se pueden encontrar, por ejemplo, mecanismos de transporte mixto por convección-difusión para los líquidos o de difusión de superficie para los gases.

## 2.2 LAS MEMBRANAS ORGÁNICAS

Los materiales de las membranas a base de polímeros se han beneficiado de los progresos realizados en el campo de los polímeros sintéticos en los últimos treinta años.

Las primeras membranas artificiales se prepararon a partir de la celulosa y de sus derivados. Estas membranas se utilizan todavía pero presentan una resistencia limitada a los productos químicos y a la temperatura. Por el contrario, los polímeros sintéticos más recientes tienen una resistencia química y térmica más elevada que la de la celulosa. Los principales polímeros utilizados en la fabricación de las membranas comerciales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Principales polímeros sintéticos utilizados en las membranas comerciales y sus aplicaciones.

Polímero	Micro filtración	Ultra filtración	Nanofiltración Osmosis Inversa	Separación de gases Pervaporación
Celulosa y derivados	*	*	*	*
Polidimetil siloxano				*
Poli(etileno)	*			
Polipropileno	*			
Polivinil fluoruro	*	*		
Poli(4-metil 1 penteno)				*
Poliéster	*			
Polivinil alcohol				*
Poliacrilato nitrilo	*	*	*	*
Policarbonato	*			
Politetra fluoroetileno	*	*		
Poli(amida modificada)	*	*	*	
Polisulfona	*	*	*	*
Poli(eter sulfona)				*
Oxido de polifenilo			*	*
Poli(eter imida)				*
Poli(aramida)				*
Poli(amida imida)		*		
Poli(amida)				*
Polibenzimidazol		*	*	

Las membranas poliméricas son preparadas por procesos diferentes dependiendo del material utilizado y de la aplicación escogida. Muchos métodos se pueden utilizar en la fabricación de membranas comerciales en función de su estructura.

### **2.1.1 MEMBRANAS CON ESTRUCTURA HETEROGENEA**

Un primer método se basa en el fritado de granos de polímero bajo efecto de la temperatura. El material se fabrica a partir de polvos con partículas de tamaño adaptado al tamaño de poros que se desea obtener. La consolidación del material se obtiene gracias a que los granos de polímero se pegan entre ellos bajo un efecto conjunto de la presión y de un aumento de la temperatura. Los poros resultan del espacio intergranular obtenido luego del fritado como lo muestra la figura 2b. Los diámetros de poros que se obtiene son en general superiores a 0,2  $\mu\text{m}$ . Este método se aplica particularmente a los polvos de polímeros fluorados. Debido a su carácter hidrófobo, estas membranas se utilizan para poner en contacto a líquidos acuosos con gases, como por ejemplo en los procesos de oxigenación.

Otro método consiste en estirar una hoja de polímero con el fin de modificar su textura y de crear una porosidad abierta. Es el caso de las membranas de polipropileno utilizadas en la microfiltración. El diámetro de los poros se puede ajustar en este caso entre 0,1 y 3  $\mu\text{m}$ .

El ataque selectivo de hojas de polímeros tratadas por radiaciones es otro método para preparar membranas macroporosas. En el proceso Nucleopore, una hoja de policarbonato es irradiada por una fuente de radiación que libera partículas de alta energía (iones metálicos). La hoja es luego sumergida en un baño en donde las zonas irradiadas son atacadas de manera selectiva siguiendo la trayectoria de los iones dentro del material. Así se obtienen poros cilíndricos que corresponden a la estructura representada en la figura 2a.

La técnica más utilizada para fabricar las membranas heterogéneas se basa en el método de inversión de fases. Las membranas se forman al precipitar de una solución al utilizar un no solvente o por enfriamiento de la solución hasta una región de inmiscibilidad. Debido al gradiente de difusión del no solvente o al gradiente de temperatura en las capas luego de la coagulación del polímero, este método también permite obtener membranas asimétricas. Las membranas asimétricas macro, meso ó microporosas se pueden preparar siguiendo técnicas diferentes.

\* El primer método usado es la precipitación provocada por un vapor de no solvente. Para ello la película obtenida a partir de una solución de polímero se coloca en una atmósfera saturada de no solvente. El no solvente se difunde por la capa que aún contiene el solvente del polímero, formando así una estructura porosa por coagulación del polímero.

\* Un segundo método consiste en controlar la precipitación por evaporación del solvente a partir de una solución que contiene al polímero en una mezcla de solvente/no solvente. Para ello se debe escoger un solvente más volátil que el no solvente. Como resultado se obtiene una piel de porosidad controlada en la superficie.

\* La precipitación del polímero también se puede producir al bajar la temperatura hasta el punto de separación de fases entre el solvente y el polímero. Este método se utiliza mucho en la fabricación de membranas macroporosas para la microfiltración.

\* Industrialmente el método más usado es el de la precipitación por inmersión. En este caso la solución de polímero se coloca sobre un soporte que se sumerge en un baño de coagulación que contiene un no solvente del polímero. Las membranas que presentan una geometría plana (figura 3) o tubular (figura 4) pueden ser fabricadas por este método.

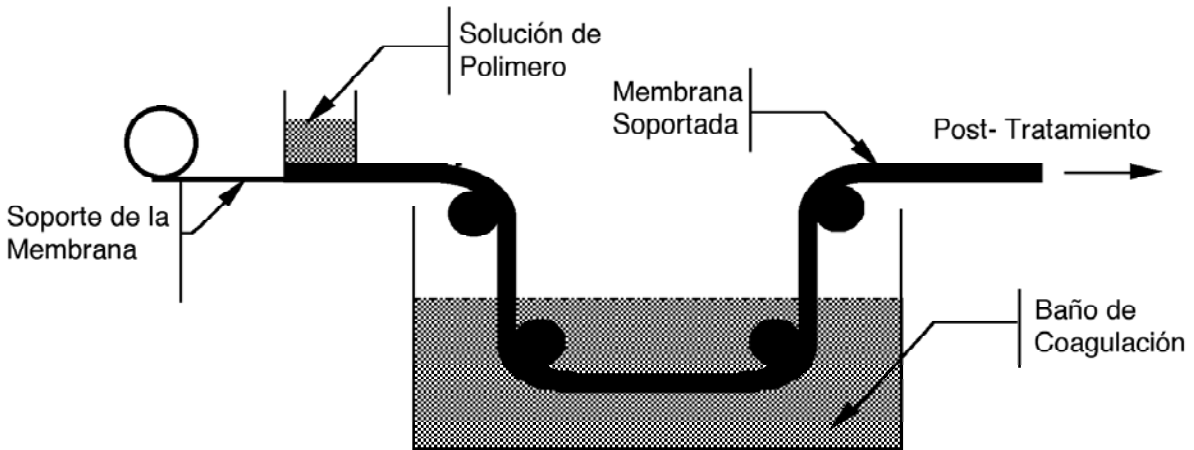


Figura 3. Fabricación de una membrana plana soportada por precipitación en un no solvente.

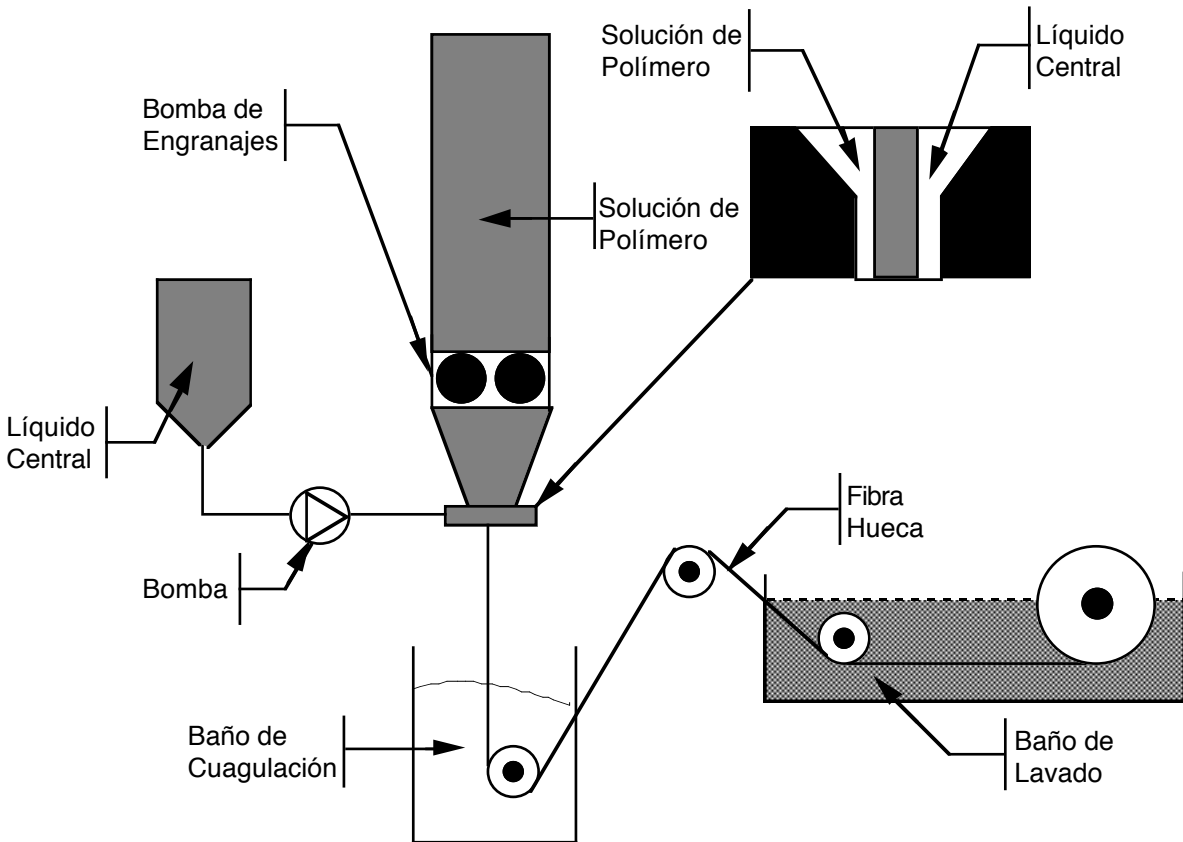


Figura 4. Principio de fabricación de una fibra hueca por hilado e inmersión en un baño de coagulación.



### **2.2.2. MEMBRANAS CON ESTRUCTURA HOMOGENEA**

Las membranas que presentan una estructura homogénea son membranas densas. Ellas se preparan generalmente por dos métodos:

- la extrusión y laminado de polímeros fundidos.
- el depósito de una película a partir de una solución de polímero.

Estas membranas se utilizan en la separación de gases, en la pervaporación y en la ósmosis inversa. En general estas películas se colocan sobre soportes porosos.

### **2.2.3. MEMBRANAS CON ESTRUCTURA COMPUESTA**

Estas membranas se preparan usando varios polímeros de composición y estructuras diferentes. Lo más común es usar un primer polímero con estructura macroporosa que sirve de soporte. El segundo polímero se utiliza para formar una capa activa sobre el soporte. Muchos métodos se pueden emplear para obtenerlas:

- por inmersión del soporte en una solución de polímero, siendo el espesor ideal del depósito entre 50 y 100 nm.
- por polimerización interfacial en la cual los dos monómeros que reaccionan se encuentran en dos solventes inmiscibles de manera que la reacción de polimerización se efectúe en la interfase entre los dos solventes.
- por polimerización in situ de una capa de prepolímero por medio de un agente externo como un calentamiento o una irradiación UV.

## **2.3. LAS MEMBRANAS INORGÁNICAS**

La utilización de membranas inorgánicas es relativamente reciente y son actualmente

objeto de desarrollos importantes. Esto es el resultado de las propiedades intrínsecas de las membranas inorgánicas que son más resistentes mecánicamente, térmicamente y químicamente que las membranas orgánicas. Las membranas cerámicas constituyen la categoría de membrana inorgánica más utilizada. Los otros tipos son las preparadas a partir de vidrio, de carbón ó de metal. Aquí se describirá particularmente el modo de preparación y las características estructurales de las membranas cerámicas.

