



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## Síntesis y Optimización Experimental de Membranas de Acetato de Celulosa para Desalación por Osmosis Inversa.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :  
JUDITH ELVIRA AGUILERA LOPEZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. TESIS  
ADO. 1975  
FECHA 1975  
PROC. 14149



QUÍMICA

Jurado asignado originalmente según el tema

Presidente	Prof. Julio Terán Zavaleta.
Vocal	Prof. Enrique Villarreal Domínguez.
Secretario	Prof. Ricardo Vera Graziano.
1º Suplente	Prof. Guillermo Alcayde Lacorte.
2º Suplente	Prof. Fernando Iturbe Hermann.

Lugar donde se desarrolló el tema.

CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES,  
U N A M.

Sustentante

JUDITH ELVIRA AGUILERA LOPEZ.



Director de Tesis

Doctor RICARDO VERA GRAZIANO.



SINTESIS Y OPTIMIZACION EXPERIMENTAL  
DE MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA  
PARA DESALACION POR OSMOSIS INVERSA.

**Resúmen**

por

Judith Elvira Aguilera López.

En éste trabajo se sintetizaron membranas de acetato de celulosa para desalación por ósmosis inversa, que es un proceso sencillo, fácil de operar, con costos de operación bajos. Se hicieron diferentes formulaciones de la solución de diseño y se estudiaron las variables del proceso de fabricación. Optimizandose la solución de diseño y determinandose las variables críticas, haciendose un análisis óptico de las membranas para determinar defectos estructurales para la interpretación de los resultados.

En este estudio se demostró la importancia del contenido de acetilo en el acetato de celulosa, así como la importancia del perclorato de magnesio. Además de la importancia del estricto control de las variables de diseño, se encontró que el aparato de moldeo es el factor principal en la formación de las películas que puedan resistir las presiones tan altas a que se someten.

Con mucho cariño para mis padres.

Quiero hacer presente mi agradecimiento al Centro de Investigación de Materiales por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo.

Al Doctor Ricardo Vera Graziano por su muy valiosa ayuda y su eficaz dirección de ésta tesis.

## INDICE.

	Página.
RESUMEN .....	iii
DEDICATORIA.....	iv
RECONOCIMIENTO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	x
I. INTRODUCCION.....	1
II. ANTECEDENTES.....	4
A. Desalación en general.....	4
B. Desalación por Osmosis Inversa.....	10
C. Las Membranas.....	16
D. Equipos.....	31
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
A. Materiales.....	40
B. Procedimientos.....	40
1. Técnica para hacer membranas.....	40
a. Técnica para hacer membranas tubulares..	43
b. Técnica para hacer membranas planas.....	50
2. Técnica para medir propiedades de desalación.	50
3. Operación de la Planta.....	57
IV. RESULTADOS Y DISCUSION.....	59
A. Experimentos preliminares.....	59
B. Formulaciones.....	66
C. Interpretación de Resultados.....	69
D. Observación óptica de las Membranas.....	78

	Página.
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	87
VI. REFERENCIAS.....	91
VII. APENDICES.....	95
A. Presión Osmótica.....	95
B. El acetato de celulosa.....	101

## LISTA DE FIGURAS.

Figura No.	Página.
1. Osmosis y Osmosis Normal.....	12
2. Diagrama del proceso de Osmosis Inversa.....	13
3. Transferencia de agua en Membranas de Acetato de Celulosa.....	19
4. Interfase Membrana - Solución en Desalación .....	30
5. Arreglo de Plato y Bastidor.....	34
6. Arreglo Tubular de Osmosis Inversa.....	35
7. Modelo de Membrana en Espiral Parcialmente Enrollado.	37
8. Arreglo de Fibra Hueca para Osmosis Inversa.....	39
9. Pasos y Variables en la Fabricación de Membranas.....	44
10. Aparato de Moldeo de Membranas Tubulares.....	48
11. Fabricación de Membranas Tubulares.....	48
12. Aparato de Moldeo de Membranas Planas.....	51
13. Diagrama de Flujo de la Planta Piloto de Osmosis Inversa.	52
13. A Fotografía de la Planta Piloto.....	53
14. Celda de Desalación de Acero Inoxidable.....	54
14. A Celda de Desalación Conectada a la Planta.....	55
15. Región de la Solución de diseño Sistema Acetato de Celulosa - Formamida - Acetona.....	65
16. A) Membrana 1.1, seca y sin probar, mostrando el escurrimiento de la solución.	
B) Membrana 1.1, húmeda y probada, mostrando oclusiones acuosas( Amplificación 760 X ) .....	79

	Página.
17. A) Membrana 3.4, seca y sin probar, mostrando huecos (Amplificación 868.57 X ).....	
B) Membrana 3.4, húmeda y sin probar, mostrando huecos ( Amplificación 608 X ).....	80
18. A) Membrana 4.10, húmeda y sin probar, mostrando las marcas de onda (Amplificación 674 X )	
B) Membrana 4.10, seca y probada, mostrando las marcas de onda ( Amplificación 825.14 X ).....	82
C) Membrana 4.10, húmeda y probada, mostrando la presencia de regiones de mayor espesor debido a la abundancia de la solución (Amplificación 674 X ).....	83
19. A) Membrana 4.12, seca y sin probar, mostrando regiones no uniformes de la membrana (Amplificación 846.86X)	
B) Membrana 4.12, húmeda y probada, mostrando grietas formadas al presionar las regiones no uniformes (Amplificación 760 X ).....	85
20. Membrana 4.13, húmeda y probada, mostrando la ruptura de la membrana al ser sometida a presión una región doblada ( Amplificación 651.5 X ).....	86
21. Representaciones Moleculares de Celulosa, Acetato de Celulosa y Triacetato de Celulosa.....	104

## LISTA DE TABLAS.

Tabla No.	Página.
1. Caracterización de Materiales.....	41
2. Composición de la Solución de Diseño y Condiciones de Fabricación de Membranas de Alto Flux (Loeb - Sourirajan y Manjikian ).....	60
3. Formulaciones de la Solución de Diseño.....	66
4. Condiciones de Diseño y Propiedades de Membranas Tubulares.....	67
5. Condiciones de Diseño de las Membranas Planas..	68

## I. INTRODUCCION.

La desalación es una alternativa importante en la producción de agua potable, debido a la creciente demanda de ésta, y a las inagotables fuentes salinas.

La desalación se puede realizar por dos caminos, uno es por medio de la separación del agua de la solución salina, y el otro es por medio de la separación de la sal que contiene el agua para disminuir la salinidad. Dentro de los procesos que separan el agua de la solución se encuentra la destilación o evaporación, la cristalización o congelación, la ósmosis inversa. Los procesos que separan la sal de la solución son la electrodiálisis, la adsorción, el intercambio iónico, y los sistemas biológicos.

La ósmosis inversa es un proceso de separación por membranas que ha sido extensamente estudiado para la desalación de agua y que en general involucra la permeación del solvente de una solución salina. Este es un proceso relativamente nuevo con posibilidad de mayores mejoras, que combina simplicidad técnica con versatilidad: opera a temperatura ambiente, no se requiere cambio de fase, es barato y muy simple de operar, y principalmente el capital y los costos de operación son pequeños. Todo lo que este proceso requiere es una membrana delgada, semipermeable que permita el transporte de agua más fácilmente que el de sal, y la aplicación de presión hidráulica para ven

cer la presión osmótica normal.

La membrana es el factor clave del proceso de ósmosis inversa. Investigaciones previas han sido dirigidas hacia el mejoramiento de las características de selectividad y flujo de la membrana.

Las membranas de acetato de celulosa son importantes para la desalación por ósmosis inversa debido a su alto rechazo de sal y altos flujos en comparación con otros tipos de membranas.

El desarrollo de membranas en los años pasados, ha sido a lo largo de dos líneas: nuevos materiales y nuevos métodos de fabricación. La eficiencia de las membranas de acetato de celulosa; i.e., flujo de agua y vida media, ha sido ampliamente mejorada como resultado de estos estudios. Loch y otros investigadores<sup>1</sup>, han mostrado que el acetato de celulosa es el mejor material para la fabricación de membranas asimétricas. Una membrana asimétrica es una membrana que tiene una estructura laminada que influye sus propiedades de transporte.

En base a los estudios arriba mencionados se plantearon como objetivos de ésta tesis:

- la obtención de membranas de acetato de celulosa que presentaran características óptimas para desalación por ósmosis inversa.
- determinación de una formulación optimizada para la obtención de membranas.

Las características de desalación de las diferentes mem-

branas sintetizadas se obtuvieron en una planta piloto diseñada con ese objeto. Dicha información permitió la correlación entre las propiedades de las membranas y las formulaciones de diseño. Estudios adicionales mostraron el efecto de diferentes variables de proceso en la estructura de la membrana.

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación que se desarrolla en el Centro de Investigación de Materiales. La segunda parte de dicho proyecto consiste en el estudio de membranas como medio poroso. Dicho estudio permitirá una caracterización más completa de la microestructura de la membrana.

## II. ANTECEDENTES.

### A. Desalación en general.

La desalación es la separación de agua o sal de soluciones salinas. Esto se efectúa por diferentes procesos, dentro de los cuales podemos considerar como más importantes a la destilación o evaporación, la cristalización o congelación, la electrodiálisis, el intercambio iónico y la ósmosis inversa. Algunos de estos han sido conocidos desde hace mucho tiempo, tal como la destilación, y otros como la ósmosis inversa se conocen hace apenas algunos años. De tal manera que existen procesos usados comercialmente, a nivel de planta piloto y algunos en fase de laboratorio.

Aunque todos los procesos utilizan una interfase para la separación, la diferencia entre ellos precisamente es la naturaleza de dicha interfase. Esta es la frontera de una fase para procesos como el de destilación y congelación, ó una membrana como en ósmosis inversa.

La selección del proceso depende del grado de desalación y de la velocidad de conversión requeridos.

Las consideraciones principales de costo son : el capital invertido, la energía usada en el proceso, la operación y mantenimiento de la planta de conversión. Hay variaciones en la importancia de cada uno de los factores de costo, así como en los requerimientos del proceso de conversión como se describe a continuación.

La destilación es un proceso en el cual una porción del

2

líquido es evaporada y subsecuentemente condensada . En la destilación de agua salada, las sales disueltas permanecen detrás de los vapores de agua dulce. De este modo, el vapor puede ser enfriado. Este enfriamiento produce la condensación del vapor obteniéndose agua como producto. Este proceso es usado cuando las sales disueltas tienen una presión de vapor mucho menor que la del solvente a las condiciones de presión y temperatura. En el caso particular del agua de mar, se asume que las sales en solución son, al menos en el rango de presiones y temperaturas de operación, completamente no volátiles . El proceso, dependiendo de ciertas condiciones y arreglos<sup>3</sup> presenta diferentes tipos como : tubo vertical; flash con multipasos; multiefectos con multipasos; compresión de vapor; solar. De estos, la evaporación solar y flash con multipasos son los más importantes.

La evaporación solar es un proceso que hace uso del hecho de que el agua se evapora apreciablemente de una superficie libre, a una temperatura menor que su punto de ebullición<sup>2</sup> . Esto se efectúa en un evaporador solar que consiste de un plato horizontal negro cubierto con un techo transparente. Los rayos del sol pasan a través del vidrio superior sin pérdida de energía. La energía solar es absorbida por la superficie negra de la parte inferior del evaporador. La temperatura del agua en contacto con la parte calentada se incrementa, y el agua se evapora.

Debido a que el vidrio superior del evaporador no es ca-

lentado por los rayos del sol tanto como la superficie negra, la temperatura de la parte de arriba permanece más baja que la del vapor. Debido a esta diferencia en temperatura, el vapor de agua que entra en contacto con la parte superior condensa y cae dentro de un colector. Como parte del vapor es removido por condensación, la humedad relativa decrece, y la velocidad de evaporación tiende a incrementarse. Este proceso posee la ventaja de no tener costos de energía para la conversión, además de que su labor y mantenimiento son mínimos. Sin embargo las desventajas se hacen presentes, ya que la velocidad de conversión depende de la intensidad de los rayos solares, los cuales están en función de la zona geográfica, época del año, etc.

3

La destilación flash con multipasos hace uso del hecho de que el agua hierve a temperaturas progresivamente más bajas conforme se sujeta a presiones progresivamente más bajas. La instalación consiste de una serie de cámaras a presión donde se efectúa la condensación por etapas con presiones decrecientes. La vaporización parcial de agua provoca un abatimiento de la temperatura de la salmuera restante. La salmuera fluye dentro de la siguiente cámara donde la presión es aún más baja que en la anterior y mas agua flashea, y a su vez la temperatura se ve reducida nuevamente. La condensación ocurre cuando el vapor entra en contacto con el intercambiador de calor a través del cual fluye el agua salada antes de pasar al calentador de salmuera. De aquí que el calor que es cedido por la condensación del vapor a agua

a agua producto se transfiera al agua de mar, proporcionándole parte de la energía requerida para su evaporación.

Los procesos de cristalización o congelación son de desarrollo reciente, pero tanto los procesos como el diseño de las plantas, están basados en los principios y equipos de la tecnología de refrigeración.

Estos procesos se basan en el hecho de que cuando una solución salina es enfriada a su temperatura de congelación deposita cristales de agua pura. Se han desarrollado procesos de congelamiento directo e indirecto. En el primero el agua actúa como su propio refrigerante, es decir, que la evaporación del agua produce la temperatura apropiada para la formación de hielo, este es el caso de la congelación por vacío-compresión de vapor<sup>2</sup>. En el segundo, se emplea como refrigerante un líquido más volátil como por ejemplo el butano, este es el caso de la congelación por refrigeración secundaria<sup>3</sup>. También se encuentra dentro de estos procesos la formación de hidratos, el cual utiliza hidrocarburos de bajo peso molecular para la formación de la sustancia cristalina<sup>3</sup>.

Los procesos de congelación tienen las ventajas siguientes: poseen requerimientos mínimos de energía. Otra ventaja, es que tienen un mínimo de corrosión e incrustamiento debido a las bajas temperaturas, lo que también hace posible el uso de materiales de construcción de bajo costo, así como también, equipo de dise

ño convencional.

El proceso de intercambio iónico, es un proceso netamente químico, utiliza el principio de que las sales o el agua pueden sufrir una reacción química para formar una sustancia que puede ser fácilmente separada. Esto se lleva a cabo por el intercambio de cationes de la solución salina, por iones hidrógeno proporcionados por una resina sintética intercambiadora de iones que es reactiva pero insoluble. Esta resina toma los cationes y libera los iones hidrógeno, posteriormente la solución es pasada a través de otra resina diferente que toma los aniones y libera los iones oxhidrilo. Los iones hidrógeno y oxhidrilo se combinan para formar agua. Al saturarse estas resinas se desactivan. Se pueden regenerar pasándolas respectivamente por ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, los cuales regeneran los iones hidrógeno y oxhidrilo .

Este proceso funciona para salinidades de cientos de partes por millón; el consumo de resinas en relación a la cantidad de sal extraída es aproximadamente del 75%. Debido a esto el costo de regeneración de las resinas es muy alto, de aquí que en general, puede ser usado para obtener pequeñas cantidades de agua cuando otros procesos no se encuentran disponibles.

La electrodiálisis y la ósmosis inversa son procesos de separación que utilizan membranas que son permeables selectivamente

a los iones o al agua. En general, una membrana puede ser considerada como un separador selectivo ya que algunas sustancias pasan a través de ella relativamente libres bajo ciertas condiciones, pero sin embargo para algunas otras sustancias la membrana actúa como una barrera efectiva.

Para provocar la transferencia de componentes, debe existir una fuerza directriz de alguna clase. Esto es, una diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana en la electrodiálisis, y una presión hidrostática en ósmosis inversa.

En el proceso de electrodiálisis<sup>4</sup>, membranas de intercambio catiónico están alternadas con membranas de intercambio aniónico en una forma paralela para formar compartimientos delgados de solución. El juego completo de membranas está colocado entre dos electrodos, y todo el conjunto compone la celda electrolítica. La corriente eléctrica aplicada a la celda proporciona la fuerza directriz a los iones. La solución a ser tratada es circulada a través del compartimiento, y todos los iones positivos tienden a transferirse hacia el electrodo negativo y todos los iones negativos tienden a transferirse hacia el electrodo positivo. Así la membrana permeable al catión permite el paso de los iones positivos, y la membrana permeable al anión permite el paso de los iones negativos, obteniéndose agua producto entre las membranas.

Desde el punto de vista de investigación y desarrollo, la electrodiálisis es un proceso muy aventajado, sin embargo, debido a que el costo de la energía consumida en el proceso está en función de la concentración de minerales disueltos en el agua de alimentación, es la razón principal de que la electrodiálisis sea más conveniente para agua salobre\*. Si el costo de las membranas y equipo de proceso pueden ser reducidos, la electrodiálisis podría ser usada para la conversión del agua de mar económicamente, considerando también que la corriente eléctrica en la zona sea obtenible a un costo bajo.

#### B. Desalación por Osmosis Inversa.

El proceso de ósmosis inversa ha sido ampliamente estudiado. Este proceso está basado en el principio de ósmosis normal, en el cual una membrana limita de un lado con una solución salina y del otro con agua. La membrana permite el flujo de agua para diluir la solución, hasta que la actividad de la solución es igual a la del agua<sup>5</sup>, o sea hasta dilución infinita ( ver Figura No. 1 - a ). La fuerza directriz que causa el flujo es llamada presión osmótica. La magnitud de la presión osmótica depende directamente de la concentra-

---

\* El agua salobre, es agua con una concentración total de sólidos disueltos entre 1,000 y 10,000 ppm.

ción de la solución salina y de la temperatura, puesto que la presen  
cia de soluto decrece la actividad del agua y la temperatura la incre  
menta ( ver Apéndice A ).

La actividad de la solución puede igualarse a la del -  
agua por medio de presión. A dicha presión se le llama presión os-  
mótica para esa concentración de sal, es decir, se obtiene la pre-  
sión osmótica de equilibrio, y no se produce más transferencia neta  
de agua a través de la membrana, como se muestra en la Figura No.  
1 - b.

Por aplicación de presión en el lado de la solución sa-  
lina, el proceso de ósmosis puede ser invertido. Cuando la presión  
en el lado de la solución salina es mayor que la presión osmótica,  
la difusión de agua ocurre en dirección opuesta al flujo osmótico nor-  
mal. Este es el principio de ósmosis inversa, y se muestra en la  
Figura No. 1 - c. Este principio se emplea para desalación de agua.

El diagrama del proceso de ósmosis inversa es mostr  
ado en la Figura No. 2. El agua salada es primero bombeada a través  
de un filtro donde los sólidos suspendidos que podrían dañar la mem-  
brana son retenidos. La solución es entonces elevada a la presión de  
operación por una segunda bomba e introducida a la unidad de desala-  
ción. Una parte del agua es permeada por la membrana y recogida  
como producto en la parte inferior de la unidad. La salmuera es des-

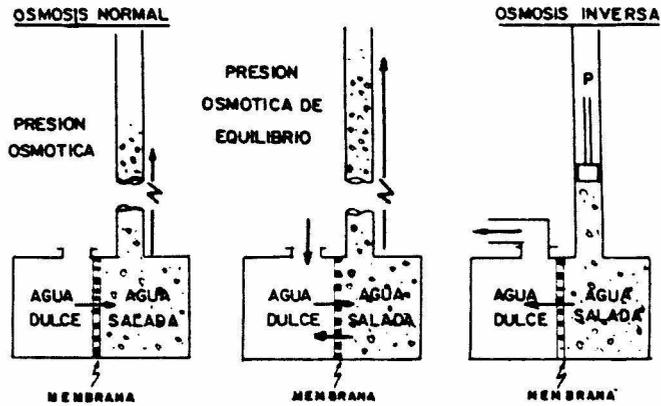


Figura No. 1 Osmosis y Osmosis Inversa.

(a) Osmosis Normal.

(b) Presión Osmótica de equilibrio.

(c) Osmosis Inversa.

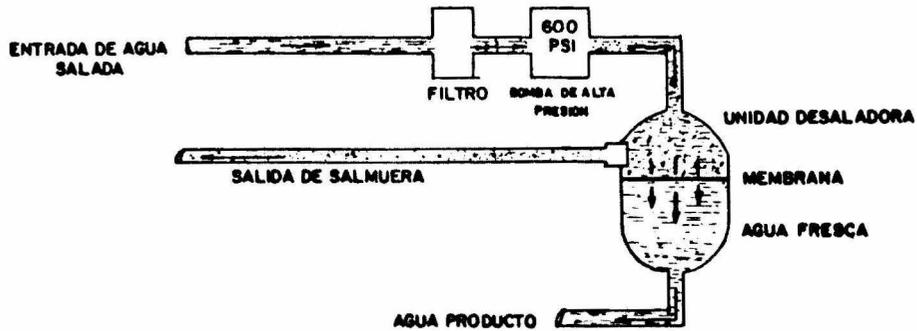


Figura No. 2 . Diagrama del Proceso de Osmosis Inversa.

cargada en la parte inferior de la misma. Algunas veces la salmuera es mezclada con la solución de alimentación y recirculada.

Se aprecia que el proceso de desalación por ósmosis inversa es muy sencillo ya que solo se requiere de aplicación de presión y de una membrana selectiva. De aquí que la eficiencia del proceso estriba en las características de ésta membrana, la cual tiene más afinidad por el solvente que por el soluto. Este paso de un componente y bloqueo de otros trae como consecuencia un incremento en la concentración de soluto en la interfase solución-membrana. Los gradientes de concentración son establecidos en las capas de solución adyacentes a esa interfase, y la velocidad de transporte difusional a través de estas capas algunas veces controla la velocidad total de transporte y algunas veces limita el grado de concentración que puede ser obtenido, ya que estas capas barrera provocan altas presiones osmóticas que reducen la fuerza directora total, que es la diferencia entre la presión aplicada y la presión osmótica :

$$(\Delta P - \Delta \pi) \quad (1)$$

En general, el flujo permeado y la concentración del agua producto son función de : las propiedades de la membrana, la presión de operación, las condiciones hidrodinámicas entre la solución y la membrana, y la concentración de la alimentación.

De aquí que en el problema de diseño de ósmosis in -

versa los parámetros son : las concentraciones de alimentación de agua y agua producto deseada, y la relación de recuperación de agua. En función de dichos parámetros se selecciona el tipo de membrana, el área de membrana, y el sistema de presión.

En general, la ósmosis inversa es un proceso mecánicamente simple, fácil de operar, adaptable a control automático. No requiere ni cambios de fase ni gradientes de temperatura por lo que el capital y los costos de operación son bajos.

Los procesos de membranas<sup>6</sup> son más benévolos que la destilación o evaporación, ya que permiten la separación de materiales sensibles al calor sin deterioro. Para plantas de tamaño pequeño o medio, los procesos de membranas son usualmente más baratos que la destilación o evaporación, no así para plantas de gran tamaño. La evaporación generalmente puede producir concentraciones de solutos más altas que los procesos de membranas, y la destilación es un proceso fraccional altamente selectivo. Los procesos de membranas permiten la separación de materiales sin cambio de fase, en contraste con la evaporación y cristalización, por tanto no requieren la consideración de energía representada por el calor latente de evaporación, o de cristalización respectivamente. Debido a que el costo de energía representa una parte considerable del costo total de operación para la mayoría de las separaciones, los procesos de membranas son muy -

atractivos desde el punto de vista económico. Sin embargo, para reducir los costos totales de operación, el flujo a través de las membranas debe ser lo suficientemente alto para que minimice el área, de tal manera que se obtenga un costo bajo de equipo.

### C. Las Membranas.

Se ha dicho que la membrana, en los procesos de separación por membranas, representa la interfase entre dos fluidos, y que sus características de semipermeabilidad permiten las separaciones.

Solamente dos tipos de membranas se encuentran en los equipos de ósmosis inversa comercial. El primero de estos es la membrana de acetato de celulosa asimétrica ó " callada " hecha en forma tubular o plana, generalmente de acuerdo al método de Loeb - Sourirajan o mejoras en su formulación <sup>7,8</sup>.

El otro tipo de membrana usada en equipos de ósmosis inversa comercial, es una membrana de una poliamida aromática o poliamida-hidracida, hecha solamente en forma de fibras finas huecas.

Sin embargo, el énfasis básico en el estudio del proceso de ósmosis inversa es la obtención de membranas, tal que amplias investigaciones con polímeros como: Acetato de celulosa buti-

rato<sup>10</sup>, etil celulosa<sup>11</sup>, triacetato de celulosa<sup>12</sup>, se han llevado a cabo.

De los muchos tipos de membranas estudiados, el acetato de celulosa aparece ser como el más prominente.

Las membranas de acetato de celulosa muestran una estructura asimétrica, ya que poseen una capa extremadamente delgada soportada por una subestructura relativamente gruesa ( 50 a 100  $\mu$ m) con poros de aproximadamente 0.3  $\mu$ m de diámetro. En relación al espesor de las membranas ( 0.0102 cm.) el 99.8 % de éste corresponde a la subcapa porosa ( 0.01018 cm. ) y solo un 0.20 % a la capa activa ( 0.000020 cm. ) o capa superficial selectiva la cual es el medio efectivo para la desalación. Los altos flujos de agua en ósmosis inversa dependen de la delgadez de la capa superior y la selectividad depende de la ausencia de poros en ésta delgada " capa activa ". El agua ( y sal ) pasa libremente a través de la subestructura soporte porosa.

El agua se cree que atraviesa la capa activa por un mecanismo de solución-difusión dirigido por presión, mientras que los iones hidratados de soluto son excluidos por su gran tamaño y baja solubilidad en el acetato de celulosa en forma más o menos eficiente. Se cree también que que la permeabilidad total de los iones y el agua es controlada por la cantidad de agua disuelta en la capa

activa del acetato de celulosa ( el acetato de celulosa absorbe 12 % en peso de agua a una humedad relativa de 100 % ). Ya que el acetato de celulosa es un polímero altamente organizado que posee grupos que pueden unirse al agua u otros solventes con enlaces de hidrógeno , como alcoholes y amoniaco. Las moléculas de agua pueden unirse por enlaces de hidrógeno a los grupos carboxilo del acetato de celulosa, como se muestra en la Figura No. 3, pero los iones y las sustancias sin enlaces de hidrógeno no pueden penetrar a la matriz orgánica. Las moléculas que penetran por enlaces de hidrógeno pueden moverse de una situación a otra del enlace y de éste modo ser transportadas a través del polímero si existe una fuerza directriz que cause la transferencia. Este tipo de transferencia requiere de la creación y rompimiento de los enlaces de hidrógeno entre el polímero y las moléculas en transferencia. Este proceso se efectúa con polímeros que tengan una combinación espacial correcta de grupos químicos en las moléculas que forman la capa activa superficial de la membrana.

Además, estos polímeros deben ser excelentes formadores de películas, ya que cualquier falla estructural por más pequeña que sea es mucho mayor que el diámetro de las moléculas del soluto.

Los altos flujos a través de tales materiales han sido obtenidos haciendo el espesor efectivo de la membrana mucho muy pe

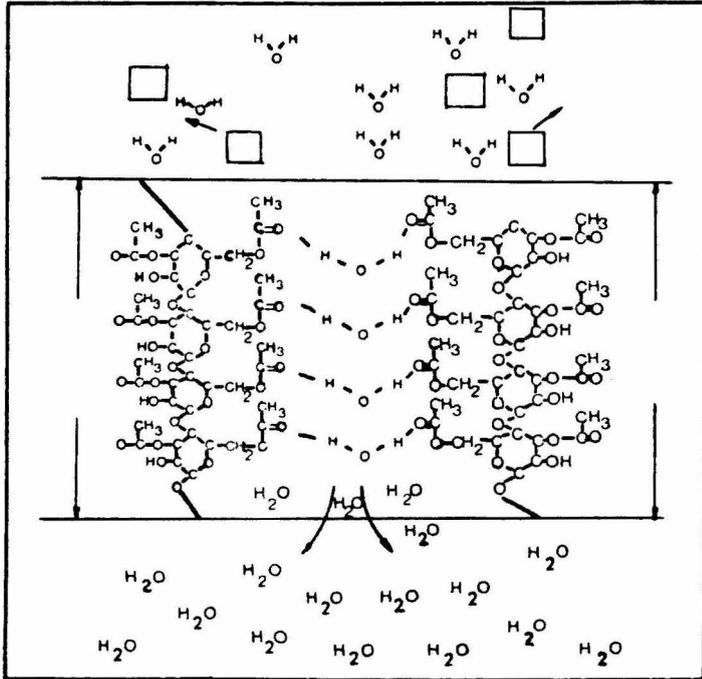


Figura No. 3 Transferencia de agua en Membranas de Acetato de Celulosa.

queño. En efecto, el proceso de ósmosis inversa no era suficientemente práctico hasta la década de los 50, cuando Loeb y Sourirajan transformaron las películas " densas " de plástico en membranas asimétricas, que fueron las responsables del gran desarrollo de ósmosis inversa en desalación.

Loeb y Sourirajan<sup>1</sup>, desarrollaron un procedimiento especial, que produjo dos cambios en la estructura de la membrana. Ellos, primero, esponjaron o dilataron la membrana al añadir a su solución de diseño un compuesto hidrofílico, originalmente perclorato de magnesio y actualmente formamida. Este agente, durante el diseño de la membrana, es lixiviado de la estructura de la misma induciendo un intercambio de éste con moléculas de plastificante, - creando una microestructura esponjosa. El segundo cambio fué la producción del " callo ", de aproximadamente  $0.25\mu$  de espesor, sobre la capa esponjosa o subestructura porosa. Esto se obtuvo por medio de la evaporación controlada del solvente. Con todo esto se lograron aumentar las velocidades de transferencia en uno o dos órdenes de magnitud, sin sacrificar sus propiedades de rechazo. El aspecto más importante de su procedimiento parece ser la adición del perclorato de magnesio o " sal de membrana ", a la solución de diseño, sin descuidar otras variables como son: la temperatura de diseño, el período de evaporación del solvente, las temperaturas de

gelado y templado. De aquí que, su procedimiento de preparación o modificaciones inherentes ( Método de Manjikian ) sean actualmente usados y considerados como típicos a seguir.

Las membranas no rechazan todas las sales uniformemente. Las membranas de acetato de celulosa rechazan preferentemente sales y iones de valencias elevadas, es decir, tienen una selectividad por este tipo de sales. Para las cuales se cumple el siguiente orden :



y para los iones :



El orden de permeado es exactamnte al contrario, por consiguiente, los cloruros tienen una facilidad de permeado mayor que el sulfato, debido a que el radio del ion cloruro hidratado es menor que el del ion sulfato.

Sin embargo, el efecto del anión en el permeado del soluto guarda el orden siguiente:



ya que los más pequeños son menos rechazados, o bien son más fácil

mente permeados, por ejemplo, el flúor.

El rechazo salino ( R S ) expresado en por ciento se define como :

$$R S = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

donde:  $C_i$  es la concentración de sal en la alimentación,  $C_f$  es la concentración de sal en la efluente. Si la sal en la alimentación se cambia, R S puede tener un valor diferente.

El factor de rechazo salino ( F R S ), se define como la relación entre las concentraciones de alimentación y efluente, según:

$$F R S = \frac{1}{( 1 - RS \% / 100 )} \quad (3)$$

El flux o velocidad de transmisión de agua producto a través de la membrana es generalmente dado como el flujo por unidad de tiempo por unidad de área de la membrana :  $ml/cm^2$  / hora, y varía con la fuerza directriz o presión diferencial arriba de la presión osmótica, de aquí que se incremente conforme se aumenta la presión. Por medio del flux se expresa tanto la permeabilidad del agua, como la constante de membrana. La permeabilidad se define como:

$$P = \frac{( V ) ( e )}{( A ) ( P_h - P_0 )} \quad (4)$$

donde:  $V$ , es la velocidad de permeación expresada en moles de agua por segundo;  $e$ , es el espesor de la membrana expresado en centímetros;  $A$ , es el área de transferencia expresada en centímetros cuadrados;  $P_h$ , es la presión hidráulica, y  $P_0$  es la presión osmótica, expresada en dinas/  $\text{cm}^2$ .