Al igual que para las membranas orgánicas, la estructura de las membranas debe estar adaptada a los diferentes procesos de separación. Es más, estas membranas deben operar bajo condiciones muy exigentes para el material (altas temperaturas, solventes orgánicos, medios corrosivos). Por esta razón es que se utilizan principalmente las cerámicas refractarias preparadas a partir de la alúmina, el zirconio ó el óxido de titanio. De todas formas otros materiales como la cordierita, la mulita, el carburo de silicio, el nitruro de silicio, el silicio y el vidrio borosilicato se han usado en la fabricación de membranas inorgánicas. Se debe señalar también que por limitaciones del material cerámico, la geometría tubular es la mejor adaptada en la fabricación de este tipo de membranas. Las membranas cerámicas presentan una estructura a la vez compuesta y asimétrica que resulta de la superposición de varias capas porosas depositadas sobre un soporte macroporoso. La estructura de estas membranas se esquematiza en la figura 5.

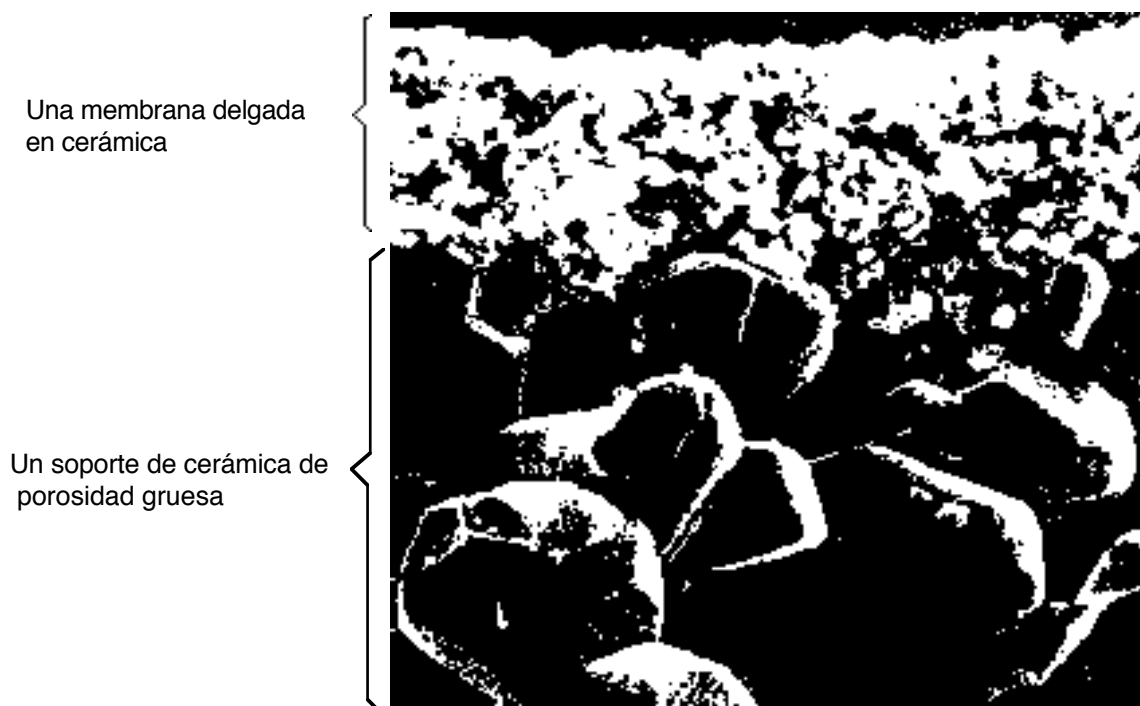


Figura 5. Estructura a la vez asimétrica y compuesta de una membrana cerámica de geometría tubular o multicanal.

La particularidad de las membranas cerámicas es que la estructura porosa se obtiene por fritado de granos cuyo tamaño está directamente relacionado con el diámetro de poros resultante. Se pueden distinguir dos partes en las membranas inorgánicas: el soporte macroporoso que puede ser de geometría plana ó tubular y las diferentes capas activas que se depositan sobre este soporte.

Los soportes cerámicos macroporosos se preparan por prensado en un molde, por colado en bandas o por extrusión a partir de una pasta hecha con ligantes orgánicos y de polvos con un tamaño de granos de varios micrones. El tamaño de poro obtenido para estos soportes es de algunos micrones. La geometría tubular o multicanal se obtiene con un molde de geometría deseada como se muestra en la figura 6. Los soportes porosos tienen una doble función. Ellos tienen una función mecánica como soporte de diferentes capas que presentan una porosidad controlada y también evacúan el filtrado debido a su estructura porosa luego de que el permeato ha pasado por las diferentes capas de filtración.

En función de la aplicación, micro, ultra o nanofiltración, se depositan una o varias capas sobre los soportes. La microfiltración se hace con poros de tamaño menor que un micrón, para ello se deposita una capa a partir de una suspensión de polvo con partículas submicrónicas. El tamaño de poros que resulta es generalmente de 0,1 a 1 micrón en función del polvo escogido. La preparación de estas capas se hace por los métodos clásicos de colado sobre un soporte plano o tubular. Cuando se desea obtener un diámetro de poros más pequeño, como los mesoporos para la ultrafiltración o los microporos para la nanofiltración se debe utilizar una tecnología más reciente conocida como proceso sol-gel. La figura 7 muestra el principio de este proceso aplicado a la preparación de las membranas inorgánicas.

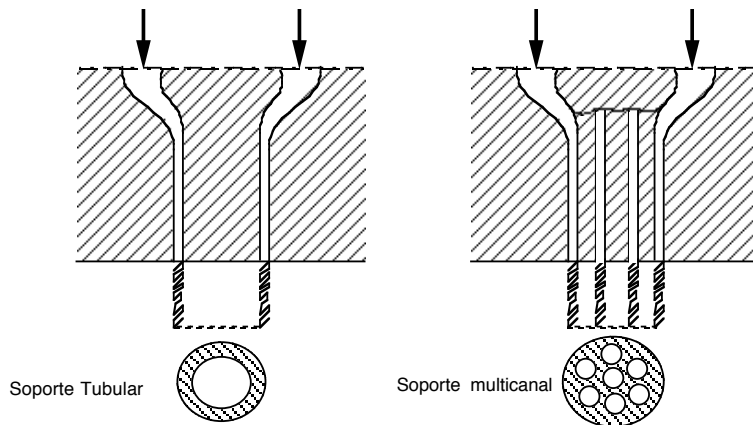


Figura 6. Representación de la geometría de los moldes usados para la extrusión de soportes cerámicos

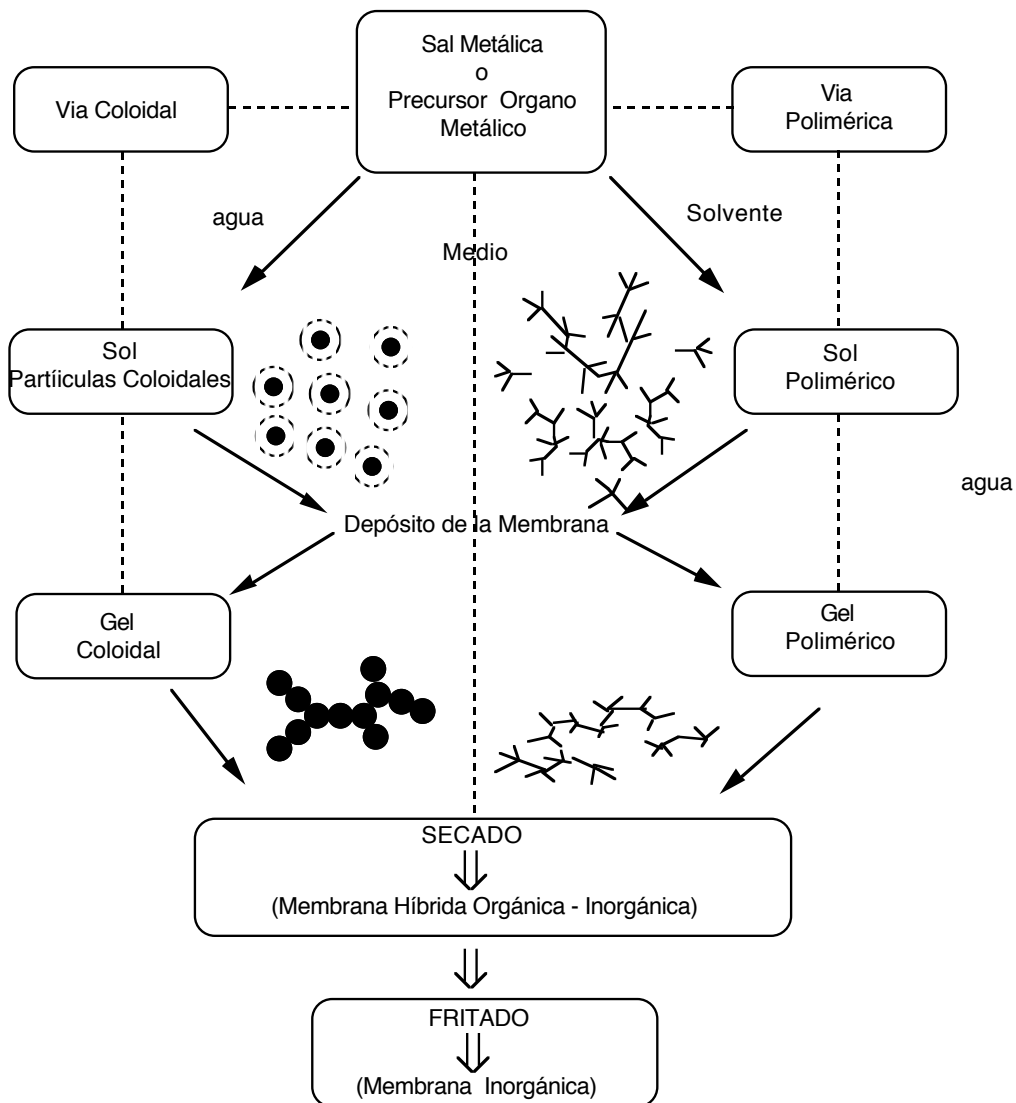


Figura 7. Esquema del principio del proceso sol-gel aplicado a la preparación de membranas inorgánicas.

El interés de este proceso es que permite usar un gran número de precursores en solución, sales metálicas o compuestos órgano-metálicos, para obtener los materiales de las membranas con composiciones químicas bien adaptados a las condiciones de utilización. La estructura porosa de las membranas está ligada a la estructura de los geles obtenidos después del depósito sobre el soporte macroporoso. Por otro lado, este método permite injertar una parte orgánica en el material de la membrana para obtener membranas híbridas orgánicas-inorgánicas. En este caso el tratamiento térmico final se debe hacer a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición de la parte orgánica del material.

### 3. LOS DIFERENTES TIPOS DE MODULO

Las membranas funcionan como parte integrante de módulos, siendo estos las unidades de base de una instalación. Ellos se caracterizan por su superficie y su geometría. En el caso general, la puesta en marcha de un proceso con membranas para una aplicación particular requiere de una superficie de membrana determinada que se obtiene utilizando un cierto número de módulos. El principio de funcionamiento de un módulo se muestra en la figura 8.

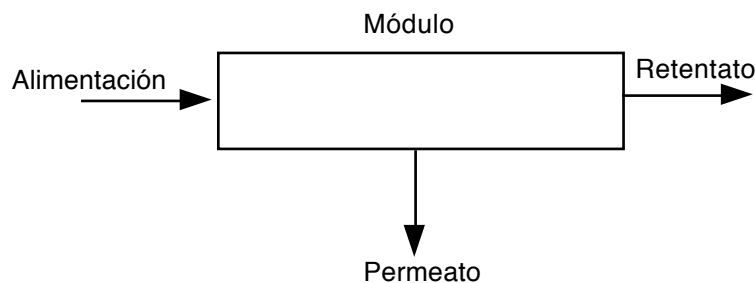


Figura 8. Principio de funcionamiento de un módulo con membranas.

El principio de funcionamiento de un módulo con membranas se puede describir de la manera siguiente. Un líquido de alimentación con una cierta composición y una cierta velocidad entra al módulo para entrar en contacto tangencialmente con la membrana. Al interior del módulo el flujo de alimentación se divide en dos flujos secundarios. El primero se conoce como permeato, que corresponde al líquido que pasa a través de la membrana mientras que el flujo restante, llamado retentato, sale del módulo. El retentato puede ser reciclado en el mismo módulo o se puede enviar a otro módulo dispuesto en serie. El permeato contiene a las especies que pasan a través de la membrana mientras que el retentato contiene a las especies retenidas por la membrana.

Las características de los módulos utilizados en las instalaciones dependen de dos geometrías básicas de las membranas:

- una geometría plana.
- una geometría tubular.

A partir de una geometría plana se pueden fabricar los módulos planos o los espirales. De una geometría tubular son los módulos tubulares, los capilares o las fibras huecas. En efecto, los módulos de geometría tubular se diferencian entre ellos por la dimensión de los canales como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Dimensión de los canales en las membranas de geometría tubular.

Configuración	Diámetro de los canales (mm)
Tubular	> 10
Capilar o multicanal	0,5 - 10
Fibra hueca	< 0,5

La relación entre la superficie de la membrana/volumen de los módulos (relación superficie/ocupación) de una instalación depende por supuesto, de la geometría del módulo usado y de la dimensión de los canales en el caso de la geometría tubular. Se trata de un factor técnico económico que será tratado en el último capítulo de este cuaderno.

### 3.1. MODULO PLANO

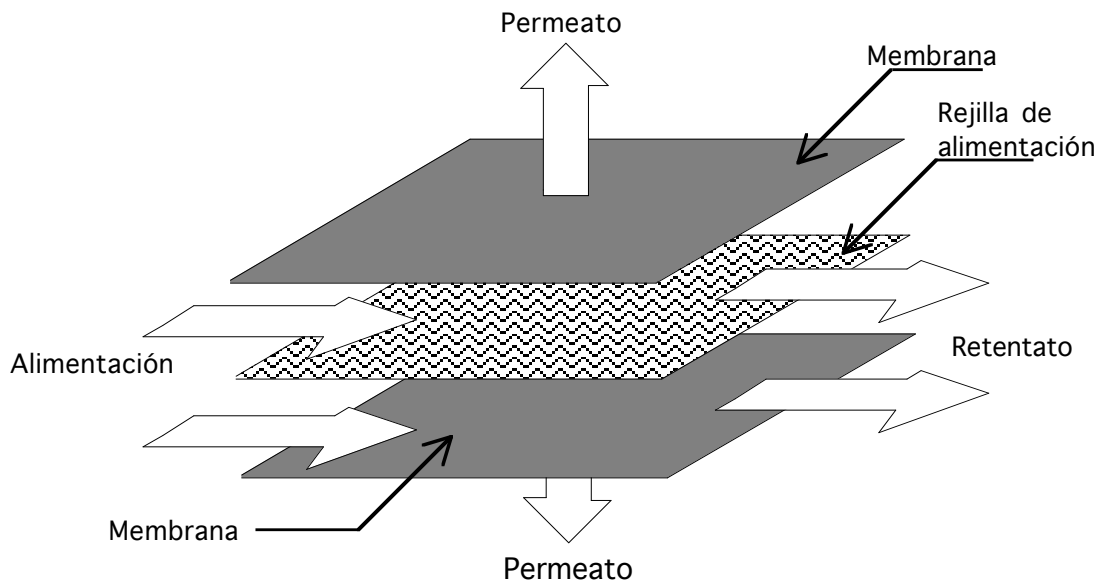


Figura 9. Esquema de un módulo plano.

La geometría plana se usa por lo general a nivel de laboratorio, aunque existen módulos planos industriales. El principio de funcionamiento se basa en un apilamiento que consta de dos membranas separadas por una rejilla destinada a llevar el fluido de alimentación hasta las membranas. El permeato se recoge de un lado y otro de las membranas por otras dos rejillas. Para obtener el área deseada se superpone este apilamiento tantas veces como sea necesario. La relación superficie/volumen está en este caso entre 100 y 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

### 3.2. MODULOS ESPIRALES

El módulo espiral es la evolución lógica de un módulo plano. El, permite mejorar considerablemente la relación superficie/volumen que está en este caso comprendido entre 300 y 1000  $m^2/m^3$ . El principio de fabricación de estos módulos consiste en enrollar sobre él mismo, alrededor de un tubo central un apilamiento de base como el descrito para los módulos planos. El flujo de alimentación pasa por las rejillas enrolladas previstas para ello, siguiendo una dirección paralela al tubo central. El permeato se drena radialmente por las rejillas de recuperación y es evacuado por el tubo central.

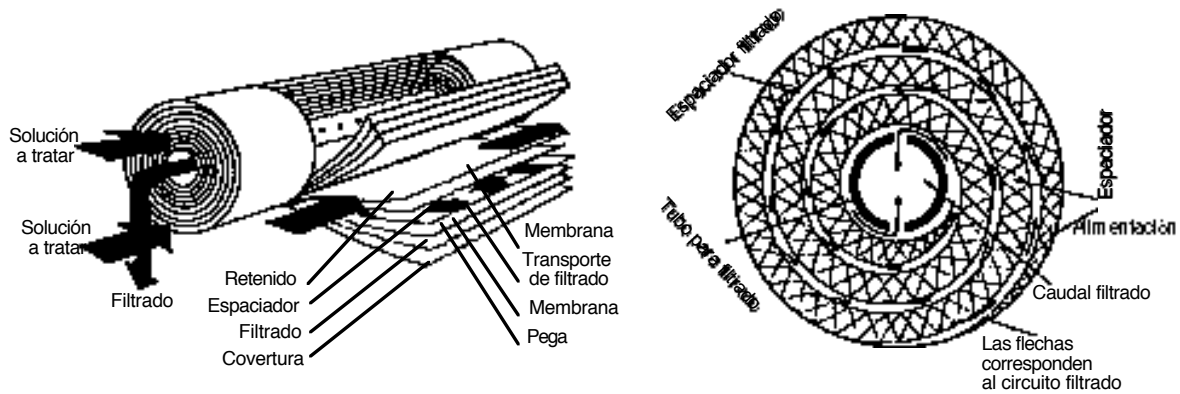


Figura 10. Esquema de un módulo espiral.

### 3.3. MODULOS TUBULARES

Los módulos tubulares están constituidos por un conjunto de elementos filtrantes, autoportados de geometría tubular o multicanal. Aunque existen membranas orgánicas tubulares es sobretodo con las membranas inorgánicas donde se utiliza esta geometría. Además las cerámicas utilizadas para la filtración tangencial se prestan a una geometría tubular con la que ofrecen un máximo de resistencia mecánica y sistemas de hermeticidad de los módulos muy eficaz.

La figura 11 muestra un ejemplo de geometría tubular y multicanal para un tubo en cerámica así como su ensamblaje dentro de un módulo. Estos módulos funcionan en filtración tangencial con el fluido a tratar presionado en el interior del tubo o de los canales mientras que el permeato pasa al exterior del elemento filtrante. El permeato que sale de los diferentes elementos filtrantes se recogen en la envoltura del módulo. Estos módulos presentan la ventaja de ser muy resistentes y de aceptar casi cualquier fluido prácticamente sin pretratamiento. Sin embargo, la relación superficie/volumen es baja y no pasa de 400  $m^2/m^3$ .

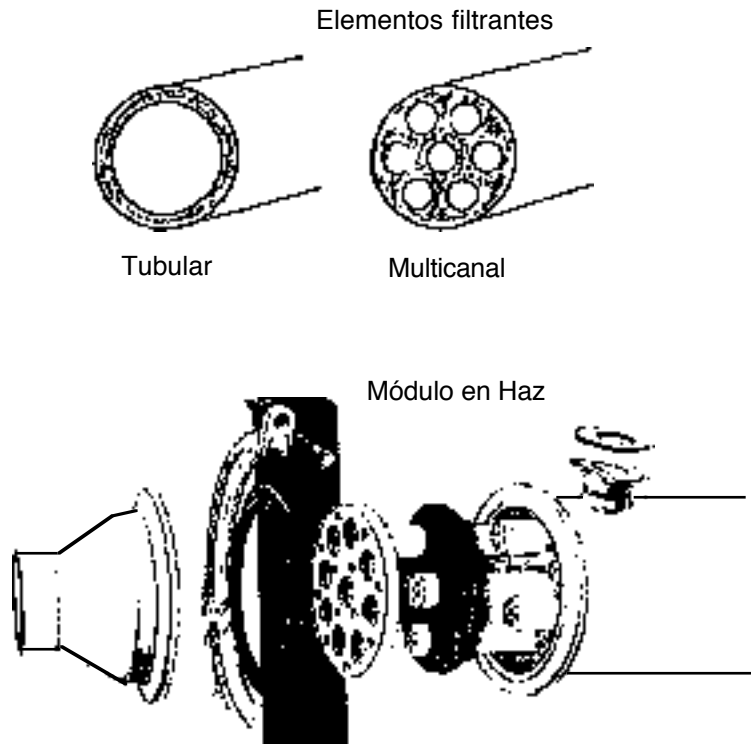


Figura 11. Representación esquemática de los elementos filtrantes tubulares y multicanales así como su ensamblaje en un módulo.

### 3.4. MODULOS CAPILARES O DE FIBRA HUECA

Estos dos tipos de módulos se basan en la misma concepción, se diferencian sólo por el tamaño del canal central que es mucho más pequeño en las fibras huecas ( $< 1 \text{ mm}$ ) que en las capilares ( $> 1 \text{ mm}$ ). Esta diferencia se encuentra también en la relación superficie/volumen que puede llegar a  $30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  en los módulos de fibras huecas mientras que está entre 600 y  $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  para los módulos capilares. Con el fin de ensamblar a las fibras huecas y a las capilares los extremos de estas se sumergen en un cilindro de resina, el cual asegura la hermeticidad del módulo. La apertura de los canales en la sección circular se obtiene por maquinado. Existen varios modos de funcionamiento de estos módulos:

\* La primera forma consiste en hacer circular el fluido de alimentación por el interior de las fibras huecas o capilares como se muestra en la figura 12a.

\* La segunda manera consiste en alimentar el módulo en dirección perpendicular a las fibras o capilares. En este caso el permeato se recupera en el interior de los canales de las fibras huecas o capilares, figura 12b.

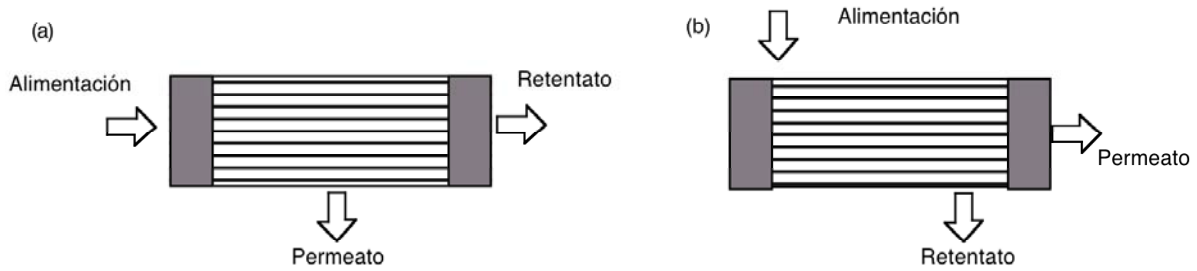


Figura 12. Modos de funcionamiento de los módulos de fibras huecas o capilares en filtración tangencial.

Cuando las fibras presentan una estructura asimétrica con una capa con la porosidad más fina, esta capa se debe siempre colocar en contacto con el fluido de alimentación, bien en el interior o en el exterior, según sea el modo de funcionamiento del módulo que se pone en marcha.

El tercer modo de funcionamiento toma la manera de operar precedente pero de forma frontal en lugar de tangencial, figuras 13a y 13b.

Esta tercera forma de funcionamiento está reservada a aplicaciones particulares como la ósmosis inversa ó la separación de gases, en las cuales el fluido a tratar es limpio y no presenta problemas de taponamiento de los canales.