La constante de membrana es definida como : el flux por unidad de presión directriz ( $\Delta P - \Delta \pi$ ) a través de la membrana. De aquí que ,  $\Delta P$  y  $\Delta \pi$  representan las diferencias de presión hidráulica y osmótica entre la alimentación y la efluente. Se expresa como :  $\text{ml/ hr. cm}^2 \cdot \text{atm}$ .

Para membranas donde el flux decrece con el incremento de tiempo, la compactación de la membrana se define como la pendiente del logaritmo de la constante de membrana contra logaritmo de tiempo de operación, y se conoce como parámetro de declinación de flujo :

$$\log. J = \log. J_1 - m \log. t \quad ( 5 )$$

donde:  $J$ , es el flux al tiempo  $t$ ;  $m$ , es el parámetro de declinación de flujo;  $J_1$ , es el flujo calculado al tiempo de una hora.

En general, el flujo de agua y el factor de rechazo se describen como :

$$W_p = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad ( 6 )$$

$$W_s = B ( C_B - C_p ) \quad (7)$$

donde:  $W_p$  , es el flujo del agua producto;  $W_s$ , es la velocidad de permeación de sal; A, es la constante de membrana; B, es la constante de permeación de sal;  $\Delta P$  , es la presión efectiva del equipo;  $\Delta \pi$ , es la presión osmótica neta;  $C_p$  , es la concentración de la corriente de agua producto;  $C_B$  , es la concentración de la corriente de salmuera.

A y B, son generalmente funciones complicadas de la presión, A, usualmente decrece con un incremento de presión considerando que B se incrementa ligeramente con la presión. El efecto combinado del incremento de presión, es un incremento del flujo de agua producto y por tanto una reducción en la concentración de sal. Esto conduce a un incremento en el factor de rechazo salino. Esto puede verse de las ecuaciones (6) y (7), puesto que si  $C_p$  es pequeño, la permeación de sal  $W_s$  es ampliamente dependiente de la concentración de la salmuera. Como resultado, para una membrana dada, una alimentación de agua altamente salina requerirá una relación de recuperación más baja, que una alimentación de concentración baja para producir igual cantidad de agua producto<sup>16</sup>.

La vida de la membrana puede definirse como : (a) en términos de la producción total de agua por unidad de área de membrana, (b) según el número de horas de vida útil antes que la salini

dad del agua producto alcance un límite máximo de sal; i.e., 500 ppm. para agua potable.

Se ha encontrado que la vida de las membranas, de acuerdo a las pruebas que se han hecho de laboratorio y planta piloto, oscila entre 6 meses y 3 años, y depende de la selección de las condiciones de operación para evitar su compactación y la falla estructural, y también del sistema de pretratamiento de agua para evitar el deterioro y la contaminación de la membrana.

La compactación se presenta en la subcapa porosa adyacente al callo, y resulta de las presiones que se aplican; i.e., 55 kg/cm<sup>2</sup> o más, con la consecuente reducción del flujo de agua. Sin embargo, el efecto más severo es el bajo rechazo de sal. La compactación se incrementa conforme se aumenta la presión, pero es insignificante a presiones menores de 40 kg/cm<sup>2</sup>. Este problema es una de las principales desventajas que presentan las membranas de acetato de celulosa pues limita su uso a presiones bajas. Para extender su aplicación, el proceso de ósmosis inversa necesita membranas de sistemas poliméricos que no presenten compactación a altas presiones.

La falla estructural puede resultar del material soporte poroso y del hecho de que las membranas deben resistir presiones muy altas del agua salina. Para esto se debe hacer una selección

ción adecuada del material soporte y su porosidad para que no se rompa la membrana al aplicar presión.

La membrana en sí puede presentar defectos estructurales. Estos, se refieren a la heterogeneidad en su estructura. Para el proceso de ósmosis inversa cualquier imperfección de este tipo rompe la integridad de la capa activa o callo, lo cual trae como consecuencia graves deficiencias ya que el producto no muestra cambios significativos en su contenido de sal con respecto a la alimentación.

Las marcas de onda, es un tipo de defecto de la capa activa, como resultado del gelado irregular de la membrana en su proceso de formación; i.e., conforme ésta entra al baño de agua de gelado. Normalmente, el agua del baño avanza sobre la membrana de una manera continua. Sí, no obstante, momentáneamente se presentan pausas en su avance, una marca de onda se forma a lo largo de la línea de avance del agua. Cuando son observadas al microscópio, aparecen como líneas a través de la membrana. En el microscópio electrónico<sup>14</sup>, aparecen como ligeras protuberancias. En la parte superior de la protuberancia la capa activa se encorva agudamente, dando la posibilidad de rompimiento bajo la aplicación de presión o durante la formación de la naciente capa activa conforme la marca de onda se forma.

Los huecos, es otro tipo de defectos encontrados en membranas. Los huecos están relacionados al sustrato en donde se forma la membrana. Estos se encuentran muy ocasionalmente cuando el sustrato es liso como el vidrio o aluminio. No así, cuando la membrana es formada sobre superficies plásticas o sobre ciertos papeles. Este tipo de huecos se debe principalmente a la falta de cubrimiento del sustrato por la solución, probablemente debido a irregularidades en la superficie del sustrato, o bien al poco recubrimiento obtenido en éste por la solución debido a tensiones superficiales. El diámetro de éstos huecos<sup>14</sup>, va desde 20 a más de 150  $\mu$ m. Por tanto estos huecos suelen extenderse hasta el callo.

Otra razón de formación de huecos, se debe a la disolución incompleta del acetato de celulosa en la solución de diseño, o a la falta de homogenización de dicha solución. Son menos frecuentes que los anteriores, pero más perjudiciales debido a que se sitúan muy cerca de la capa activa de la membrana, con problemas de ruptura bajo presión. La forma de estos huecos es cónica, y su diámetro se encuentra entre 20 y 80  $\mu$ m, independientemente de su punto de origen, aunque el hueco generalmente crece desde el callo hasta cerca de la parte inferior de la membrana.

La membrana puede deteriorarse por ataque biológico, o por hidrólisis del acetato de celulosa. La hidrólisis que presentan

las membranas de acetato de celulosa puede ser alcalina o ácida, y se presenta en los grupos acetilo de la capa activa de la membrana, de aquí la relación directa entre la pérdida de la capacidad de rechazo de sal con la pérdida del contenido de acetilo en la superficie de la membrana. Se recomienda mantener control del pH de alimentación para evitar este problema. El rango de pH oscila entre 4 y 6, aunque un pH de 8 es el límite superior.

Varios tipos de contaminación de la membrana han sido identificados en ósmosis inversa<sup>15</sup>. Un tipo consiste de aquellos compuestos escasamente solubles, como el sulfato y carbonato de calcio que alcanzan su límite de solubilidad en la solución de alimentación o en las capas barrera. Estos dos compuestos se han encontrado sobre la superficie de la membrana y muy adheridos. La reducción del pH de la alimentación, reduce la concentración de carbonato, y la adición de inhibidores de precipitación para el sulfato, previenen este problema.

Otro tipo de contaminación es por la presencia de hierro y magnesio en las aguas de alimentación. Estos iones son solubles en estado divalente, pero al ser expuestos al aire se oxidan formando compuestos insolubles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$ , que se adhieren a la superficie de la membrana. Su separación de la membrana se efectúa mecánicamente, y su formación se puede prevenir añadiendo un agente reductor que

mantenga los iones en un estado de oxidación más bajo.

Cuando materia coloidal está presente en la alimentación, se requiere de filtración rigurosa para removerla, o bien, su coagulación y sedimentación para efectuar la remoción completa.

La concentración por polarización<sup>16</sup> en sistemas de desalación por ósmosis inversa afecta los dos más importantes objetivos de la desalación, particularmente la cantidad y calidad del agua producto.

El agua transportada a la interfase lleva sal, el agua pasa y la sal es rechazada en un alto porcentaje, conforme la sal es rechazada por la membrana, la concentración de sal en la interfase se incrementa en comparación con el resto de salmuera, formandose una capa adyacente en la superficie de la membrana con una elevada concentración de sal . Esta sal forma una barrera, la cual es llamada concentración por polarización ( ver Figura No. 4 ).

En equilibrio el gradiente de concentración de sal establecido provoca la difusión de sal de la interfase tan rápido como la sal llega a ésta. El resultado es que la membrana tiene que desalar una salmuera que tiene una concentración de sal mayor que la de la salmuera de alimentación. Este incremento de concentración de sal o concentración por polarización produce varios defectos perjudiciales al proceso de desalación, y es provocado por la selectividad de

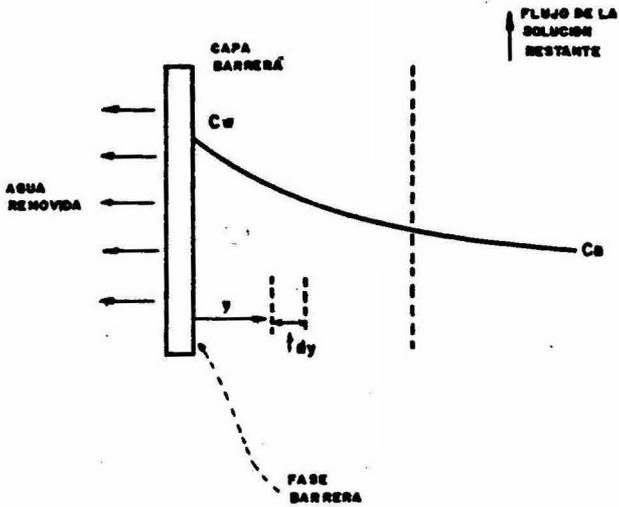


Figura No. 4 Interfase Membrana - Solución en Desalación.

la membrana. El primero, es que la presión osmótica que debe ser vencida corresponde a la concentración de sal en la interfase de la membrana, la cual se ve incrementada en comparación con la del resto de la solución. En adición, la concentración por polarización tiene un efecto perjudicial en la concentración del agua producto de una membrana que tiene un rechazo de sal incompleto, ya que la salinidad del producto generalmente se incrementará conforme la concentración de sal en el lado de la salmuera se incremente. Además la vida útil de la membrana es más corta con la exposición de ella a salinidades incrementadas. Finalmente, la mayoría de las aguas salinas tienen sales en un nivel de concentración de un factor de dos de su límite de solubilidad, por lo que la concentración por polarización causa la precipitación de éstas especies en la superficie de la membrana. Para evitar este problema es necesaria la agitación en la interfase membrana - solución, para que la sal rechazada por la membrana se reincorpore al resto de la solución.

#### D. Equipos.

El diagrama de flujo del proceso de ósmosis inversa es mostrado en la Figura No. 2, donde se puede observar que las partes esenciales de la planta son: el filtro, la bomba de alta presión, y la unidad de desalación.

En general, los filtros, bombas y tuberías son artícu

los convencionales usados en las industrias de procesos químicos. Sin embargo, la selección de los materiales, involucra problemas de corrosión, altas presiones, e incrustación<sup>17</sup>.

La bomba de alta presión se considera una de las piezas menos seguras de la planta debido a la función que desempeña. En unidades pequeñas la selección es difícil ya que las bombas para estas capacidades no existen normalmente en tamaños pequeños, sin embargo se han usado bombas de multistación y centrífugas de multipasos. Aún en el caso de plantas grandes se pueden utilizar bombas centrífugas de alta capacidad con multipasos arregladas en paralelo.

Respecto a la unidad desaladora, un gran número de configuraciones han sido ideadas para soportar la membrana y dirigir las corrientes de flujo en el equipo de ósmosis inversa, como superficies planas o bien tubulares, en forma de espiral, o bien un diseño de fibra hueca. Todas están basadas en el mismo principio de que la membrana flexible, de no más de 0.01016 a 0.01524 cm. de espesor, deberá tener un soporte firme para resistir la alta caída de presión a través de ella.

En el arreglo de estructura de plato y bastidor<sup>2</sup>, platos delgados con soporte de plástico son cubiertos en ambos lados con un soporte poroso y una membrana, ésta va pegada en las orillas y en el centro. El centro de cada disco tiene un hoyo y sostenes que proporcio

nan un sello entre los discos, además de un canal de flujo. La estructura es colocada en un cilindro como soporte de presión. La solución es alimentada al cilindro y fluye a través de los platos. El permeado fluye hacia el interior del tubo central por medio de las ranuras de los discos soporte después de permear la membrana. Figura No. 5.

En el arreglo tubular<sup>2</sup>, las membranas en forma de tubos están insertadas dentro de una cubierta. Las cubiertas tubulares tienen pared porosa, y sirven como soporte a las membranas. El solvente permea la membrana y pasa a través de las paredes porosas de la cubierta. En una variación de la unidad llamada "permeador tubular de celda delgada", un cilindro de plástico sólido se inserta dentro de cada tubo a corta distancia de la membrana. La solución fluye a través de los pequeños espacios entre el diámetro externo del cilindro sólido y el diámetro interno del tubo forrado con la membrana. Las altas velocidades de alimentación a través de los espacios provocan el arrastre de la solución de la superficie de la membrana, lo cual ayuda a minimizar las capas barrera y evitar la concentración por polarización. La Figura No. 6, nos muestra el arreglo tubular.

Puede tenerse un arreglo de varios tubos cada uno con su membrana, colocados en paralelo. El permeado de cada uno de ellos es colectado en una coraza general.

El tipo de unidad tubular es también hecho con tubos en

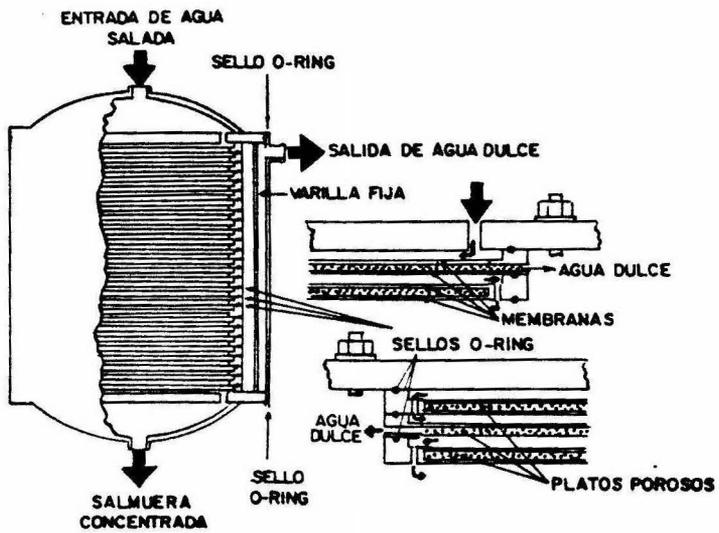


Figura No. 5 Arreglo de Plato y Bastidor.

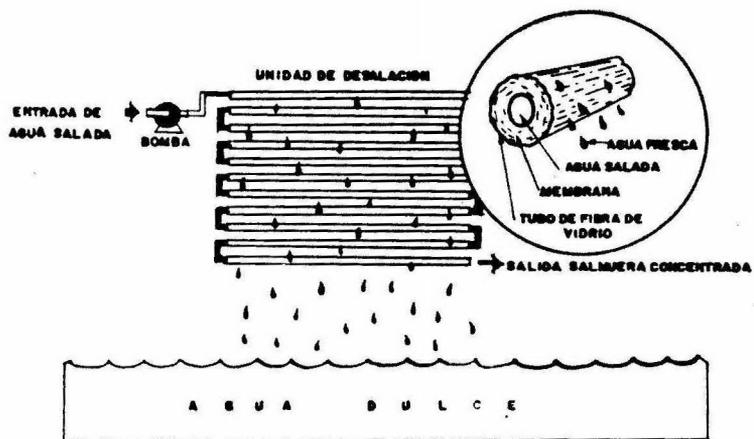


Figura No. 6 Arreglo Tubular de Osmosis Inversa.

forma de hélices. En éstas unidades, cada segmento de tubo helicoidal es colocado en una coraza de plástico ligero que colecta el permeado. Este tipo de tubo es arreglado en serie o paralelo.