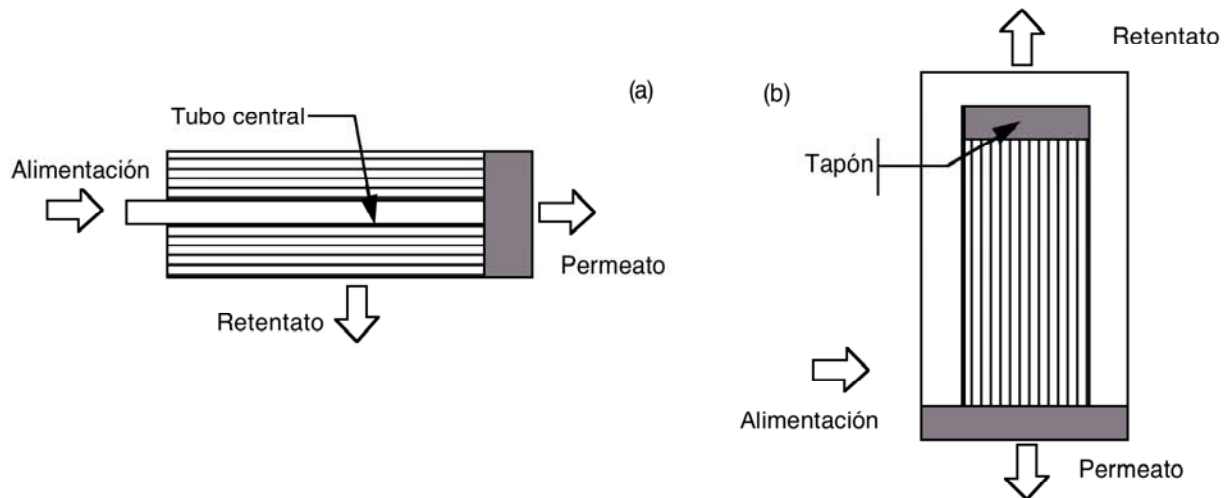


Figura 13. Funcionamiento de los módulos de fibras huecas y capilares de modo frontal.



## 4. FUNCIONAMIENTO de los MÓDULOS en los PROCESOS con MEMBRANAS

La escogencia de las membranas y el dimensionamiento de una instalación puede variar considerablemente de una aplicación a otra. El cálculo de una instalación se hace a partir de una unidad de base que es el módulo. Un número apropiado de módulos se pueden colocar en serie o en paralelo para constituir una etapa de filtración. La superficie total de la membrana se obtiene en una o varias etapas según las necesidades. El modo de funcionamiento en las aplicaciones industriales es el de la filtración tangencial, quedando la filtración frontal para aplicaciones de laboratorio.

### 4.1 MODOS de FUNCIONAMIENTO de los MÓDULOS de FILTRACIÓN TANGENCIAL

La filtración tangencial está destinada a disminuir los fenómenos de polarización, de concentración y de taponamiento, que siempre están presentes cuando se trabaja con fluidos reales. Desde este punto de vista, el parámetro hidrodinámico más importante es la velocidad tangencial del fluido sobre la membrana, en este tipo de proceso. Varios modos de funcionamiento son posibles en filtración tangencial:

- a- flujo de alimentación y permeato circulando en co-corriente.
- b- flujo de alimentación y permeato en contracorriente.
- c- flujo de alimentación tangencial con la evacuación del permeato de forma perpendicular a la membrana.
- d- agitación perfecta de la alimentación y del permeato de un lado y del otro de la membrana.

Los esquemas de estos modos de funcionamiento se muestran en la figura 14.

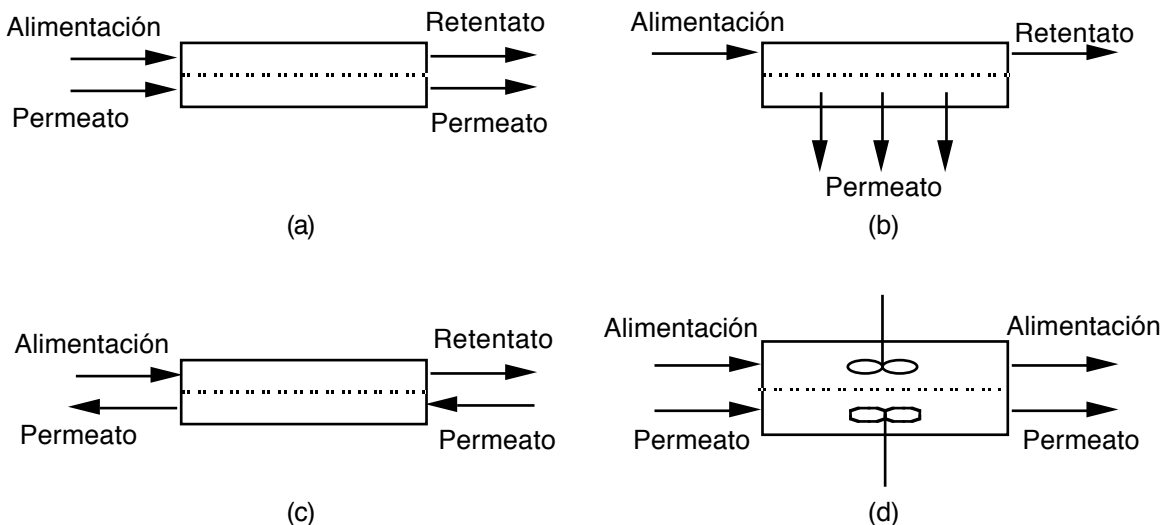


Figura 14. Diferentes modos de funcionamiento de los módulos en filtración tangencial.

Un parámetro importante que permite caracterizar la naturaleza del flujo dentro del módulo es el número de Peclet.

$$Pe = vL/D$$

donde  $v$  es la velocidad del fluido,  $L$  es la longitud del canal por donde circula el fluido y  $D$  es el coeficiente de difusión. Si el fenómeno de convección es más importante que el de difusión el número de Peclet será mucho mayor que la unidad. Los modos de funcionamiento más eficaces son en contracorriente y con la alimentación tangencial y un retiro del permeato perpendicular a la membrana.

#### 4.2. FORMAS de ENSAMBLAJE de los MODULOS en una INSTALACION

Existen dos formas principales para ensamblar a los módulos en una instalación de una ó varias etapas. Se trata de sistemas de un sólo paso ó con recirculación como los esquematizados en las figuras 15a y 15b. Un tercer modo, usado con pequeñas superficies de membrana, consiste en trabajar con un sistema tipo "batch" en el cual la filtración se realiza por agotamiento de un reservorio en el cual el retentato se recicla permanentemente al tanque de alimentación, figura 15c.

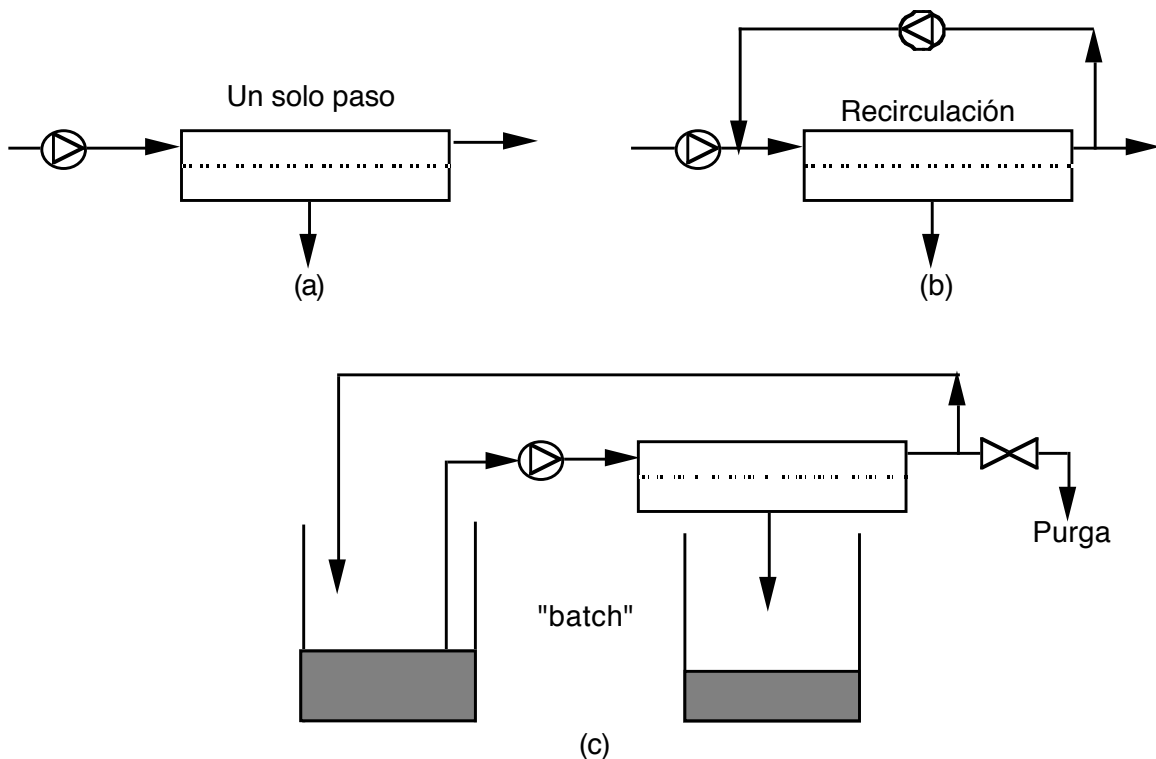


Figura 15. Diferentes configuraciones de módulos en una instalación de separación con membranas.

El paso siguiente consiste en disponer sucesivamente varias etapas con el fin de obtener el área de membrana requerido por la instalación. En el sistema de un sólo paso, la solución de alimentación pasa una sola vez por cada módulo sin recirculación. De esta forma el volumen de solución a tratar disminuye en cantidad igual al permeado eliminado en cada módulo. Así las etapas sucesivas presentan un área de membrana menor como se muestra en la figura 16. En esta configuración la velocidad del fluido a través de todas las etapas permanece constante, sin embargo, se produce una caída de presión importante en cada etapa. El factor de concentración obtenido, es decir, la relación entre el volumen final de retentato y el volumen inicial tratado, se determina por la configuración de la instalación y no por la presión aplicada. En particular el número de etapas y el número de módulos por etapa se deben calcular en función del rendimiento de cada módulo tomando en cuenta el fluido a tratar. La figura 16 muestra un ejemplo de configuración de un sólo paso.

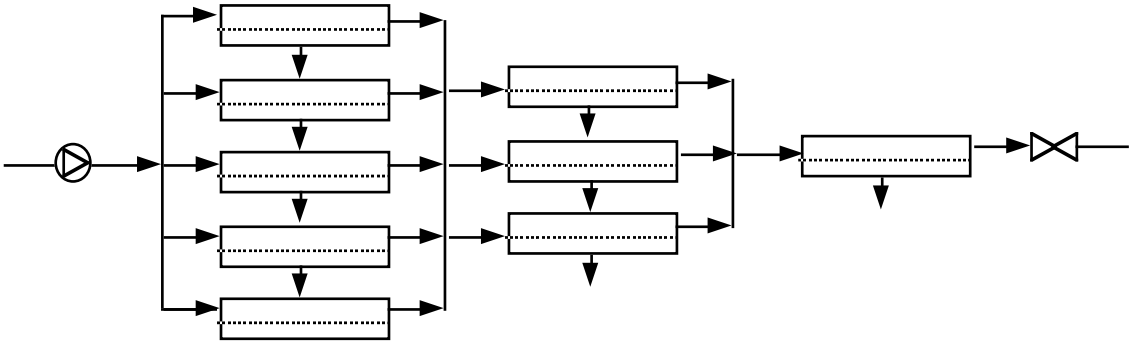


Figura 16. Instalación con módulos de filtración de un sólo paso.

Otra manera de disponer los módulos para presurizar y hacer recircular el fluido a nivel de cada etapa, se muestra en la figura 17. Bajo estas condiciones los parámetros hidrodinámicos que son la presión a través de la membrana y la velocidad de circulación se pueden optimizar en cada etapa. Este sistema ofrece más flexibilidad que el sistema anterior y se prefiere en caso de altos riesgos de polarización de concentración y de taponamiento. Sin embargo, los costos de inversión y de funcionamiento son más importantes en este sistema.