El módulo en espiral<sup>2</sup> se hace con membranas planas, las cuales se intercalan con un material soporte poroso y se sellan los bordes de éste con la membrana. De esta forma se enrolla la membrana, el soporte poroso y una malla como espaciador del lado de la alimentación, alrededor de un tubo central. Estos espirales de membrana se colocan dentro de una cubierta o envoltura cilíndrica capaz de resistir presiones altas. La solución se alimenta a través de la cubierta tal que fluya por la malla y a lo largo de la superficie de membrana. Parte del agua permea la membrana y fluye a través del soporte poroso hacia el tubo central, por medio del cual se colecta el producto. La Figura No. 7, nos muestra este arreglo.

En las unidades de ósmosis inversa de fibras huecas<sup>2</sup>, las membranas son tan finas como un cabello humano con paredes de más o menos 25 micrones. Estos delgados cilindros no necesitan estructura soporte para resistir las presiones altas sin aplastarse. Por ésta razón y porque se pueden hilar las fibras, es posible obtener grandes áreas de superficie de membrana a bajo costo, siendo ésta la ventaja principal de las fibras huecas.

El paquete de fibras huecas largas se arregla en forma

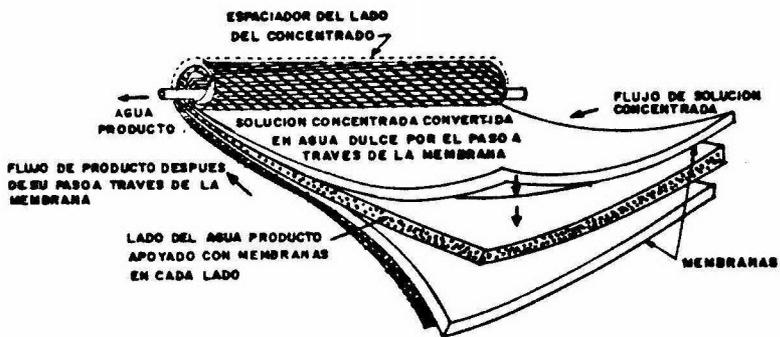


Figura No. 7 Modulo de Membrana en Espiral Parcialmente Enrollado.

de U, y las puntas del mazo se reúnen en una terminal de plástico . La alimentación se introduce a través de un tubo poroso situado en un extremo del cilindro. El agua pasa a través de las fibras y se dirige hacia la terminal de plástico donde se recolecta como producto. La salmuera sale del cilindro por el otro extremo. La Figura No. 8, es una ilustración de este tipo de módulo.

Las configuraciones de mayor importancia son: el módulo tubular, el espiral y las fibras huecas. Cada una posee ciertas ventajas operacionales con respecto al costo inicial del módulo, costo de reemplazamiento de la membrana, e hidráulica del módulo. Por ejemplo, en las configuraciones de módulo espiral y fibras huecas, se obtienen altas densidades de relleno en términos de área de membrana efectiva por unidad de presión, con la subsecuente habilidad para el uso de tubos de acero ordinario a un nivel de presión muy bajo. Por otro lado el módulo tubular presenta la ventaja de un costo bajo en el reemplazamiento de la membrana, así como una limpieza fácil, aunque el costo inicial del módulo se incrementa debido a que el tubo soporte debe resistir presiones muy altas.

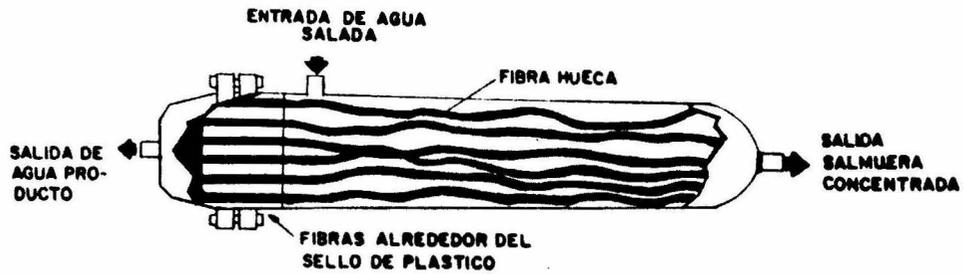


Figura No. 8 Arreglo de Fibra Hueca para Osmosis Inversa.

### III. PARTE EXPERIMENTAL.

#### A. Materiales.

El polímero utilizado fué Acetato de Celulosa: Acetato de Celulosa Inglés " Hércules " ( Hércules Powder Company, London), Acetato de Celulosa Mexicano " Celanese " ( Celanese Mexicana, S.A., México ), Acetato de Celulosa Eastman " E - 394 - 30 " ( Eastman Chemicals, Tennessee ).

El disolvente utilizado fué Acetona :  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  , ( Productos Químicos Monterrey S.A. , México ). El agente esponjante fué formamida :  $\text{HCONH}_2$  ( Productos Químicos Merck de México S.A., México ). La sal de membrana fué Perclorato de Magnesio :  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( Productos Químicos Merck de México S.A. México ). Las características de cada uno de los materiales se muestran en la Tabla No. 1.

#### B. Procedimientos.

##### 1. Técnica para hacer membranas.

El método general de preparación de membranas se inicia con la preparación de la solución de diseño, que es una mezcla del material polimérico, el disolvente, el agente esponjante y / o sal soluble, etc.

La solución de diseño se extiende sobre un sustrato adecuado para formar una película y los disolventes, no solventes, sales,

Tabla No. 1.

CARACTERIZACION DE MATERIALES.

Acetato de Celulosa.

	Hércules.	Celanese.	Eastman.
Contenido de Acetilo.	55.8% 54.5%	54.71%	39.1%
Viscosidad (poises ).	51.0 46.0	89.0	83.0 144.0
Humedad.	0.4 0.5	3.44	
Forma.	polvo.	polvo.	polvo.

Acetona.

Fórmula.	$(\text{CH}_3)_2 \text{CO}$
Peso Molecular	58.01
Densidad a 25°C	0.7857 g/ml.
Límite de ebullición 1 ml a 95 ml .	0.50 °C
95 ml. a resequedad.	0.5 °C
Res. de Evaporación	0.001 %
Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	0.05 %
Acidez ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	0.002 %
Alcalinidad (como $\text{NH}_3$ )	0.001 %
Aldehido ( $\text{HCHO}$ )	0.002 %

Tabla No. 1 cont.

Formamida.

Sustancia nociva sobre todo en la ingestión y en contacto con la piel.

Líquido incoloro, inodoro y algo viscoso, miscible en agua.

Fórmula	(HCNH <sub>2</sub> )
Peso molecular.	45.04
Densidad	1 lt = 1.13 kg.
Contenido ( GC )	99.3 % mín.
Cloro ( Cl )	0.0001 % máx.
Materiales pesados (como Pb)	0.0001 % máx.
Hierro ( Fe )	0.0001 % máx.
Agua ( H <sub>2</sub> O )	0.5 % máx.
Cenizas Sulfatadas.	0.005 % máx.

Perclorato de Magnesio.

Fórmula ( Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> . x H<sub>2</sub>O )

Peso Molecular. 138.557

Conocida también como anhídrona en forma de cristales.

Sustancia para secar.

etc, se eliminan de ésta en los diferentes pasos de fabricación de la membrana.

Los pasos de fabricación son : ( a ) secado, que consiste en un corto período de exposición al aire para producir cierta evaporación del disolvente, y que se efectúa inmediatamente después de la formación en sí de la película sobre el sustrato; ( b ) gelado o gelación de la membrana, en éste paso se efectúa el intercambio de moléculas del agente esponjante y/o sales solubles por moléculas de agua al introducir la membrana en un baño de agua helada ( el agua es un plastificante excelente para el acetato de celulosa ); ( c ) el templado, es el último paso, por el cual se controla el tamaño de poro al introducir la membrana en un baño de agua caliente.

Los pasos anteriores siempre deben efectuarse en ese orden, no obstante pueden variarse ligeramente las condiciones de cada uno de ellos, de acuerdo a las condiciones existentes. La Figura No. 9, nos muestra los diferentes pasos de fabricación de membranas y las variables en cada uno de ellos.

La técnica seguida para la fabricación de membranas fué de acuerdo al método de Loeb-Sourirajan<sup>3</sup>.

a. Técnica para hacer membranas tubulares.

La técnica para hacer membranas tubulares es por medio de la extrusión de la solución de diseño en un tubo de vidrio por medio

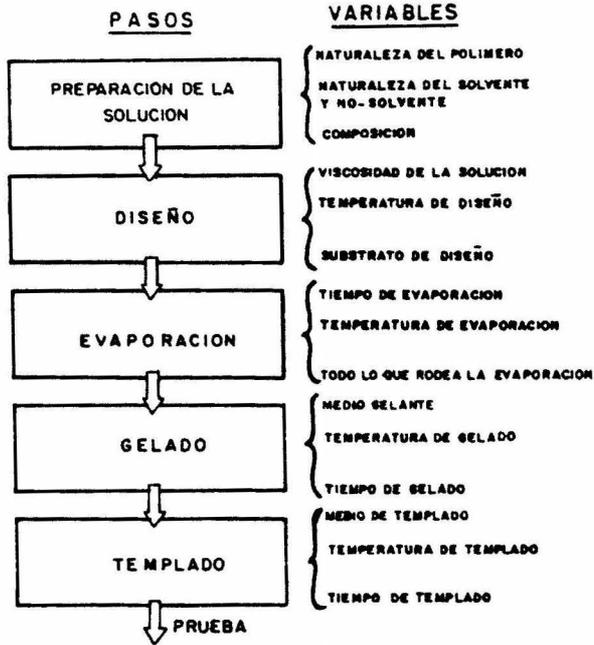


Figura No. 9 Pasos y Variables en la Fabricación de Membranas.

de una bala de teflón.

El equipo usado en éste trabajo se describe en detalle en la referencia No. 20. El tubo formador de membranas debe estar perfectamente alineado, así como la bala. La alineación del tubo formador de membrana se efectúa automáticamente, por medio de dos guías de aluminio, una fija a la pared y la otra móvil en la que se coloca el tubo, ésta última lleva unida una cadena que engrana simultáneamente en dos juegos de engranes, los cuales están unidos al motor para darle un movimiento continuo al riel, ya que para que se efectúe la extrusión se deberá mover ya sea el tubo formador de membrana o bien la bala. Ver figura No. 10. En nuestro caso el movimiento era del tubo formador de membrana, en forma descendente, ya que la bala permanecía fija teniendo la función de repartir la solución de manera uniforme sobre las paredes del tubo. Para que esto se efectuara de una manera verdaderamente uniforme, se tuvieron que hacer las siguientes modificaciones : La bala inicialmente usada era de latón y su peso era demasiado, tal que no presentaba flexibilidad en el acomodo de la solución, además, dicha bala estaba unida a una varilla fija que debía centrarse perfectamente. Este centrado era muy irregular ya que cualquier movimiento de la varilla o bien de la bala traía como consecuencia un desajuste del aparato con la subsecuente irregularidad en el espesor de la membrana. La bala utilizada fué de teflón y la alineación se efectúa

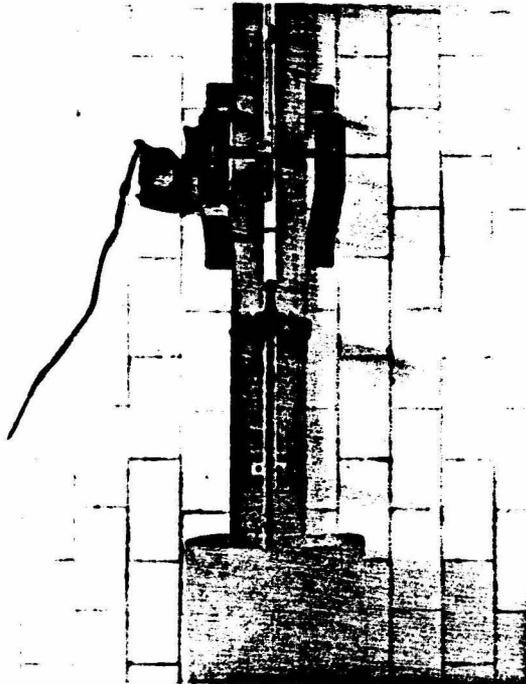


Figura No. 10 Aparato de Moldeo de Membranas Tubulares.

por medio de un cordón y una pequeña varilla de metal, la cual le proporciona a la bala el peso necesario para que no sea arrastrada por la solución, ambos se encuentran unidos.

El cordón va unido a un mecanismo de centrado en la parte superior del aparato de moldeo. El mecanismo de centrado consta de una placa incrustada en la pared, la cual posee una hendidura horizontal, a través de ésta un tornillo con su tuerca sosteniendo el cable puede ocupar diferentes posiciones, centrando la bala con respecto al tubo. Lo más importante de esto, es la obtención de espesores uniformes en las membranas, lo cual es función de la separación entre la pared del tubo y la bala.

Este sistema de alineación, permite el uso de tubos de diferentes diámetros, ya que al tener un diámetro mayor, la distancia entre rieles ( fijo y móvil ) aumenta, y la bala tocaría la pared trasera del tubo, requiriéndose un nuevo centrado, lo que se obtiene tan fácilmente como colocando el tornillo en otra posición.

La técnica utilizada se describe a continuación: alineado el sistema, se efectúa la alimentación de la solución de diseño, contenida en el kitazato, por medio de presión máxima de  $2.5 \text{ kg/cm}^2$  proporcionada por una compresora. Como se muestra en la Figura No. 11 - a, la alimentación se efectúa por la parte inferior del tubo y cuando alcanza una altura determinada (en función del diámetro y longitud del tubo ) se suspende y se retira el kitazato desconectando la presión.

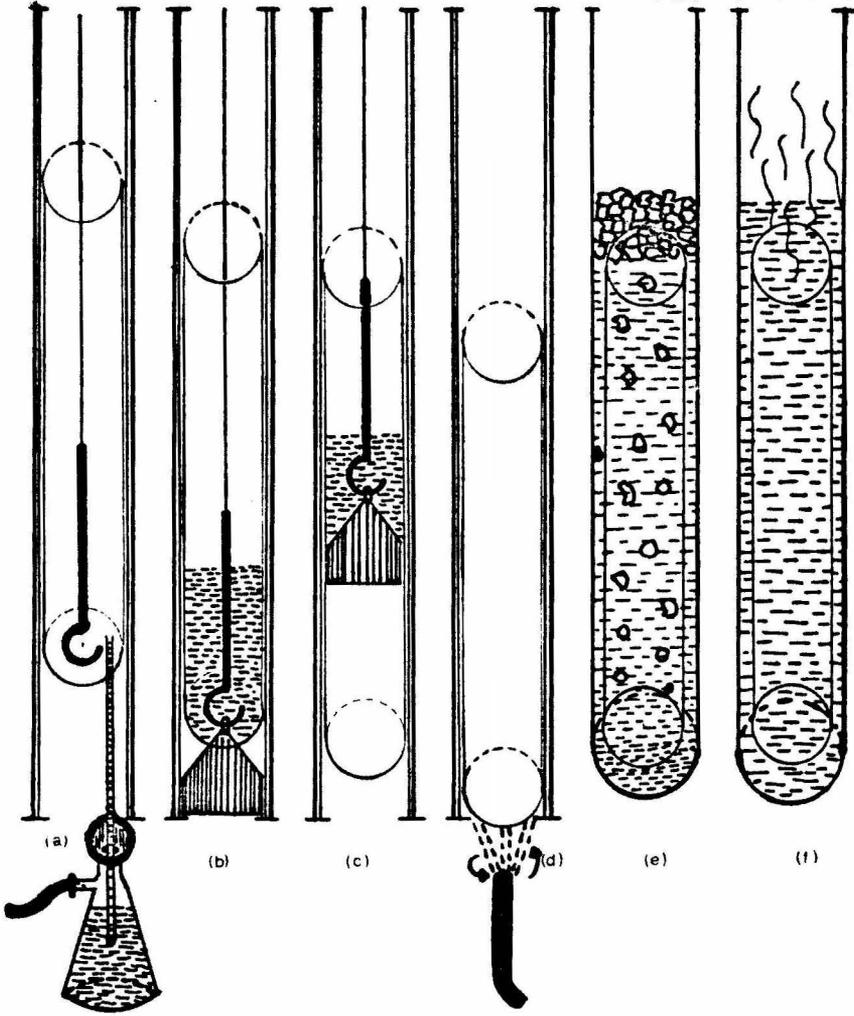


Figura No. 11 Fabricación de Membranas Tubulares.

(b) Cuando se efectúa la alimentación aún no se ha colocado la bala, y el nivel entre el final del tubo y la varilla que sostiene la bala es el mismo. Conteniendo la solución necesaria dentro del tubo, se coloca la bala y se conecta el motor; ( c ) de ésta forma se inicia el movimiento descendente del tubo a una velocidad de 301.21 cm/min., ocupando un tiempo de recorrido total de 0.5 minutos aproximadamente, ya que los tubos utilizados son de aproximadamente 1 metro de longitud; ( d ) al terminarse de formar la película dentro del tubo, es decir, cuando el tubo abandona la bala, se circula aire de la compresora por un período que varía entre 6 y 15 segundos; ( e ) posteriormente, se desprende el tubo formador de membrana de los rieles y se introduce en un recipiente de fibra de vidrio el cual contiene agua con hielo a una temperatura de más o menos 2°C. La membrana permanece ahí por lo menos una hora, después se retira del baño helado. Debido a la lixiviación que sufren la formamida y la acetona, la membrana sufre una contracción en diámetro, es necesario por tanto sujetar una de las puntas de la membrana al tubo formador para evitar que se desprenda; ( f ) finalmente, se introduce la membrana al baño de templado, el cual consiste de un recipiente de metal que posee un termostato para el control de temperatura, con un rango de más o menos 1°C, además de un tubo para la inyección de aire que favorezca la circulación del agua para que se haga uniforme la temperatura de ésta

la cual es aproximadamente de 78°C.

b. Técnica para hacer membranas planas.

El aparato utilizado<sup>21</sup>, fué una placa de latón como sustrato sobre la cual se desliza una cuchilla para formar la película. La solución de diseño es distribuída sobre la placa procurando depositarla lo más extendida posible. De esta forma se empieza a deslizar la cuchilla a través de la placa y se obtiene una película delgada. Se introduce la placa con la película en una vasija con hielo durante una hora, después de lo cual la película es desprendida de la placa y sumergida en el baño de templado.

También se utilizó como sustrato un plato de vidrio de dimensiones iguales a las de la placa de latón, siguiendo la misma técnica descrita arriba.

La Figura No. 12, ilustra el aparato de moldeo y sus dimensiones.

Tanto las membranas tubulares como las planas se conservan en un recipiente con agua dulce mientras no se encuentran desalando, esto se hace para evitar la deshidratación, lo cual privaría a la membrana de sus propiedades.

2. Técnica para Medir Propiedades de Desalación.

Para medir las propiedades de desalación de las membrara

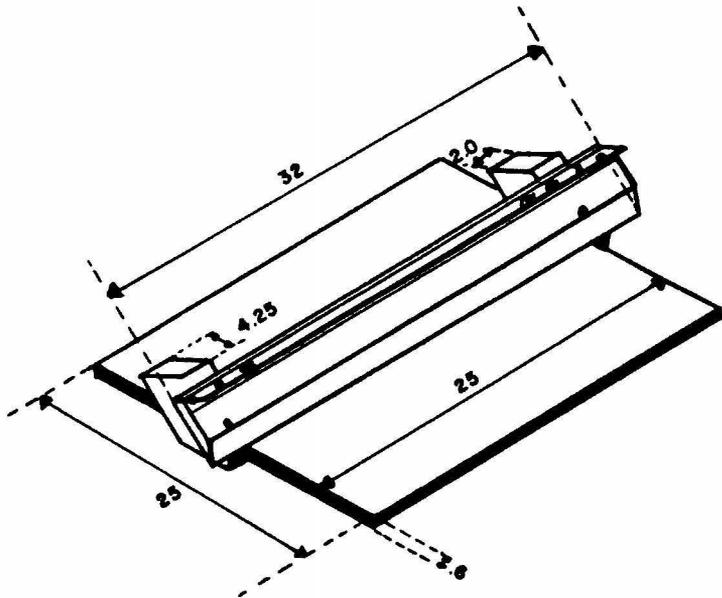
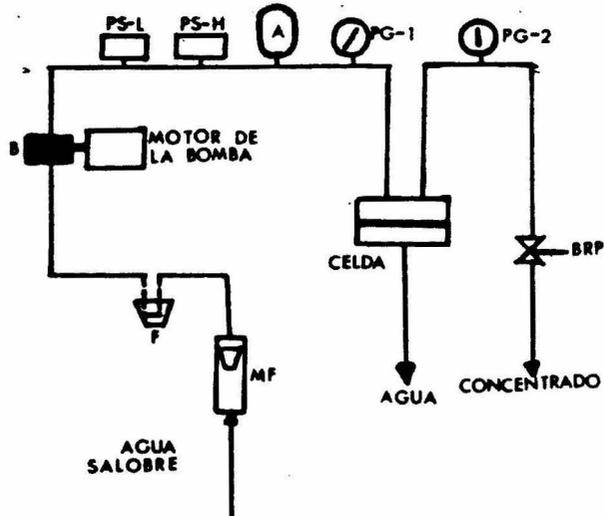


Figura No. 12 Aparato de Moldeo de Membranas Planas.



MF Medidor de Flujo.

F Filtro.

B Bomba.

A Amortiguador.

PG Manómetro.

PS-L Swith de Baja Presión.

PS-H Swith de Alta Presión.

BRP Regulador Trasero de Presión.

Figura No. 13 Diagrama de Flujo de la Planta Piloto de Osmosis Inversa.

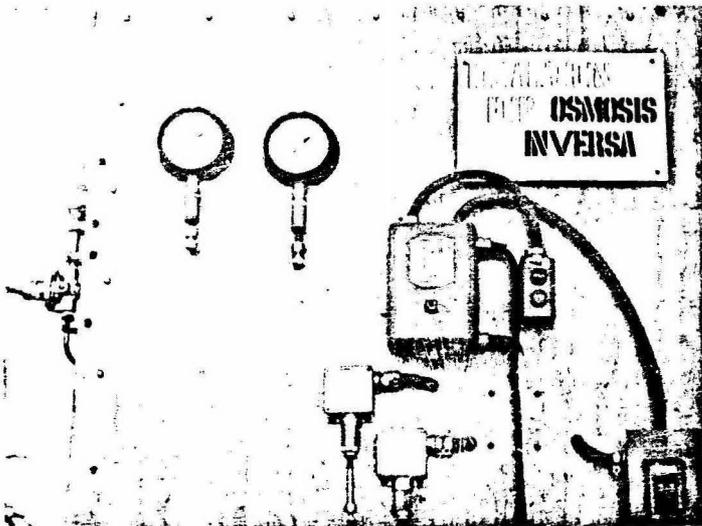


Figura No. 13 - A Planta Piloto de Osmosis Inversa.

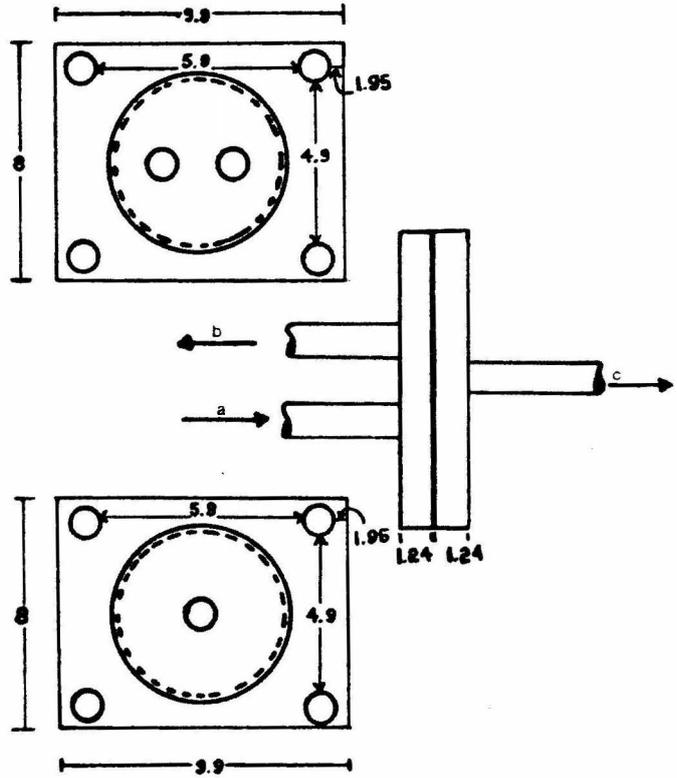


Figura No. 14 Celda de Desalación.

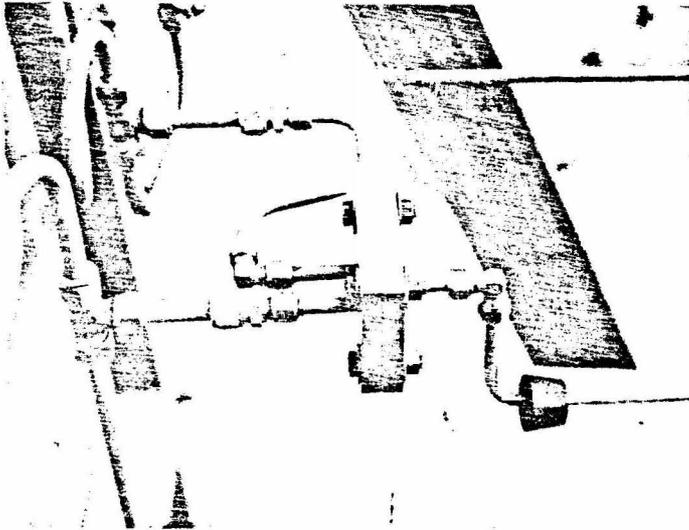


Figura No. 14 . A Celda de Desalación Conectada a la Planta.

nas fabricadas, se utilizó una planta piloto de ósmosis inversa<sup>22</sup>. El diagrama de flujo de la planta se muestra en la Figura No. 13. Esta opera de la siguiente forma: la alimentación, cuya concentración es previamente fijada (5,000 ppm. de NaCl) es bombeada a la celda de desalación (Figura No. 14, entrada a ). La presión de alimentación de la solución es de  $40.82 \text{ kg/cm}^2$ , también previamente fijada dadas las características de operación. Con la finalidad de minimizar la concentración por polarización, la salmuera no se recirculaba, sino que se sacaba del proceso ( salida C ) hacia un tanque donde se deposita pudiendo medir su volúmen y concentración de sal. El permeado o agua producto ( salida b ) es recolectado en una probeta con la finalidad de ser medido en volúmen y concentración de sal.

Dos interruptores automáticos, de baja y alta presión, mantienen el sistema en el rango de operación . La bomba es de tipo diafragma , y su funcionamiento es a base de pulsaciones, de aquí la necesidad de amortiguarlas, por medio de un amortiguador hidráulico. La válvula de seguridad tiene además la función de ser una válvula reguladora de presión. La tubería utilizada es de acero inoxidable, así como también la celda de desalación, dadas las condiciones de operación de la planta.

La alimentación con la concentración prefijada, es pre

parada conociendo el volúmen de solución a preparar y sabiendo que 1 ppm. es igual a 1 mgr/dm<sup>3</sup>. Sin embargo como la solución se prepara con el agua de distribución a la ciudad, la cual tiene una cierta concentración de cloruros, la cantidad teórica calculada de NaCl no dá la concentración exacta. Por esto la alimentación es titulada con una solución valorada de nitrato de plata, utilizando como indicador dicromato de potasio, para ajustar la concentración. De la misma forma que se titula la alimentación se titula el producto o agua dulce para saber su concentración y poder calcular el factor de rechazo de la membrana. Estas determinaciones se llevaron a cabo cada hora, durante corridas de 8 horas al día.

Para el cálculo del flux, se debe conocer la cantidad de agua dulce producida en un determinado tiempo y el área de la membrana para dicha permeación.

La concentración de la alimentación fué en todos los casos 5,000 ppm. (NaCl), y la presión de operación de 40.82 kg/cm<sup>2</sup>.

### 3. Operación de la Planta.

Para que los resultados obtenidos en la prueba de las membranas sean representativos, se deben hacer las pruebas haciendo los siguientes pasos en forma ordenada ( ver Figura No. 13 ) :

(a) Preparación de la solución de alimentación; en el tanque de almacenamiento para la solución de alimentación, se prepara ésta, ajustando

su contenido de sales a una concentración prefijada. ( b ) Colocación de la membrana; se coloca la membrana en la celda de desalación, teniendo en cuenta que el callo debe estar en contacto con la solución de alimentación. Además la membrana no debe doblarse ni arrugarse, ya que de ésto depende la obtención de buenos resultados. ( c ) Colocación de la celda, la celda con la membrana ya colocada se conecta a la planta ( Figura No. 14 - A ). (d) Alineación del sistema; para poder elevar la solución a la presión de operación es necesario que la válvula (BRP) al inicio de la operación permanezca cerrada. (e) Purgar la bomba de alimentación. (f) En forma simultánea al paso anterior, se coloca la manguera de salida de concentrado en un depósito. (g) Arranque de la planta; por medio del swith de alta presión. (h) Control de la presión; al inicio de la operación hay un aumento gradual de presión que es registrado por el manómetro (PG-1 y PG-2) y no existe salida de concentrado. Cuando el manómetro marca la presión de operación prefijada se empieza a abrir la válvula (BRP ) para evitar que la presión siga elevandose y para que la presión se estabilice. (i) Inicio de la corrida; cuando se alcanza la presión de operación y ésta se encuentra estabilizada se inicia la prueba. El producto se recibe en un recipiente con la finalidad de medir su concentración y su volúmen por unidad de tiempo.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

##### A. Experimentos preliminares.

El inicio de la fabricación de membranas se realizó siguiendo las formulaciones típicas probadas de soluciones de diseño de Loeb -Sourirajan y Manjikian, así como las condiciones de diseño establecidas en cada una de las técnicas (Tabla No. 2 ).

Las soluciones de diseño fueron preparadas con los acetatos de celulosa "Hércules" y "Celanese Mexicana" (ver Tabla No. 1 ), por ser amboa fácilmente obtenidos.

La primer formulación probada fué la de Manjikian de 25% de acetato de celulosa, 30% de formamida y 45% de acetona (todos los porcentajes de las soluciones son en peso) dadas sus condiciones de fabricación. La ausencia de propiedades de rechazo en éstas membranas, y considerando que las condiciones de diseño eran las responsables absolutas, dadas nuestras condiciones atmosféricas en el laboratorio, para la evaporación del solvente como primer variable importante de diseño, dieron la pauta para la modificación de la composición de diseño a los siguientes porcentajes: 23% de acetato de celulosa, 30% de formamida, 47% de acetona, es decir, se aumentó la concentración del solvente. Además, las membranas no eran sometidas al período de exposición al aire para evitar la pérdida del solvente antes del período de gelado. De esta forma la película era directamente introducida al baño de agua de hielo.

Tabla No. 2.

Composición de la solución de diseño y condiciones de fabricación de membranas de alto flux.