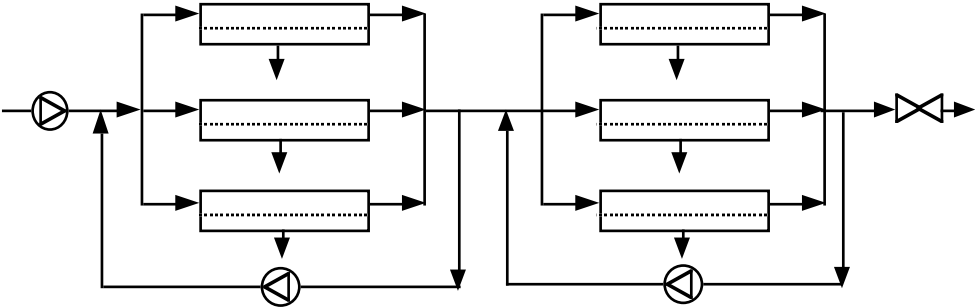


Figura 17. Instalación con sistema de recirculación.

Existen también sistemas más sofisticados usados en los casos en los cuáles las dos configuraciones anteriores no permiten obtener una buena filtración ó separación de los productos tratados. Entonces se procede a un arreglo de los módulos en cascada en el cual el permeato que sale de una etapa de módulos se utiliza para alimentar la etapa siguiente. En la figura 18 se muestran varios ejemplos de estos arreglos. De esta forma se obtiene una alta pureza del producto filtrado. De todas formas, la optimización de estos procesos es compleja debido a la interdependencia en el funcionamiento de los módulos entre ellos. Para operar en continuo, estas instalaciones deben tener un cierto grado de control y de automatización.

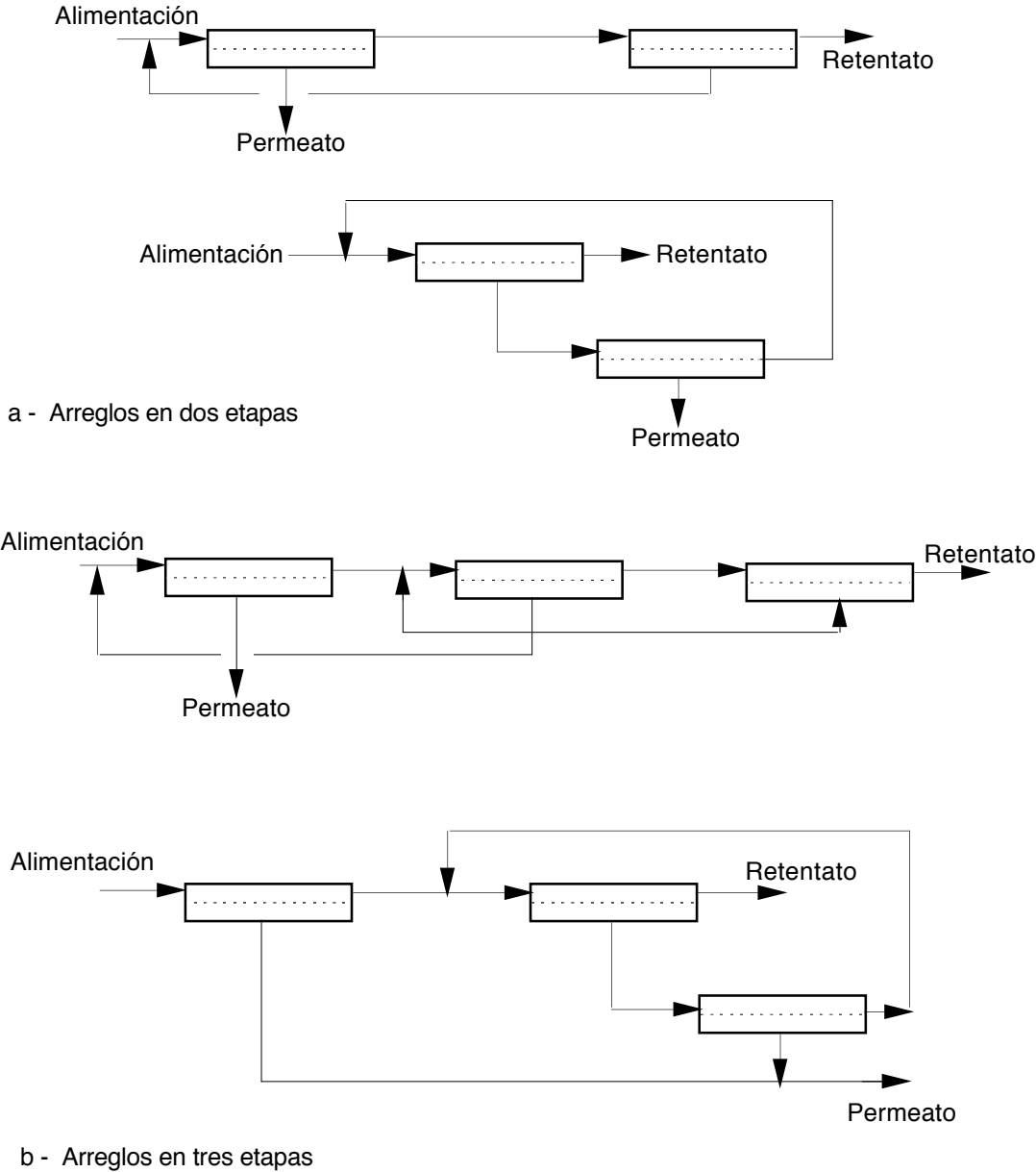


Figura 18. Ejemplos de arreglos de los módulos en cascada.

## 5. TRANSPORTE de MATERIA en MEMBRANAS que OPERAN BAJO un GRADIENTE de PRESION

A la escala macroscópica una membrana es generalmente definida como una barrera selectiva entre dos fases que permite separar, en función de su naturaleza y/o tamaño, las especies presentes en un fluido. El término selectivo se puede aplicar a una membrana o a un proceso que utilice membranas. De todas formas, esta definición no dice nada sobre la estructura de la membrana ni de su funcionamiento. Con el fin de conocer las características intrínsecas de una membrana y de lograr describir de manera precisa su modo de funcionamiento, se debe tener un conocimiento del material que forma a la membrana a escala microscópica. Estos dos aspectos, propiedades intrínsecas y modo de funcionamiento, son interdependientes y deben ser tratados simultáneamente.

Los materiales de las membranas se clasifican en dos categorías: orgánicos e inorgánicos. En cada una de las categorías se distingue a las membranas porosas y a las densas. En la filtración de líquidos las membranas porosas se utilizan en tres tipos de procesos importantes: la microfiltración (membranas macroporosas), la ultrafiltración (membranas mesoporosas) y la nanofiltración (membranas microporosas). También en la filtración de líquidos a las membranas densas son usadas principalmente en la ósmosis inversa.

El transporte de materia a través de una membrana resulta de la aplicación de una fuerza de transferencia a los diferentes componentes de la fase alimentación, como se muestra en la figura 19. La eficacia de una membrana se mide en base a dos parámetros, el flujo de solvente y la selectividad. El flujo se calcula en unidades de volumen por unidad de superficie y tiempo,  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  en el sistema internacional de unidades.

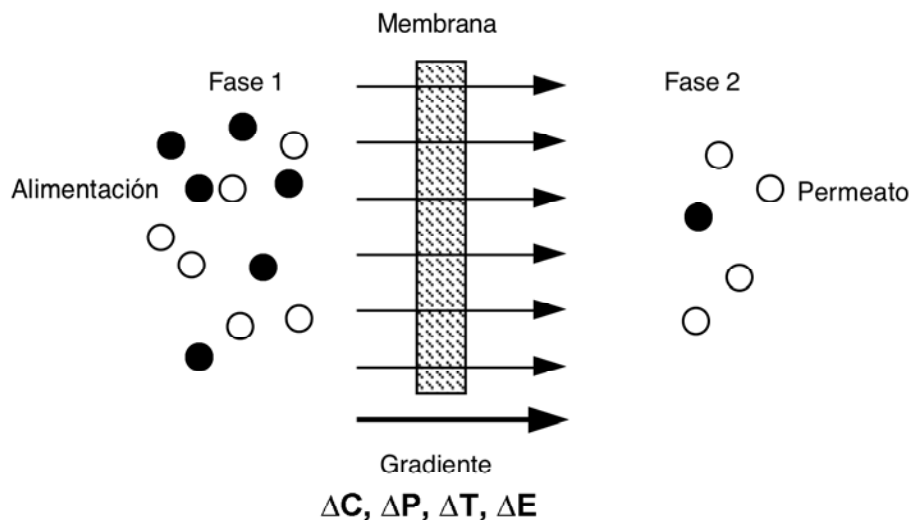


Figura 19. Representación esquemática del principio de separación por membranas.

En la práctica el flujo de solvente se expresa en  $l.m^{-2}.h^{-1}$  ó en  $gal.ft^{-2}.día^{-1}$ . La selectividad se evalúa a través de la tasa de retención R calculada para un soluto a partir de las concentraciones del mismo en la alimentación,  $C_A$ , y en el permeato  $C_p$ .

$$R = 1 - C_p/C_A$$

Existe una relación lineal entre el flujo, J y la fuerza de transferencia aplicada, que se puede escribir de manera general:

$$J = - A dX/dx$$

ecuación en la cual A es un coeficiente fenomenológico y  $dX/dx$  es el gradiente de la fuerza de transferencia a través de la membrana. Diferentes tipos de fuerzas de transferencia se pueden aplicar en los procesos de separación con membranas, como un gradiente de temperatura, de concentración, de presión ó un campo eléctrico, como se muestra en la tabla 3. A cada fuerza le corresponde una ecuación fenomenológica, como se muestra en la tabla 4. En el caso que nos interesa, utilizaremos las leyes de Fick y de Darcy que describen respectivamente la transferencia de materia y el transporte volumétrico en una membrana.

Tabla 3. Procesos a membranas y fuerzas de transferencia.

PROCESO	FASE 1	FASE 2	FUERZA DE TRANSFERENCIA	ESTRUCTURA DE LA MEMBRANA
microfiltración	L	L	$\Delta P$	porosa
ultrafiltración	L	L	$\Delta P$	porosa
nanofiltración	L	L	$\Delta P$	porosa
ósmosis inversa	L	L	$\Delta P$	densa
piezodiálisis	L	L	$\Delta P$	densa
separación gaseosa	G	G	$\Delta P$	densa/porosa
diálisis	L	L	$\Delta C$	densa
electrodiálisis	L	L	$\Delta E$	densa
pervaporación	L	G	$\Delta P$	densa
termo-ósmosis	L	L	$\Delta P/\Delta T$	densa
destilación con membranas	L	L	$\Delta P/\Delta T$	porosa

Tabla 4. Ecuaciones Fenomenológicas

FLUJO	ECUACION
Flujo másico	$J_m = - D dC/dx$ (Fick)
Flujo volumétrico	$J_v = - L_p dP/dx$ (Darcy)
Flujo de calor	$J_h = -kdT/dx$ (Fourier)
Flujo de cantidad de movimiento	$J_n = - \eta dv/dx$ (Newton)
Flujo eléctrico	$J_i = -1/R dE/dx$ (Ohm)

## 5.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TEXTURA DE LAS MEMBRANAS POROSAS

La caracterización estructural y la textura de las membranas porosas es una etapa importante en la comprensión de los mecanismos de transporte. Existe un número importante de métodos de caracterización aplicables indiferentemente o de una manera específica a las membranas orgánicas ó inorgánicas. Estos métodos se pueden clasificar en dos grandes categorías, los métodos estáticos y los métodos dinámicos. De manera general se puede decir que los métodos estáticos permiten describir a la totalidad de la estructura porosa a excepción de los poros cerrados. La estructura porosa analizada por estos métodos comprende a los poros activos que son los poros interconectados y a los inactivos que son los poros abiertos pero sin interconexión. Sólo los poros activos participan en el transporte de materia y pueden ser caracterizados por los métodos dinámicos. Por otro lado la escogencia del método a utilizar se debe hacer en función del tamaño de poros a medir. Aquí se describirá, sin entrar en detalles, a los principales métodos utilizados, y se darán ejemplos de su aplicación a membranas orgánicas e inorgánicas. La caracterización estructural de las membranas densas se hace con los métodos generales de la caracterización de materiales sólidos y no es específico de las membranas. Por ello, estos métodos no serán tratados aquí.