(Loeb-Sourirajan y Manjikian) <sup>18, 19</sup>

Composición	Loeb-Sourirajan.	Manjikian.
Acetato de celulosa.	22.2	25.0
Acetona.	66.7	45.0
Perclorato de magnesio.	1.1	0.0
Agua.	10.0	0.0
Formamida.	0.0	30.0

Condiciones de Fabricación.

Temperatura de diseño, °C.	-10.0	Temperatura ambiente.
Tiempo de evaporación, min.	3.0	0.50
Baño de inmersión (Agua) temperatura y tiempo,	~ 0°C ~ 1 hora	~ 0°C ~ 1 hora
Baño de templado (Agua) temperatura y tiempo	75 - 80°C 5 minutos	75 - 80°C 5 minutos

El periodo de gelado era de aproximadamente una hora y posteriormente la membrana era templada durante 15 minutos. Las temperaturas de gelado y templado eran  $2.0^{\circ}\text{C}$  y  $75.0^{\circ}$  respectivamente.

Las observaciones que se hicieron en éste caso son: el tiempo requerido para que la solución estuviera lista para ser utilizada ( mezcla perfecta de los componentes ) era de 24 horas y algunas veces de 30 horas, debido al incremento de insolubilidad por el incremento en el contenido de acetilo (ver características de acetato de celulosa Tabla No. 1 ) .

Las membranas obtenidas eran blancas, lo que se cree reflejaba la carencia de callo o porción desaladora <sup>23</sup>, debido a la falta del paso de exposición al aire para la evaporación controlada del solvente.

Siguiendo con la misma formulación de diseño (23, 30, 47), las películas formadas fueron sometidas al paso de evaporación de la acetona el cual se llevó a cabo por medio de la circulación de aire antes del gelado, a diferentes presiones y tiempos, tratando de mantener las condiciones de gelado y templado aproximadamente iguales, es decir, la única variable era el tiempo de evaporación y la presión de introducción de aire, ya que se hacían lotes de membranas de acuerdo al acetato de celulosa utilizado en la solución de diseño. Esto se hacía también con la

finalidad de probar tanto el acetato de celulosa inglés como el mexicano.

Los resultados de la variación en el periodo de evaporación fueron muy importantes en el sentido de que se pudo observar que al aumentar tanto la presión de alimentación de aire como el tiempo de circulación del mismo, la formación del callo se ve favorecida al grado de que el aumento considerable de ambos factores trae como consecuencia la formación de membranas que son puro callo. Esto lo refleja el color que toma la membrana, cuando no posee callo es blanca, mientras que cuando es puro callo es totalmente transparente, de aquí que el color de la membrana debe ser intermedio, es decir translúcida.

Las condiciones a las cuales estas membranas fueron obtenidas son de :  $1 \text{ Kg/cm}^2$  de presión de alimentación de aire, durante un tiempo de 20 segundos. Temperatura de gelado  $1^\circ\text{C}$ , por una hora, y temperatura de templado de  $78^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. Sin embargo, las membranas resultantes tampoco presentaron propiedades de rechazo.

El siguiente paso, fué la modificación de las condiciones del gelado. El tiempo de gelado fué variado hasta 10 minutos, sin embargo, se encontró posteriormente que el tiempo requerido para el intercambio de agente esponjante y/o sal soluble con moléculas de plastifican

te es alrededor de 1 hora<sup>24</sup>. Por otro lado se varió el medio gelante, cambiando de agua dulce a una solución de cloruro de sodio<sup>25</sup>, y también la temperatura de gelado. De ésta última se pudo observar que los defectos en la estructura de la membrana aumentaban al aumentar la temperatura de gelado. Sin embargo, no se pudo observar la influencia del medio gelante debido a que la membrana tampoco presentó propiedades de rechazo, y el primer objetivo era éste.

Quedaba por analizar el período de templado, por lo que el siguiente paso fué ver la influencia de la temperatura de templado y el tiempo del mismo. De donde se observó que al aumentar la temperatura, la membrana sufría deformaciones, las cuales también se presentaban a períodos prolongados de tiempo de templado. Estas deformaciones fueron de contracción, tal que la membrana se doblaba y no era posible probarla. Manteniendo la temperatura entre 75°C y 79°C, y un tiempo de aproximadamente 10 minutos, las membranas resultantes tenían buena apariencia y podían ser probadas, pero nuevamente no presentaron propiedades de rechazo.

Todo esto dió la pauta del control de cada uno de los pasos de fabricación, así como una visión más puntual de los posibles problemas a presentar, para el control posterior en el desarrollo de las membranas.

Sin embargo un proceso similar al anterior, se llevó a cabo utilizando la composición de la solución de diseño reportada por

Loeb-Sourirajan, de acuerdo a sus condiciones de diseño (Tabla - No. 2) , pero se seguían obteniendo resultados negativos, esto es, la membrana se colocaba en la celda de desalación, se alimentaba la solución salina a la presión de operación, y la alimentación pasaba a ser producto sin ningún cambio en la concentración de sal.

De acuerdo al sistema ternario Acetato de Celulosa-Formamida-Acetona, y siguiendo la región de máxima probabilidad en la composición de la solución de diseño (Figura No. 15), se prepararon nuevas soluciones y se procedió a la obtención de nuevas membranas, pero estas no presentaron propiedades de rechazo.

La diferencia entre las formulaciones típicas de Loeb-Sourirajan y Manjikian estriba en el uso de perclorato de magnesio y formamida respectivamente, como formadores de poros. Por esto, se preparó una solución que contuviera ambos componentes, en la siguiente proporción: 25% de acetato de celulosa, 30% de formamida, 40% de acetona, 5% de perclorato de magnesio. La obtención de membranas, aparentemente propias para desalación, fué con las siguientes condiciones de diseño: 10 segundos de alimentación de aire a una presión de  $1 \text{ Kg/cm}^2$ ,  $2^\circ\text{C}$  temperatura de gelado, durante una hora, y  $78^\circ\text{C}$ , temperatura de templado, durante 10 minutos. Las cuales no presentaron ningún rechazo.

De ésta forma, se descartó la necesidad de variar la -

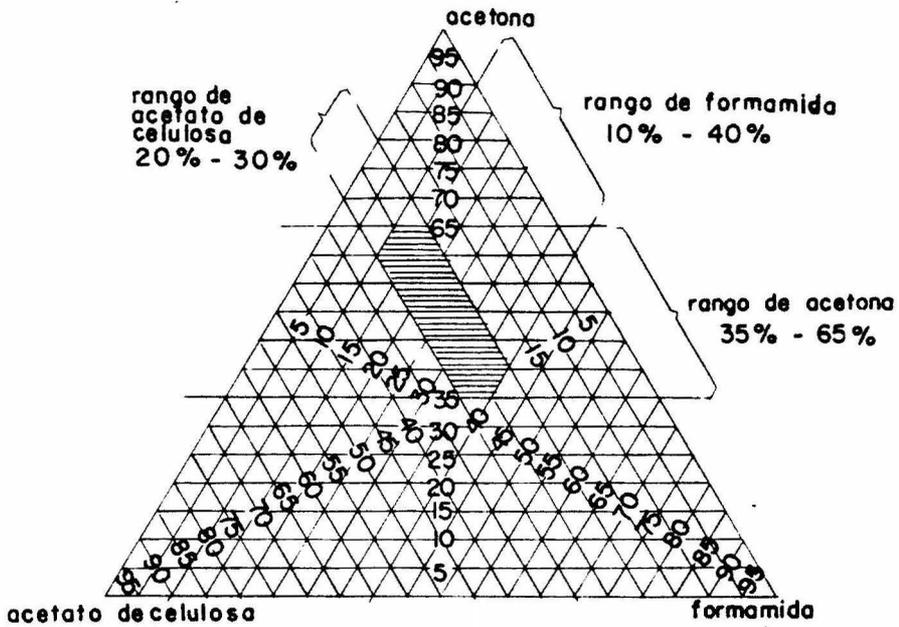


Figura No. 15 Región de la Solución de Diseño Sistema:  
Acetato de Celulosa.  
Formamida.  
Acetona.

composición de la solución de diseño, así como, las variables de diseño en los diferentes pasos de fabricación. Los cuales, dentro de la literatura de membranas, son considerados como responsables de la obtención de membranas con propiedades óptimas para desalación por ósmosis inversa. Esto es, al describir la fabricación de membranas <sup>3, 26, 27</sup>, no se describe las características del polímero utilizado. Lo que trae como resultado la eliminación del control en el contenido de acetilo en el acetato de celulosa utilizado, que en nuestro caso fué la variable crítica para la obtención de membranas que presentaran propiedades óptimas para desalación.

#### B. Formulaciones.

Con la obtención del Acetato de Celulosa Eastman "E-394-30", con un contenido de acetilo de 39.4% (Ver la diferencia con los otros acetatos en la Tabla No. 1), se procedió a la elaboración de las membranas siguiendo las composiciones de solución de diseño siguientes:

Tabla No. 3.

Solución.	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.
Acetato de Celulosa	22.2 %	25.0 %	25.0 %	24.0 %
Acetona	66.7 %	45.0 %	40.0 %	42.0 %
Agua	10.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %
Perclorato de Magnesio	1.1 %	0.0 %	5.0 %	5.0 %
Formamida	0.0 %	30.0 %	30.0 %	29.0 %

La siguiente tabla reúne las membranas que presentan las características óptimas para desalación.

Tabla No. 4

MEMBRANAS TUBULARES.

Clave.*	<u>Condiciones de Diseño.</u>						<u>Propiedades.</u>	
	<u>Aire.</u>		<u>Gelado.</u>		<u>Templado.</u>		<u>Rechazo.</u>	<u>Flux.</u>
	p, kg/cm <sup>2</sup>	t Seg.	T °C	t. Min.	T. °C	t. Min.	%	ml/hr/cm <sup>2</sup>
1.1	-	-	2.5	60	70.0	6	74.815	0.680
2.2	0.5	10	2.0	60	74.5	7	65.926	3.091
2.3	0.1	60	2.0	60	74.5	7	67.408	1.202
3.4	0.5	10	2.0	60	80.0	15	73.846	0.221
3.5	1.0	15	9.0	60	80.0	15	64.0	0.253
3.6	1.0	20	8.0	60	82.0	10	58.036	1.103
4.7	0.5	20	4.0	60	85.0	10	68.317	0.269
4.8	1.0	10	3.5	60	83.0	15	68.041	0.230
4.9	0.5	10	3.5	60	78.0	13	68.041	0.180
4.10	0.6	12	4.0	60	81.0	9	75.11	0.881
4.11	0.5	7	2.0	60	75.0	6	61.03	1.345
4.12	0.5	7	2.0	60	78.0	7	72.464	1.097
4.13	0.5	7	3.0	60	74.0	6	17.17	4.245
4.14	0.5	7	3.0	60	74.0	6	36.0	1.945

\*

La clave está formada por dos números, el primero indica la composición de la solución de diseño utilizada, y el segundo es una simple denominación numérica de distinción.

El espesor de las membranas fué de 0.020 cm, en promedio, debido a algunas irregularidades a lo largo de la membrana. El diámetro de la bala se tomaba con un valor de 0.02 cm, menor que el del tubo utilizado, con el objeto de que la separación entre ambos fuera el espesor.

Tabla No. 5

MEMBRANAS PLANAS.

Condiciones de Diseño.

Clave*	P kg/cm <sup>2</sup>	Aire.		Gelado.		Templado.	
		t Seg.	T °C	t. Min.	T °C	t. Min.	
2.1	Ambiente.	120	1.4	60	80	10	
2.2	"	180	1.4	60	80	6	
2.3	"	90	1.9	60	80	10	
2.4	"	180	1.9	60	80	10	
1.5	"	180	1.4	60	80	10	
1.6	"	120	1.4	60	80	8	
1.7	"	180	1.9	60	80	10	
1.8	"	180	1.9	60	80	10	
1.9	"	180	1.9	60	80	10	
4.10	"	15	2.0	60	74	5	
4.11	"	15	1.0	60	74	5	
4.12	sin		2.5	60	78	5	
4.13	Ambiente.	10	2.5	60	75	5	
4.14	"	60	2.0	60	75	5	
4.15	"	5	1.5	60	80	10	
4.16	"	30	2.0	60	75	5	
4.17	"	10	1.5	60	78	6	
4.18	"	15	1.9	60	75	5	
4.19	"	5	2.0	60	75	10	
4.20	"	5	2.5	60	78	5	
4.21	"	10	2.5	60	75	10	
4.22	"	10	2.5	60	78	10	
4.23	"	5	2.5	60	80	5	

\*

La clave como en el caso anterior, el primero de los números indica la composición de la solución de diseño utilizada, y el segundo número es una simple denominación numérica de distinción.

### C. Interpretación de Resultados.

Dentro del desarrollo de las membranas de ósmosis inversa, si bien se han obtenido rechazos de 98% y flux de 0.85 a 1.87 ml/hr/cm<sup>2</sup>, no hay que olvidar que la reproducibilidad es difícil dadas las múltiples variables de fabricación.

De los resultados, en las propiedades tan esperadas de ósmosis inversa, se ve que al cambio de una de las propiedades se ve directamente modificada otra. Sin embargo la composición de la solución de diseño tiene la responsabilidad del desarrollo de las membranas, puesto que en las subsecuentes etapas de fabricación cada una de las variables están en función de la solución de diseño.

La solución típica de Loeb-Sourirajan (No. 1 en Tabla No. 3) aunque sea reproducible en composición, presenta muchas dificultades en su manejo, tal que, en las condiciones de nuestro laboratorio de producción de membranas no se requiere el paso de exposición al aire para evitar la pérdida total del solvente antes del gelado. La baja viscosidad de ésta solución hace que su inyección al tubo formador de membranas sea muy rápida, así como la extrusión de la misma. Sin embargo, la consistencia de la película formada es poca, y su inmersión al baño de gelado debe ser muy cuidadosa para evitar el arrugamiento de la membrana. Así como también, la temperatura del baño no debe elevarse arriba de 4°C para evitar la formación de defectos estructurales

(Ver sección II. C.) los cuales son muy factibles debido al escurrimiento de la solución sobre las paredes del tubo formador de membranas tubulares.

Sin embargo en el caso de membranas planas esto, aparentemente, ayuda a la distribución de la solución de diseño sobre el sustrato, pero su adherencia en la cuchilla es mucha. Su principal problema estriba en el uso de temperaturas muy bajas para evitar la evaporación anticipada del solvente, con la posible carencia de asimetría en las membranas junto con la formación de defectos estructurales, o bien la deformación total de la membrana por arrugamiento.

Al utilizar la solución de Manjikian ( No. 2 en Tabla No. 3 ), la formación de defectos estructurales se minimiza debido al incremento en viscosidad de la solución. Su manejo no es difícil, y el control de las variables en general no presenta problema. La optimización de las propiedades en éste caso se hizo en función del control del período de evaporación, ya que el flux es el factor más afectado por el período de evaporación debido a la formación de la capa activa más o menos densa y apretada.

Las dos soluciones siguientes ( No. 3 y No. 4 ) modificadas en función del uso del perclorato de magnesio o sal de membrana, además de la formamida, ayudaron significativamente en la obtención de un mejor flux sin sacrificar la otra propiedad o sea el rechazo.

Estas soluciones son bastante buenas para ser trabajadas en el laboratorio, tal que la solución puede estar lista para ser utilizada en solo 10 horas, si se efectúa un buen mezclado de los componentes.

La diferencia entre la solución No. 3 y No. 4 estriba en que en la solución No. 4 la concentración de acetona es un poco mayor (2%), con la disminución de acetato de celulosa y formamida, manteniendo un porcentaje igual de perclorato. Esto favorece el control de la evaporación del solvente y optimiza nuestros resultados en propiedades de desalación.

Debido a los problemas que presentó la solución No. 1, es claro porque no se requiere el período de exposición al aire (Membrana 1.1 en Tabla No. 4), para que la inmersión en el agua de hielo tome lugar antes de que toda la acetona se haya evaporado. La temperatura del baño de gelado y de templado son: la primera, relativamente alta, y la segunda, baja, con el fin de evitar en el caso del gelado una gelación rápida, y en el caso de templado, el arrugamiento de la membrana. El rechazo obtenido es bueno, aunque el flux es bajo, a pesar de que el espesor de la membrana fue pequeño.

Las membranas 2.2 y 2.3 (Tabla No. 4) de solución de diseño, y condiciones de gelado y templado iguales, nos indican la influencia del paso de exposición al aire y la relación inversa entre el re

chazo y el flux, esto es, al aumentar el rechazo por la formación de un callo denso y apretado el flux se ve disminuído.

En los sistemas Loeb-Sourirajan y Manjikian los periodos de evaporación largos traen como consecuencia flux más bajos con rechazos de sal pobres. Los periodos largos no solamente producen un callo denso, sino probablemente, producen por gelación prematura una red hermética en la subestructura. Consecuentemente, el periodo de evaporación puede ser reducido a unos pocos segundos a temperatura ambiente.

Las membranas hechas con la solución modificada No. 3, o sea las membranas 3.4, 3.5, 3.6, nos muestran que el aumento en la presión y tiempo de circulación de aire no es tan crítico en ésta solución, aunque el rango en que se varía no es amplio, como el control de la temperatura de gelado. El aumento en el flux y consecuentemente disminución de rechazo que presentan éstas membranas se debe al aumento en la temperatura de gelado. El agua coagula (o precipita) el polímero y posiblemente lo esponje, formando una estructura de gel.

Una estructura de gel hermética se forma cuando el flujo neto del solvente y agente esponjante es más grande que el del medio gelante. Y una estructura de gel abierta se forma cuando se cumple la condición contraria, la cual necesariamente se ve favorecida por el aumento de temperatura. Unido con un incremento en la creación de huecos, como

defectos estructurales, que permiten el paso de solución sin cambio en su concentración, provocando la disminución del rechazo pero con un aumento considerable en el flux.

Las membranas 4.7 , 4.8, 4.9, son muy semejantes puesto que la composición de la solución es la misma y las condiciones de diseño son casi iguales. Las variaciones en presión y tiempo de circulación de aire, son equivalentes ya que los decrementos en presión se ven compensados con el incremento en tiempo.

Las membranas 4.8 y 4.9, tienen igual rechazo pero difieren en flux, aunque la diferencia es poca, se puede ver que como en ésta solución se ha aumentado la cantidad de acetona, la formación del espesor adecuado del callo requiere de mayor tiempo de circulación de aire, además es claro que el tratamiento térmico favoreció al densificar el callo y mejorar el rechazo. Nuevamente el incremento en la temperatura de gelado favorece la creación de huecos con el consecuente incremento de flux.

Las membranas 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 son semejantes en las condiciones de preparación, y nuevamente en la membrana 4.10, se puede ver la influencia de la evaporación de la acetona, pues el aumento en la circulación de aire densifica el callo. El aumento de temperatura de gelado favorece la formación de huecos y aumenta el flux obtenido. El aumento en la temperatura de templado densifica el callo y rea-

firma la subestructura porosa. Esto último es muy claro en el caso de las membranas 4.11 y 4.12, ya que ésta última fué sujeta a una mayor temperatura de templado y su rechazo es mejor que el de la membrana 4.11 que tiene un flux mayor.

Las membranas 4.13 y 4.14, de condiciones de diseño casi idénticas a las anteriores, tienen propiedades no deseables para ósmosis inversa, debido a que la membrana 4.13, al ser introducida al baño de gelado, el agua de éste entró con mucha fuerza y desprendió la película recién formada del tubo empujandola hacia el centro, con la consecuente deformación, sin embargo algunas porciones de la membrana pudieron ser probadas. Estas membranas después de dos horas de operación empezó a decaer gradualmente su rechazo con el consecuente aumento de flux, debido a la ruptura de la membrana.

Sin embargo, las membranas 4.10 y 4.12 estuvieron más de 20 horas trabajando en iguales condiciones, y su rechazo y flux no se vieron modificados en ningún momento, su producción de agua dulce durante cada hora se mantuvo constante, así como la cantidad de salmuera producida como corriente de desecho. Esta salmuera no se recirculaba con la finalidad de no variar la concentración de la alimentación y evitar problemas de concentración por polarización.

Respecto de las membranas planas, al parecer su fabri-

cación es más sencilla. Estas se llevaron a cabo en un amplio rango de condiciones de diseño. Las membranas obtenidas al ser probadas presentaron resultados totalmente negativos, ya que con sólo la presión de la solución contenida en la tubería empezaban a permear.

Estas membranas tenían colores totalmente transparentes, su espesor era muy irregular y sus fallas estructurales muy frecuentes. Esto se debió a la temperatura ambiente en que se trabajaba, provocando la rápida y prematura evaporación de la acetona debido a los períodos tan largos de tiempo de diseño, sin poder obtener asimetría en las mismas. El problema del tiempo tan largo en el diseño fue debido a problemas de viscosidad, ya que la solución no podía ser repartida uniformemente, tal que algunas veces una sola pasada de la cuchilla no era suficiente, cosa que era muy perjudicial pues daba lugar a la formación de una película muy gruesa y no asimétrica. También se hacían frecuentes la formación de burbujas, debido a la falta de adherencia de la solución al plato.

Todo esto hace pensar que el control de la evaporación es crítico. Una forma de controlar el proceso es por medio de la preparación de la solución de diseño con un pequeño exceso de acetona. De una manera similar los requerimientos de bajas temperaturas se encontraron asociados con la capacidad calorífica del plato, ya que cuando se usaban platos de latón sin haber sido enfriados los defectos en la membrana au-

mentaban considerablemente, por el contrario al ser enfriado el plato las membranas obtenidas tenían mejor apariencia. Esto dió lugar al cambio del plato de latón por uno de vidrio para que no hubiera interferencias con la gelación de la membrana provocadas por el plato. Más sin embargo, todas estas modificaciones no fueron suficientes haciéndose necesaria la creación de una atmósfera propia para el diseño, ya que la velocidad de evaporación del solvente es dependiente solo de su volatilidad, y la acetona es muy volátil.

En la Tabla No. 5 se muestran las condiciones de diseño de las membranas planas.

En general, se ha discutido en relación de composición de la solución de diseño y de variables en el proceso de fabricación, las cuales se optimizaron en función de los resultados preliminares. Sin embargo, los resultados presentados en la Tabla No. 4, fueron los máximos obtenidos. Por lo que es muy importante la consideración del grado de acetilación del polímero utilizado, que fué la variable crítica en el desarrollo inicial de las membranas.

El contenido de acetilo para un buen desarrollo de las membranas tiene un mínimo de 37.1 % y el intervalo óptimo se encuentra entre 37.5% y 40.1%<sup>28</sup>, puesto que al aumentar el contenido de acetilo la permeabilidad del agua decrece, puesto que incremento en el contenido de acetilo trae un decremento en la hidrofiliidad del acetato. El contenido

nido de agua del polímero provee alta productividad de agua y un buen rechazo, y el contenido de agua en la película se incrementa conforme el grado de sustitución decrece (pocos grupos hidroxilo de los anillos de glucosa fueron esterificados).

El rechazo de sal es máximo a un contenido de acetilo de 40.5%, pero como se presentan problemas de solubilidad, tal que el proceso de fabricación se vería modificado, generalmente se usan acetatos de celulosa del mismo orden que el acetato de celulosa Eastman E-398-3, es decir, con un contenido de acetilo de 39.8 % y un valor de viscosidad (segundos) de 3. Puesto que también existe influencia del peso molecular del polímero en el desarrollo de la membrana en la siguiente forma: el flux de agua producto se incrementa y la selectividad decrece al incremento del peso molecular del polímero utilizado <sup>28, 29</sup>.

La viscosidad del polímero que se utilizó fué de 30 (segundos) y el contenido de acetilo de 39.3%, de aquí que el valor que se separa mucho del standard es el de la viscosidad por un factor de 10. El resultado del rechazo máximo obtenido con el mismo tipo de polímero es de 89%<sup>28</sup>, que en comparación con el obtenido de nuestras membranas - 75% no se encuentra muy alejado.

El problema principal de éste resultado se pudo determinar en función de los defectos estructurales que se encontraron en las membranas, como se describe a continuación.

#### D. Observación Óptica de las Membranas.

Las diferentes membranas sintetizadas se observaron al Microscopio Óptico (Nachet, Modelo 300, Francia, con Iluminador No. 2410). El número de identificación de las membranas corresponde al de la Tabla No. 4.

Membrana 1.1. La baja viscosidad de la solución produce escurrimiento, después que ésta se deposita en las paredes del tubo. Esto se presenta principalmente en el extremo inferior del tubo formador de membrana donde se inicia la extrusión. Como se muestra en la Figura No. 16-A.

Cuando la membrana es probada cambia su apariencia, debido a la alta presión a que es sometida. Esta nueva apariencia es muy importante para poder entender más claramente el problema de la compactación y el subsecuente deterioro (Figura No. 16-B). Respecto a las oclusiones acuosas, no son más que burbujas que se han introducido durante el gelado de la membrana. Derivan de la inestabilidad hidrodinámica relacionada con la tensión superficial o cambios de viscosidad. Su formación puede ser modificada y algunas veces inhibida controlando las condiciones de gelado.

Membrana 3.4. La presencia de huecos en la estructura seca de la membrana (porciones negras en la Figura No. 17-A) es la responsable de la carencia de un mejor rechazo, ya que el paso

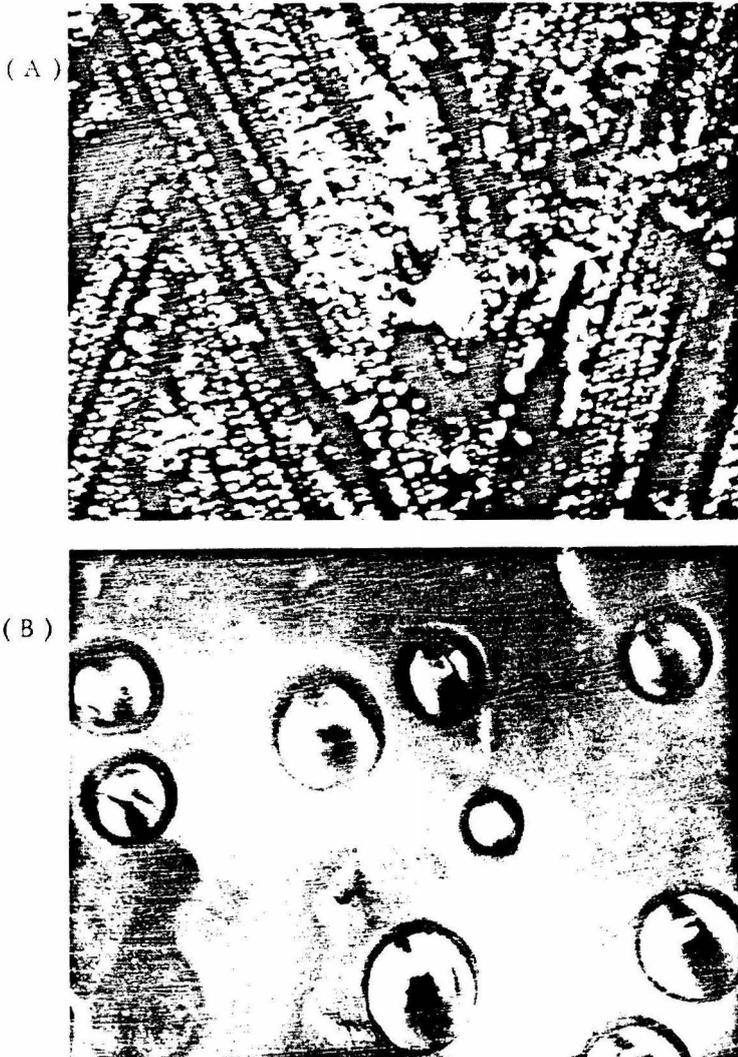


Figura No. 16 (Amplificación 760 X )

A) Membrana 1.1, seca y sin probar, mostrando el escurrimiento de la solución.

B) Membrana 1.1, húmeda y probada, mostrando oclusiones acuosas.

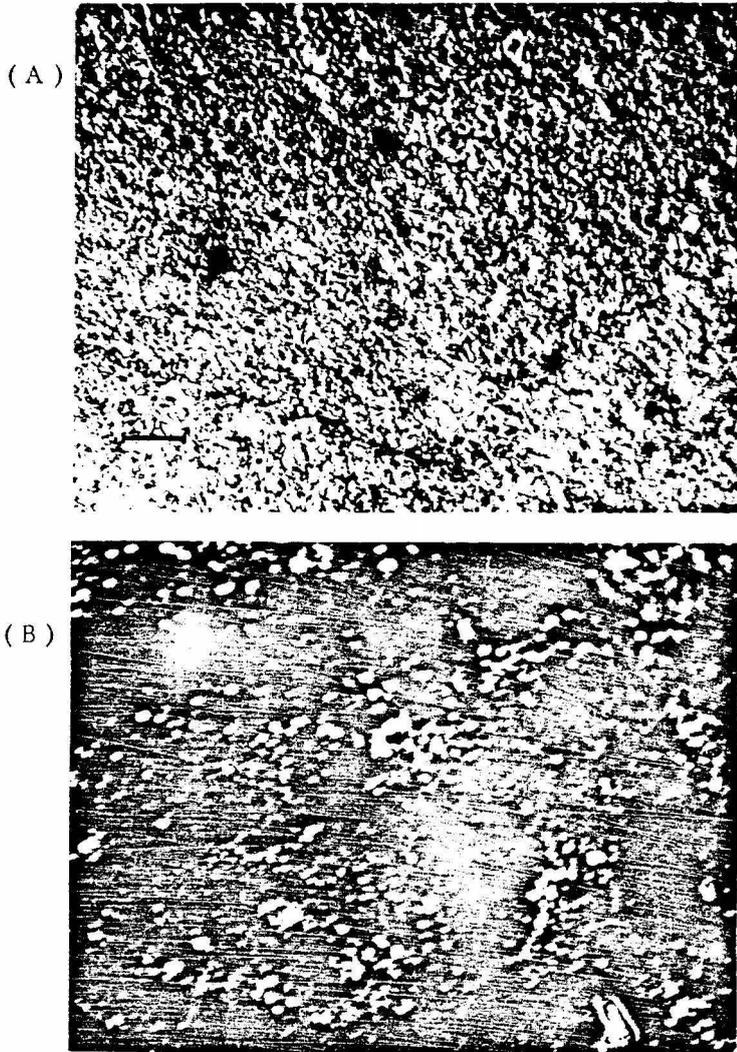


Figura No. 17 A) Membrana 3.4, seca y sin probar, mostrando huecos ( Amplificación 868.57 X ).  
B) Membrana 3.4, húmeda y sin probar, mostrando huecos. (Amplificación 608 X )

de la solución salina, sin ninguna o poca modificación, a través de ellos aumenta la concentración de sal del agua producto.

La Figura No. 17-B, nos muestra la membrana 3.4, la cual está completamente húmeda, y en la que podemos observar los huecos (porciones blancas), más no bien definidos como en el caso (A) debido a la presencia de humedad. Al deshidratar la membrana, ésta se contrae aumentando el tamaño de los huecos.

La Figura No. 18-A nos muestra una porción de la membrana 4.10 en la que las marcas de onda (Ver Sección II. C) se ven muy claras, además el defecto es de toda una región. Esta región corresponde al extremo de la membrana que fué primero introducido al baño de gelado. Las membranas tubulares fueron más suceptibles, que las membranas planas, a la formación de las marcas de onda debido a la tendencia del menisco del agua de gelado a fluctuar de posición debido a la intermitencia en el desplazamiento del tubo.