### 5.1.1. Caracterización de las membranas macroporosas utilizadas en microfiltración.

Por definición los macroporos tienen un tamaño superior a 50 nm. La morfología de las membranas de microfiltración es accesible a la microscopía electrónica de barrido. La figura 20 muestra la morfología de la superficie de una membrana de microfiltración a base de polieterimida. Los dos métodos más usados en la caracterización de los poros se basan en la ecuación de Laplace:

$$r_p = (2\gamma/\Delta p) \cos\theta$$

siendo  $r_p$  el radio del poro a medir,  $\gamma$  la tensión superficial del líquido en contacto con la membrana,  $\Delta p$  la presión ejercida sobre el líquido y  $\theta$  el ángulo de contacto líquido/sólido.

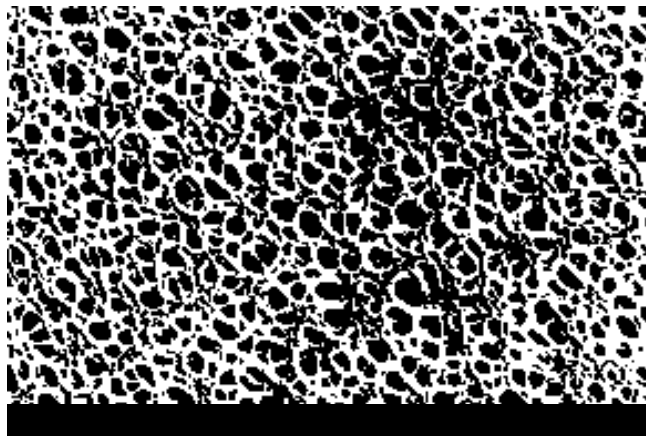


Figura 20. Fotografía obtenida por un microscopio de barrido que muestra la morfología de la superficie de una membrana de microfiltración de polieterimida.

El primer método se conoce como porosimetría con mercurio y consiste en sumergir una muestra de la membrana degasificada al vacío, en el mercurio que es un líquido que no moja. Luego se ejerce una presión sobre el mercurio para que éste penetre en los poros de la membrana. El tamaño de los poros de la membrana está ligado a la presión ejercida por medio de la ecuación de Laplace. La cantidad de mercurio que penetra en la membrana también se mide con lo que se obtiene el volumen poroso de la membrana. Este método no se puede aplicar a las membranas que se deforman bajo el efecto de la presión. Es por lo tanto un método aplicable a las membranas inorgánicas. Por otra parte, la porosimetría con mercurio mide a los poros activos como a los no activos.

El segundo método se conoce como punto de burbuja. Se puede utilizar para medir el tamaño de los poros, pero en la práctica se usa para encontrar los defectos de las membranas. El principio consiste en sumergir a la membrana en un líquido que la moja, como agua o alcohol, y sacar el líquido que está dentro de los poros con un gas a presión, figura 21. La aparición de burbujas en función de la presión aplicada permite visualizar los defectos ó de calcular el tamaño superior de los poros activos de la membrana.

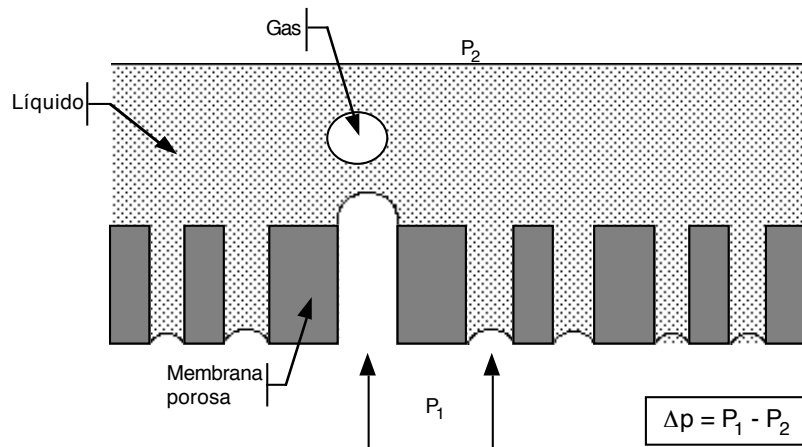


Figura 21. Esquema del principio del punto de burbuja sobre una membrana porosa.

### 5.1.2. Caracterización de las membranas mesoporosas utilizadas en ultrafiltración.

Los mesoporos tienen un diámetro comprendido entre 2 y 50 nm. La porosimetría con mercurio también se puede aplicar a la determinación del tamaño de los mesoporos. En este caso, las presiones aplicadas a la muestra son importantes, del orden de 4000 bar para un diámetro de 4 nm. Existen otros métodos para determinar el tamaño de los mesoporos, algunos de los cuales pueden dar información sobre su forma.

Este es el caso de la adsorción-desorción de gases. Las muestras, previamente degasificadas al vacío y a altas temperaturas, se colocan en contacto con un gas en una cámara donde se controlan perfectamente la temperatura y la presión. El nitrógeno es el gas más usado para hacer las medidas. El volumen adsorbido por la muestra a la temperatura de condensación del gas (77°K para el nitrógeno) se determina en función de la presión parcial del gas en la cámara termoestática. El mismo tipo de medida se hace seguidamente para la desorción. A partir de la



isoterma de adsorción y de desorción obtenida, ver figura 22, se puede calcular por métodos diferentes la superficie de la muestra, la distribución del tamaño de los poros y el volumen poroso teniendo en cuenta la densidad de la muestra. La forma de la isoterma también nos puede indicar la forma de los mesoporos medidos. Este método nos da la totalidad de los poros activos y no activos de la membrana. Sólo los materiales que pueden ser degasificados correctamente pueden ser analizados por este método.

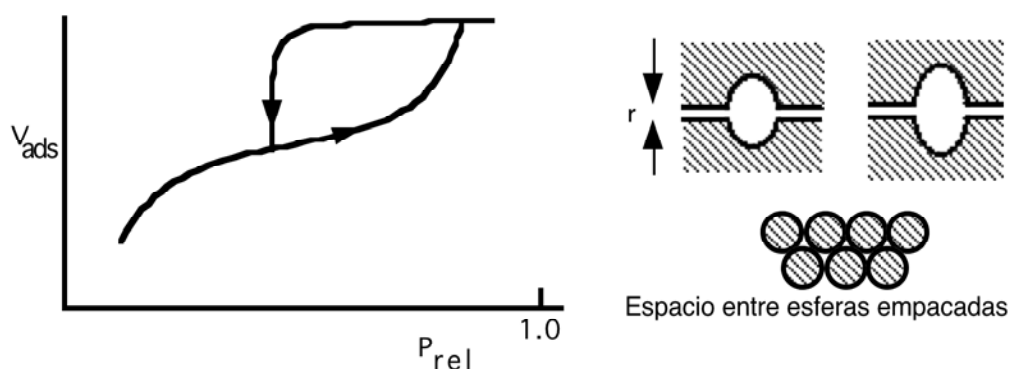


Figura 22. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno característica de mesoporos con un estrangulamiento que resulta del empilamiento de granos ( caso de una membrana cerámica).

La termoporometría es otro método interesante para medir el tamaño de los mesoporos. Se trata de un método calorimétrico, cuyo principio se basa en el cambio de fase líquido/sólido, a presión atmosférica, de una sustancia conocida, retenida dentro del material poroso a caracterizar. La temperatura de solidificación del líquido es menor en los poros que en el resto del líquido que baña a la muestra en virtud de la influencia del radio de curvatura de los poros. Este método es particularmente sensible en el caso de los mesoporos. Al permitir el análisis de muestras sumergidas en un líquido, este método se adapta muy bien a las membranas orgánicas cuya estructura porosa se deforma cuando se evapora el líquido. La baja de temperatura de solidificación  $\Delta T$  del condensado contenido en los poros se puede relacionar con el radio,  $r$ , de los poros por las ecuaciones siguientes:

$$r \text{ (nm)} = -64,67/\Delta T + 0,57 \quad \text{para el agua}$$

$$r \text{ (nm)} = -131,6/\Delta T + 0,54 \quad \text{para el benceno}$$

Como en los métodos precedentes, se analizan tanto los poros activos como los no activos.

Existen también los métodos que permiten caracterizar únicamente a los poros activos de una membrana de ultrafiltración. Los dos métodos principales son la permoporometría y el desplazamiento líquido-líquido. El principio de la permoporometría se describe en la figura 23.

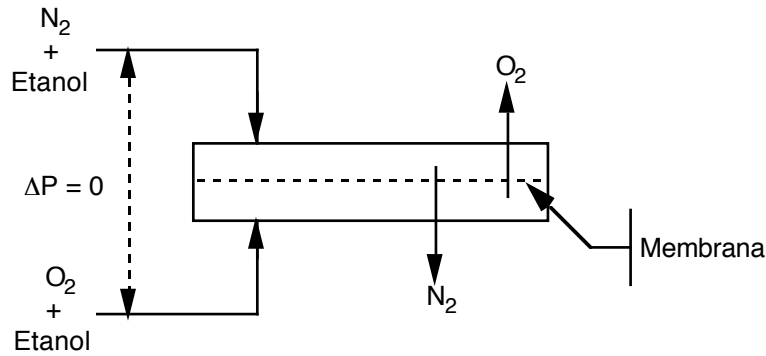


Figura 23. Esquema del principio de permoporometría.

La permoporometría se basa en el bloqueo de los poros con un vapor condensable, relacionado con una medida simultánea de un flujo de gas en contracorriente a través de la membrana. En la figura 24 el vapor condensable es el etanol. El vapor escogido no debe ser muy afín al material de la membrana para evitar el hinchamiento de estas, en el caso de las membranas orgánicas. En el transcurso de la experiencia, no debe haber una diferencia de presión hidrostática de un lado y del otro de la membrana de manera que el transporte de gas a través de ella se haga sólo por difusión. Las medidas de flujo de gas, oxígeno ó nitrógeno, se hacen haciendo variar la presión parcial del vapor condensable, lo que equivale a destapar a las diferentes familias de mesoporos en función de su tamaño. Así se obtiene una distribución del tamaño de los poros.

El desplazamiento líquido/líquido es diferente. Se trata, en este caso, de impregnar a la membrana con un líquido que la moja y luego se desplaza este líquido por medio de una presión a través de la membrana, con otro líquido inmiscible con el primero y que la moja menos. La experiencia consiste por ejemplo, en medir el flujo de agua a través de una membrana impregnada con isobutanol. El cálculo del tamaño de los poros se hace por medio de la ecuación de Laplace, citada anteriormente. Esta técnica también es válida para los microporos más pequeños.

### 5.1.3. Caracterización de las membranas microporosas usadas en la nanofiltración.

La estructura microporosa, diámetro de poros inferior a 2nm, de las membranas de nanofiltración es mucho más difícil de caracterizar. No existen métodos directos para medir a los microporos. En general se debe hacer un modelo de la estructura porosa haciendo una hipótesis de la forma de los poros con el fin de poder interpretar los resultados. Las técnicas de caracterización utilizadas son relativamente complejas y no serán descritas aquí. Podemos citar entre otras, la adsorción de nitrógeno, la RMN de xenón o la aniquilación de positrones como técnicas eficaces para determinar el tamaño de los microporos. En la práctica, es generalmente necesario combinar varias de estas técnicas en una muestra.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN E INTERPRETACIÓN DE FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEDIO LÍQUIDO

A partir del conocimiento de la estructura porosa o densa de una membrana, es posible interpretar los fenómenos de transporte de materia a través de esta membrana. De manera general, la fuerza de transferencia utilizada en la filtración de líquidos es un gradiente de presión establecido entre el lado de la alimentación y el lado de permeato de la membrana. En estas condiciones, la permeabilidad de las membranas se describen en términos de flujo convectivo y flujo difusivo de una solución de solutos modelos. Se deben distinguir dos fenómenos de transporte en función de la estructura porosa ó densa de las membranas. Un transporte volumétrico (ley de Darcy) para las membranas macro y mesoporosas y un transporte de masa para las membranas densas (ley de Fick), figura 24. Las membranas microporosas pueden presentar al mismo tiempo los fenómenos de transporte mixtos descritos por las leyes de Darcy y de Fick.

$$J_v = -L_p \frac{dP}{dx} \Rightarrow \text{Ley de Darcy}$$

$$J_m = -D \frac{dc}{dx} \Rightarrow \text{Ley de Fick}$$

relaciones en las cuáles  $L_p$  y  $D$  son los coeficientes de permeabilidad y de difusión respectivamente.

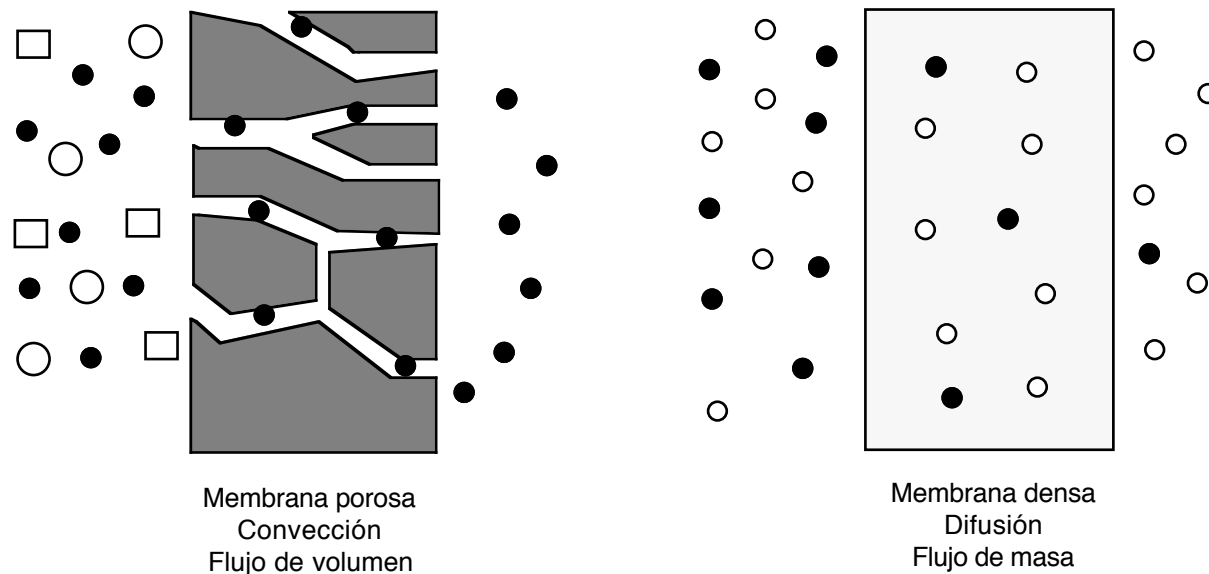


Figura 24. Fenómenos de transporte en membranas porosas y densas.

El transporte de materia a través de una membrana se puede explicar de manera general en base a los principios de termodinámica aplicados a los sistemas lineales fuera del equilibrio. La descripción y la obtención de las ecuaciones de los fenómenos de transporte se hace a partir de cuatro coeficientes de proporcionalidad.

$L_p$	$\Rightarrow$	permeabilidad dinámica
$\omega$	$\Rightarrow$	permeabilidad difusiva
$\sigma_d$ y $\sigma_f$	$\Rightarrow$	coeficiente de reflexión para el solvente y para el soluto.

Para un solvente puro transportado a través de una membrana, existe una primera relación lineal entre el flujo volumétrico  $J_v$  y la presión a través de la membrana  $\Delta P$  dada por el coeficiente  $L_p$

$$L_p = J_v / \Delta P$$

Esta relación se aplica también en presencia de solutos cuando la membrana es totalmente permeable a los solutos ó cuando esos solutos, totalmente o parcialmente retenidos, no producen una presión ósmotica. Es el caso de la micro y de la ultrafiltración. En los otros casos, particularmente en la nanofiltración (membranas microporosas), el flujo es afectado por la presión ósmotica debido a una diferencia de concentración de los solutos de un lado y del otro de la membrana, en este último caso se tiene:

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma_d \Delta \Pi)$$

ecuación en la cual  $\Delta \Pi$  es la presión ósmotica en la interfase membrana/solución debido a la presencia de un gradiente de concentración de soluto y  $\sigma_d$  es el coeficiente de reflexión osmótica de Staverman aplicado al solvente.

El coeficiente de permeabilidad difusiva del soluto  $\omega$  describe el flujo de solutos  $J_s$  a través de la membrana cuando el flujo volumétrico es nulo.

$$\omega = J_s / \Delta \Pi \quad \text{cuando } J_v = 0$$

En general se considera que el flujo volumétrico (convección) y los flujos difusivos (difusión) son aditivos, por lo que se obtiene la ecuación general siguiente para el transporte de soluto:

$$J_s = (1 - \sigma_f) J_v C + \omega RT dc/dx$$

con  $\omega RTdc/dx = \Delta\Pi$  (ley de van't Hoff),  $C$  la concentración media de soluto en la membrana y  $\sigma_f$  es el coeficiente de reflexión de Staverman del soluto.

En el caso de las membranas densas el transporte convectivo no se considera y el flujo de solvente y de soluto dentro de la membrana se describe por un mecanismo de solución-difusión que obedece a la ley de Fick:

$$J_v = A_v(\Delta P - \Delta\Pi) \quad \text{para el solvente}$$

$$J_s = -(D/h)dc/dx \quad \text{para el soluto}$$

con  $A_v$  como la permeabilidad difusiva del solvente,  $D$  la permeabilidad difusiva del soluto y  $h$  el espesor de la membrana. Se debe remarcar que estas ecuaciones son idénticas a las anteriores que describen el flujo de solvente y de soluto para una membrana microporosa pero con los valores de los coeficientes  $\sigma_d$  y  $\sigma_f$  iguales a 1.

En el caso de las membranas densas en las cuales el transporte de algunas especies en relación a otras es acelerado (ó facilitado) por transportadores específicos fijos en la membrana, el comportamiento de la membrana se expresa en términos de:

Flujo de soluto específicamente transportado

$$J_{sl} = -FD/h(dc/dx)$$

Factor de facilitación,  $F$ , que es la relación del flujo de un soluto dado entre dos membranas, una con transportadores y la otra sin transportadores.

Selectividad  $S$ , es la relación entre el flujo de un soluto específicamente transportado y el flujo de otros solutos presentes en la alimentación.

Recordemos que en el caso de una membrana que separa bajo efecto de un gradiente de presión, la selectividad de la membrana se puede evaluar por la tasa de retención aparente  $R$ :

$$R = 1 - C_p/C_A$$

siendo respectivamente  $C_p$  y  $C_A$  las concentraciones medias de soluto en el permeato y en la alimentación.

### 5.3 FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN Y DE TAPONAMIENTO

La descripción anterior de los fenómenos de transporte se aplica a las membranas ideales en presencia de un solvente ideal y de un soluto ideal. Esto significa que se considera que las membranas porosas ó densas no interactúan físicoquímicamente con la materia transportada. En la realidad, cuando se utilizan fluidos reales, si existen las interacciones entre el fluido y la membrana. El primer efecto de estas interacciones es la de provocar una caída continua en el tiempo del flujo que pasa a través de la membrana, figura 25.

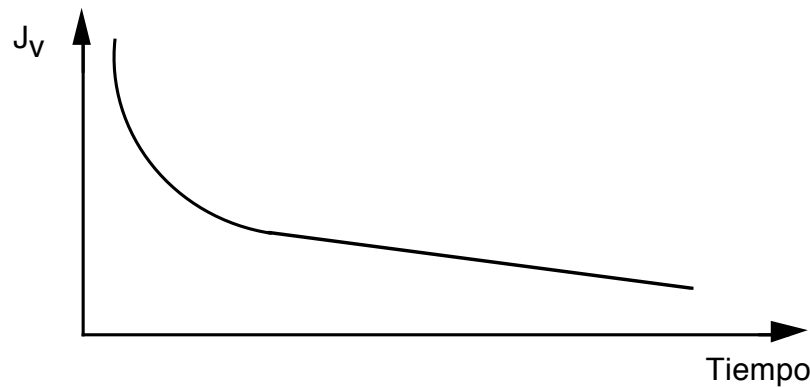


Figura 25. Evolución del flujo en el tiempo de una membrana usada en la filtración de un fluido real.

Esta disminución del flujo volumétrico puede ser importante dependiendo del fluido tratado y de la membrana utilizada, particularmente en los casos de micro y de ultrafiltración. En casos extremos, el flujo final puede llegar a ser menor de un 5% del flujo de la membrana cuando se utiliza agua pura.

La disminución del flujo se atribuye a varios factores como concentración de polarización, la adsorción, la formación de una capa de gel y/ó el taponamiento interno de los poros. Se pueden considerar estos fenómenos como resistencias adicionales al flujo volumétrico a través de la membrana. En estas condiciones el flujo volumétrico se escribe:

$$J_v = \Delta P / \eta R_{tot}$$

ecuación en la cual  $\eta$  es la viscosidad del fluido a la temperatura de la filtración y  $R_{tot}$  representa la resistencia total que se opone al flujo volumétrico. Esta resistencia total se puede descomponer en diferentes contribuciones como se muestra en la figura 26. Según este modelo las diferentes resistencias son aditivas:

$$R_{tot} = R_m + R_a + R_b + R_g + R_p$$

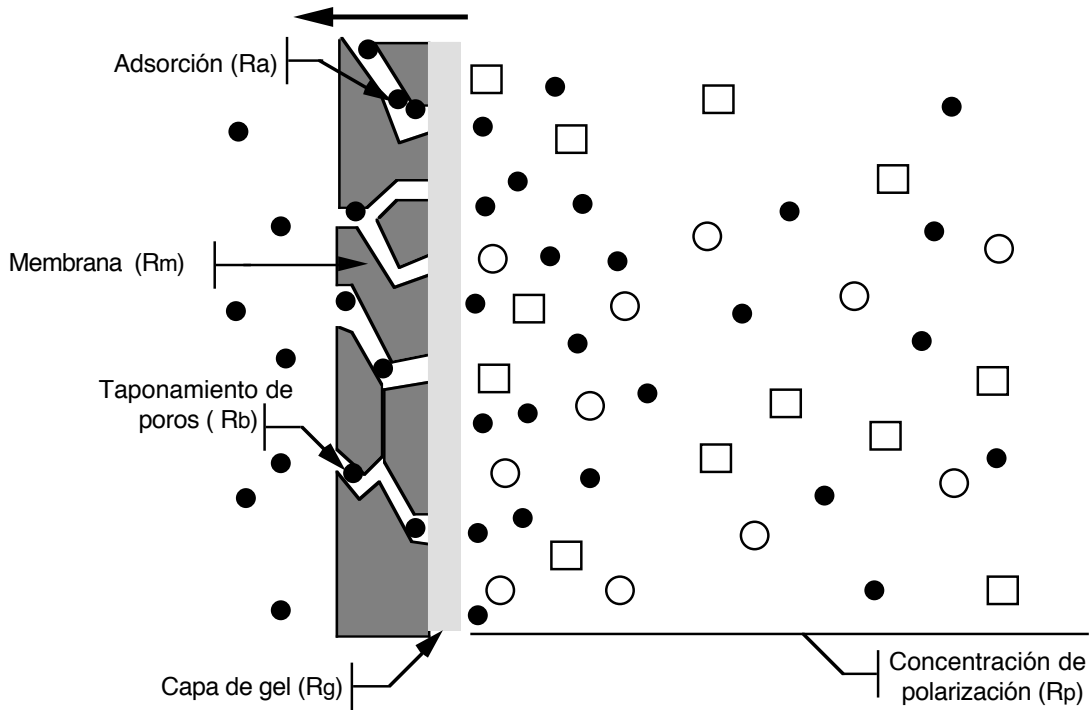


Figura 26. Representación esquemática de las diferentes resistencias que se oponen al flujo volumétrico en una membrana porosa.

La polarización de concentración es consecuencia del principio de filtración tangencial y de la retención de los solutos. El mecanismo de formación de la capa de polarización se muestra en la figura 28. Esto corresponde a un aumento de la concentración de soluto cerca de la membrana por el lado de la alimentación debido al efecto de la presión y de la velocidad de circulación del fluido. Esta sobreconcentración es a su vez responsable de una retrodifusión de solutos desde la capa límite hacia el seno de la solución filtrada.

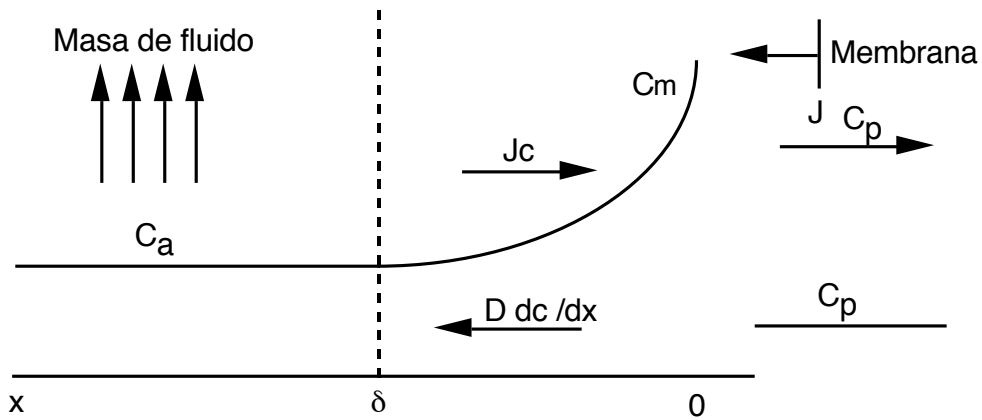


Figura 27. Formación de la capa de polarización y balance de materia en las interfases membrana/solución.

Al equilibrio se puede decir que el transporte convectivo de soluto es igual a la suma del flujo de permeato más el transporte retrodifundido:

$$Jc + D \frac{dc}{dx} = Jc_p$$

Las condiciones límites son:

$$x = 0 \Rightarrow c = c_m$$

$$x = \delta \Rightarrow c = c_a$$

La integración de la ecuación de transporte al equilibrio es:

$$\log(c_m - c_p)/(c_a - c_p) = J\delta/D \quad \text{ó} \quad (c_m - c_p)/(c_a - c_p) = \exp(J\delta/D)$$

Se puede de esta forma definir tres números importantes que caracterizan el comportamiento de la membrana en presencia de una capa de polarización:

$$k = D/\delta \Rightarrow \text{coeficiente de transferencia de masa}$$

$$R_{int} = 1 - c_p/c_m \Rightarrow \text{retención intrínseca de la membrana}$$

$$m = c_m/c_a \Rightarrow \text{módulo de polarización de la concentración}$$

Estos tres números se relacionan por la ecuación:

$$c_m/c_p = \exp(J/k) / [R_{int} + (1 - R_{int})\exp(J/k)]$$

Cuando el soluto es totalmente retenido por la membrana,  $R_{int} = 1$  y  $c_p = 0$ , lo que conduce a:

$$c_m/c_p = \exp(J/k)$$

ecuación en la cual se reencuentran los dos fenómenos básicos, la convección (J) y la difusión (k), que están en el origen de la formación de una capa de polarización. En la tabla 5 se muestra el efecto de estos parámetros en la polarización para diferentes procesos de filtración.



Tabla 5. Consecuencias de la capa de polarización sobre los procesos a membranas.

PROCESOS A MEMBRANAS	INFLUENCIA	ORIGEN
ósmosis inversa	moderada	k grande
nanofiltración	moderada a fuerte	k/J mediano
ultrafiltración	fuerte	k pequeño/ J grande
microfiltración	fuerte	k pequeño/ J grande
electrodialisis	fuerte	-
diálisis	baja	J pequeño
pervaporación	baja	k grande/ J pequeño
separación de gases	muy baja	k grande/ J pequeño

La influencia de la capa de polarización sobre la transferencia a través de la membrana se puede resumir de la siguiente manera:

- una retención intrínseca más baja que la retención aparente en el caso de los solutos de bajo peso molecular; esto debido a su acumulación en la interfase membrana/solución ( $c_m > c_a$ ),
- una retención más elevada en el caso de los solutos de alto peso molecular causada por la formación de una membrana dinámica que se superpone a la membrana real con un umbral de corte más bajo que el de la membrana real,
- en todos los casos un flujo volumétrico menor debida a la resistencia adicional a causa de la capa de polarización.

Las consecuencias no son las mismas para todos los procesos a membranas y dependen de los valores de k y de J, ver tabla 5.

## 6. ASPECTOS TECNICO-ECONOMICOS

Se han visto en este cuaderno cuatro técnicas de filtración de líquidos que operan bajo presión que son:

- la microfiltración (MF) basada en membranas macroporosas,
- la ultrafiltración (UF) basada en membranas mesoporosas,
- la nanofiltración (NF) basada en membranas microporosas,
- la ósmosis inversa (OI) basada en membranas densas.

Desde el punto de vista económico las ventas de membranas a nivel mundial, incluyendo todas las técnicas, representaron 2600 millones de US\$ en 1991. El crecimiento anual de esta cifra es del orden del 12 al 15%. Entre las cuatro técnicas mencionadas anteriormente, es la microfiltración la que representa las ventas más importantes en la filtración de líquidos. Siguen la ósmosis inversa y la ultrafiltración. La nanofiltración es una técnica más reciente, pero que presenta un crecimiento importante. Se puede mostrar la importancia de estas cuatro técnicas de filtración de líquidos entre las otras técnicas a membranas, con la figura 28.

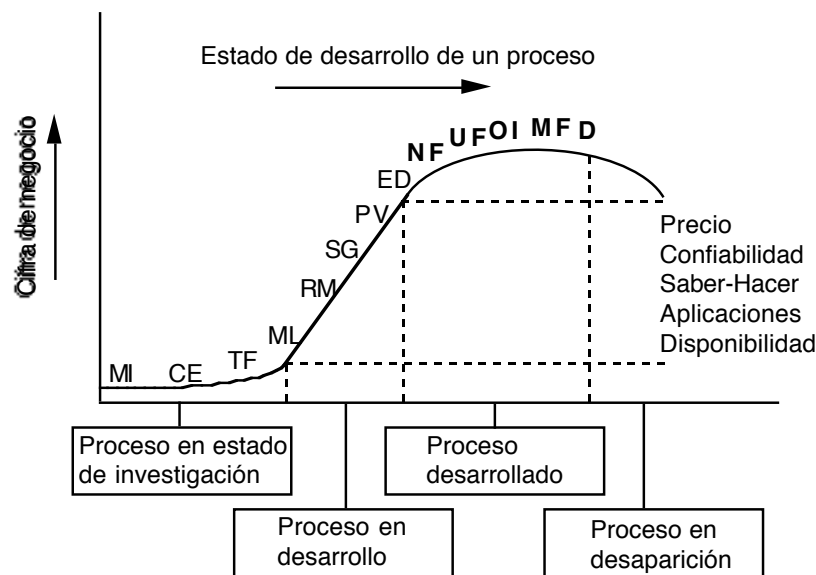


Figura 28. Estados de evolución técnico-económica de las tecnologías a membranas.

- |                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| MI = membranas inteligentes, | CE = conversión de energía, |
| TF = transporte facilitado,  | ML = membranas líquidas,    |
| RM = reactores a membranas,  | SG = separación de gases,   |
| PV = pervaporación,          | ED = electrodiálisis,       |
| NF = nanofiltración,         | UF = ultrafiltración,       |
| MF = microfiltración,        | OI = ósmosis inversa,       |
| D = diálisis.                |                             |

Se puede observar que los procesos de NF, UF, MF y OI, son procesos que están bien desarrollados a nivel industrial. Un gran número de módulos y de membranas se encuentran disponibles a nivel comercial y las instalaciones correspondientes son confiables.

Para un industrial la escogencia de un proceso a membranas se hace siguiendo criterios técnico-económicos. Teniendo en cuenta la gran cantidad de problemas que se pueden resolver con los procesos a membranas, es difícil aplicar las mismas reglas de escogencia a todos los casos de aplicación potencial. De todas maneras se pueden subrayar los diferentes aspectos que se deben considerar para evaluar el costo de inversión y de funcionamiento con el fin de calcular el costo de tratamiento por  $m^3$  de permeato producido ó de retentato recuperado. Una vez seleccionado el proceso a membranas, los diferentes elementos que intervienen en el cálculo de los costos se pueden evaluar a partir de un conocimiento de los parámetros siguientes:

- 1) - Especificaciones del proceso
  - flujo de alimentación de la instalación ( $m^3/h$ )
  - presión a través de la membrana (bar)
  - permeabilidad media de las membranas en funcionamiento ( $m^3/h.m^2$ )
  - Tasa de recuperación del fluido a tratar (%)
  - producción de permeato ( $m^3/h$ ) y factor de concentración a obtener (se calcula de los parámetros precedentes).
  - superficie de la membrana ( $m^2$ ) y número de módulos a utilizar.

- 2) - Costos de inversión
  - costo de las obras civiles necesarias para la instalación
  - costo de la instalación incluyendo a las membranas
  - costo de la instalación de pretratamiento, si es necesaria
  - tiempo de amortización de las instalaciones (año) a partir de los datos anteriores
  
- 3) - Costos de funcionamiento
  - consumo eléctrico calculado a partir de:
    - duración de funcionamiento (horas) por día y por año
    - rendimiento de las bombas
  - reemplazo de las membranas según:
    - tiempo de vida
    - número de horas de utilización
  - consumo de productos como:
    - productos químicos para la limpieza
    - cartuchos de prefiltración
  - mano de obra incluyendo:
    - manejo de la instalación
    - lavados periódicos
  - mantenimiento de la instalación:
    - se calcula a partir de un porcentaje del costo de inversión,
    - generalmente de algunos por cientos.

Esta lista no es exhaustiva pero permite dar una idea general de la manera como se puede encarar el aspecto técnico-económico para la instalación de un proceso a membranas.

## 7. CONCLUSION

En este cuaderno se presentan los aspectos esenciales sobre los procesos de filtración que utilizan membranas porosas ó densas. Estos principios básicos se pueden aplicar a las cuatro técnicas mencionadas: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y la ósmosis inversa. De todas formas, estas técnicas pueden presentar particularidades en función del área de aplicación. Las principales áreas de aplicación son:

- tratamiento de aguas y efluentes,
- líquidos agroalimentarios,
- farmacia y biotecnologías,
- química y petroquímica.

Para cada una de estas áreas de aplicación, la escogencia de las membranas y de las técnicas de filtración se hacen siguiendo criterios particulares basados en la naturaleza de los productos a tratar y en las costumbres del área de aplicación. Además de los conocimientos de los principios generales, expuestos anteriormente, es necesario poseer conocimientos del sector industrial dentro del cual se desea aplicar la tecnología de las membranas.

## BIBLIOGRAFIA

Baker, R. W. 2004. *Membrane technology and applications*. Jhon Wiley and Sons. UK

Brun, J. P., 1989. *Procedés de séparation par membranes: transport, techniques membranaires, applications*, Masson, Paris.

Grandison, A. S. and Lewis, M. J. 1996. *Separation processes in the food an biotechnology industries: Principles and Applications*. Woodhead Publishing Ltd. UK

Judd S., Jefferson B., *Membranes for industrial wastewater recovery and reuse*". Elsevier. 2003.

Mulder, M, 1991, *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Nunes, S. & Peinemann K. 2001. "*Membranes Technology in the Chemical Industry*". Wiley VCH.

Pabby, A. K. Rizvi, S.H., Sastre, A.M. 2008. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. CRC Press. Germany

Porter, M.C. 1990. *Handbook of industrial membrane technology*. Noyes Ed. USA.

Scott, K. 1998. *Handbook of Industrial Membranes*. Publicaciones Elsevier, UK.

Jørgen Wagner, B. 2001. *Membrane Filtration Handbook. Practical Tips and Hints*. Osmonics, Inc.. USA.

Zeman L., Zydney A. *Microfiltration and ultrafiltration: Principles and Applications*. Marcel Dekker, USA, 1996.

Texto: <b>CLASIFICACION de las MEMBRANAS</b>
Autor: Christian GUIZARD, IEM, Universidad de Montpellier, Francia
Referencia: Cuaderno FIRP S452B
Versión # 2 (1999)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



## *Derechos reservados*

### Condiciones de Reproducción

*Los cuadernos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.*

*Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor (firp@ula.ve)*

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402957  
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,  
e-mail: [firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve)  
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA  
[www.firp.ula.ve](http://www.firp.ula.ve)