La Figura No. 18-B, nos muestra el mismo defecto. Esta fotografía nos muestra la membrana después de probarla y seca. Los huecos se deben a ambos efectos, la aplicación de presión durante la prueba de la membrana y el subsecuente secado. La Figura No. 18-C, es otra porción de la membrana 4.10 húmeda y probada en la que se muestra la presencia de regiones de mayor espesor debido a la abundancia local de solución. Las regiones planas muestran la estructura esperada de

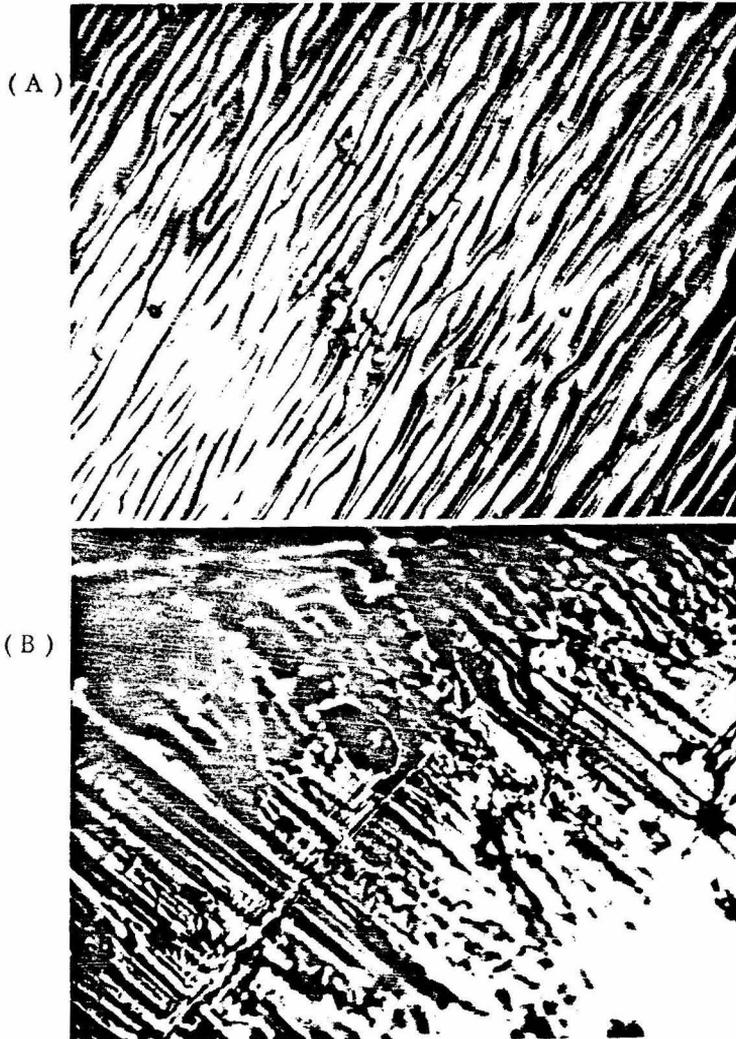


Figura No. 18 A) Membrana 4.10, húmeda y sin probar, mostrando las marcas de onda (Amplificación 674 X )  
B) Membrana 4.10, seca y probada, mostrando las marcas de onda ( Amplificación 825.14 X ).



Figura No. 18 C) Membrana 4.10, húmeda y probada, mostrando la presencia de regiones de mayor espesor debido a la abundancia local de solución.

la membrana después que ésta se ha sometido a una elevada presión.

La misma apariencia se observa en la Figura No. 16-B.

Membrana 4.12. La formación de la película pierde su uniformidad y se presentan regiones como las mostradas en la Figura No. 19-A, cuando existen vibraciones durante la extrusión de soluciones viscosas. Estas regiones al ser sometidas a presión debido a sus irregularidades tienden a romperse dando lugar a la formación de grietas como se muestra en la Figura No. 19-B.

Membrana 4.13. La figura No. 20, nos muestra claramente los defectos que se forman cuando la membrana se dobla. Este defecto se produjo cuando la película, recién formada, fué desprendida del tubo por la fuerza de introducción del agua de gelado entre la membrana y el tubo. Esta porción corresponde a un doblé extendido (región oscura). El rompimiento de la membrana en dicha porción, puede haberse producido al ser sometida a presión.

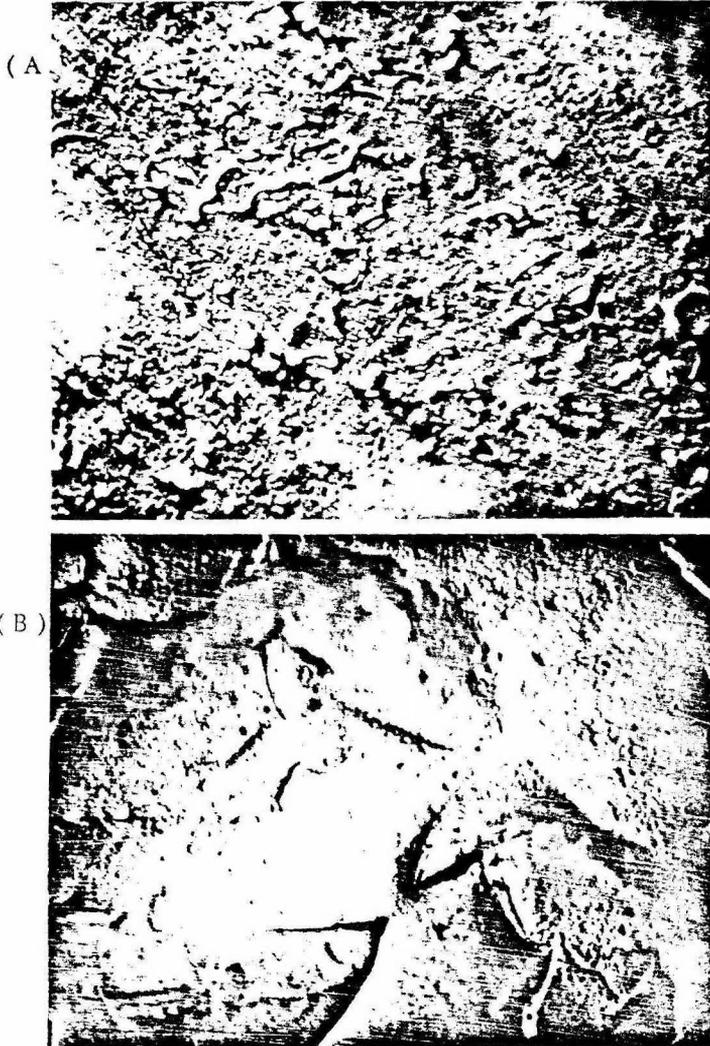


Figura No. 19 A) Membrana 4.12, seca y sin probar, mostrando regiones no uniformes de la membrana (Amplificación 846.86 X )  
B) Membrana 4.12, húmeda y probada, mostrando grietas formadas al presionar las regiones no uniformes ( Amplificación 760X)



Figura No. 20 Membrana 4.13, húmeda y probada, mostrando la ruptura de la membrana al ser sometida a presión una región doblada ( Amplificación 651.5 X ).

## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se estudió la fabricación de membranas de acetato de celulosa para desalación por ósmosis inversa. Para lo que se hicieron diferentes formulaciones de la solución de diseño y se estudiaron las variables en cada uno de los pasos de fabricación. La optimización de la solución de diseño y la determinación de las variables críticas llevó a la obtención de membranas que presentarán propiedades para desalación. Un análisis óptico permitió visualizar defectos estructurales en las membranas, muy importantes para la interpretación de resultados.

La optimización de éstas membranas se llevó a cabo en función de: (a) la formulación de la solución de diseño, y (b) el control de las variables críticas en la fabricación de las membranas.

La formulación de la solución de diseño es tan importante que de ella dependen los pasos siguientes de fabricación y las propiedades de la membrana. El contenido de acetilo en el acetato de celulosa es la variable crítica para que la membrana presente propiedades de rechazo. Este debe encontrarse entre 37.5% y 40.1 % para un buen desarrollo, debido a que el incremento en el contenido de acetilo trae un decremento en la hidrofiliidad del acetato, disminuyendo su selectividad. La viscosidad del acetato es un índice muy importante del peso molecular. Al aumentar el peso molecular del polímero, el flux se incrementa y la selectividad decrece.

La optimización de la solución de diseño se realizó en función del perclorato de magnesio, sal de membrana, cuya función es la de formar poros en la subestructura debido a su propiedad de hidratarse al ser añadido al sistema ternario Acetato de Celulosa-Formamida-Acetona.

La solución optimizada, además, presentó mejores características de viscosidad para el diseño de la membrana y para evitar la formación de huecos.

Respecto a las variables de fabricación de las membranas, la variable crítica es la evaporación de la acetona, puesto que la formación del callo o porción responsable de la desalación depende de dicha evaporación, y de sus características depende tanto el rechazo como el flux. Una evaporación excesiva produce un callo muy apretado y denso, y la membrana presenta un alto rechazo pero un flux muy bajo. La evaporación total de la acetona antes del gelado impide la formación de la subestructura porosa.

Otras variables importantes son: el control de espesor de la membrana, y la temperatura y velocidad de gelado. El primero es importante en relación a la obtención de buenos fluxes, además irregularidades en dicho espesor pueden producir rupturas en la membrana.

El gelado de la membrana, cuando es muy rápido, cuando no es uniforme, o cuando se lleva a cabo a temperaturas diferentes

de 2°C, resulta en la formación de muchos defectos estructurales de la membrana.

Los defectos o fallas estructurales de la membrana son importantes debido a que su tamaño, por más pequeño que sea, siempre será mayor que el de las sales disueltas.

Las conclusiones de este trabajo y en general el estudio de las variables del proceso, sugieren las siguientes recomendaciones para la continuación de este trabajo:

Utilizar diferentes acetatos de celulosa como formadores de películas, con el objeto de estudiar cuantitativamente la influencia del contenido de acetilo, peso molecular y distribución de peso molecular.

Estudiar la influencia del espesor del callo en el rechazo y selectividad de la membrana con el objeto de determinar su espesor máximo y mínimo aceptables para resultados óptimos.

En la fabricación de membranas tubulares, se recomienda que al aparato de moldeo se le hagan ciertas modificaciones. Modificación del sistema de desplazamiento del tubo para la eliminación de vibraciones en su movimiento descendente. De dicha modificación resultaría un mejor control del espesor y un centrado exacto de la bala. Además, dada la importancia de la evaporación de la acetona, es muy conveniente idear un sistema más adecuado para evitar su evaporación prematura conjuntamente debería considerarse un sistema para obtener

una circulación controlada del agua de gelado y templado.

En el caso de membranas planas, se recomienda hacer un estudio para determinar las condiciones de proceso requeridas en su fabricación.

VI. R E F E R E N C I A S

1. S. Loeb and S. Sourirajan, *Advan. Chem. Ser.* 38 , (117), 1962.
2. "The A-B Seas of Desalting", Office of Saline Water.  
U. S. Department of the Interior, 1971.
3. K. S. Spiegler. "Principles of Desalination"  
Academic Press, New York, N. Y., 1966.
4. H. Z. Friedlander and R. N. Rickles. Desalting by  
Electrodialysis. *Chemical Engineering*, 73, (11), 153 (1966).
5. U. Merten. "Desalination by Reverse Osmosis".  
The M. I. T. Press, Massachusetts, 1966.
6. R. E. Lacey. Membrane Separation Processes.  
*Chemical Engineering*, 79 (19), 56 (1972).
7. S. Manjikian. *Industrial Engineering Chemical Production  
Research Development.* 6 , 23 (1967).
8. S. Sourirajan and T. S. Godindan. " Membrane Separation of  
Some Inorganic Salts in Aqueous Solutions ", *Proceedings of the  
First International Symposium of Water Desalination.*, U. S.  
Government Printing Office, Washington D. C. (1967).
9. J. W. Richter and H. H. Hoehn, *Patente U. S. A.* No. 3,567,632  
(1971)
10. Characterization of Cellulose Acetate Butyrate Membranes.  
*Water Research and Development Progress Report No. 654,*  
Office of Saline Water, U. S. Department of Interior, 1971.

11. Investigation of Cellulose Ether Esters for Reverse Osmosis Membranes. Water Research and Development Progress Report No. 630, Office of Saline Water, U. S. Department of Interior, 1970.
12. Development of Cellulose Triacetate Hollow Fiber Reverse Osmosis Modules for Brackish Water Desalination. Water Research and Development Progress Report No. 763, Office of Saline Water, U. S. Department of Interior, 1971.
13. Synthesis and Evaluation of New Membrane Candidates for Application in Reverse Osmosis. Water Research and Development Progress Report No. 660, Office of Saline Water U. S. Department of Interior, 1971.
14. H. K. Lonsdale and H. E. Pdall, "Reverse Osmosis Membrane Research", Plenum Press, New York, N. Y., 1972.
15. Improved Reverse Osmosis Membranes, Water Research and Development Progress Report No. 729, Office of Saline Water, U.S. Department of Interior, 1971.
16. R.N. Rickles and H.Z. Friedlander. The Basics of Membrane Permeation. Chemical Engineering, 73, (9), 167 (1966).
17. Economic Analysis of the Membrane Water Desalting. Water Research and Development Progress Report No. 638, Office Of Saline Water, U.S. Department of Interior, 1970.
18. S. Sourirajan and S. Loeb in "Saline Water Conversion II",

Advances in Chemistry Series, 38, 117 (1963).

19. S. Manjikian., Industrial Engineering Chemical Production, Research Development Progress Report No. 378, Office of Saline Water, U. S. Department of Interior, 1968.
20. Oscar Efrafn Aguilar Gamero. "Diseño y Desarrollo de Membranas de Acetato de Celulosa para un Sistema Desalador por Osmosis Inversa". Tesis de Lic. Facultad de Química. U. N. A. M., México D. F., 1974.
21. Luis Felipe del Castillo. "Guía Experimental de Calor y Fluidos" (Versión Preliminar), Centro de Investigación de Materiales, Asociación Nacional de Universidades e Institutos de Enseñanza Superior, U. N. A. M. México D. F., 1974.
22. Edgar Guillermo Sigler Andrade. "Módulos de Arreglo Mecánico Tubular para Desalación por Osmosis Inversa "Tesis de Lic. Facultad de Química, U. N. A. M., México D. F., 1974.
23. The Mechanism of Formation of "Skinned" Type Membranes and Their Characterization. Water Research and Development Progress Report No. 774, Office of Saline Water, U.S. Department of Interior, 1972.
24. Multicomponent Reverse Osmosis Membranes. Water Research and Development Progress Report No. 766, Office of Saline Water, U. S. Department of Interior, 1972. pp. 123-125.
25. M. A. Frommer, R. Matz, and U. Rosenthal. Precipitation of

Cellulose Acetate Membranes in Aqueous Solutions, Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development. 10, 193 (1971).

26. U. Merten. "Desalination by Reverse Osmosis" , The M.I.T. Press, Massachusetts, 1966. pp. 59.
27. Multicomponent Reverse Osmosis Membranes. Water Research and Development Progress Report No. 766, Office of Saline Water, U. S. Department of Interior, 1972. pp. 117.
28. S. Manjikian, S. Loeb, and J. W. McCutchan. "Improvement in Fabrication Techniques for Reverse Osmosis Desalination Membranes" Proc. First Intn'l Desalination Symposium., Washington D. C. Vol. 2, pag. 159, 1965.
29. Evaluation of Cellulose Acetate Membrane Properties as Related to System Configuration, Water Research and Development Progress Report No. 670, Office of Saline Water, U. S. Department of Interior, 1971.

## VII. Apéndices.

### A. Presión Osmótica.

En ósmosis normal, el flujo de solvente se produce porque no hay equilibrio, esto es, la energía libre por mol de un lado es diferente de la energía libre por mol de otro lado. El equilibrio se alcanza precisamente cuando se igualan.

Bajo la condición de equilibrio existe una presión hidráulica mayor en el lado de la solución que en el lado del solvente puro. La diferencia en presión requerida es llamada presión osmótica de la solución.

Para cualquier solución y no solo para aquellas que están en contacto con una membrana, el cambio de energía libre que experimenta, se expresa en función de la energía libre de Gibbs de la siguiente forma:

$$dG = SdT + VdP + \sum \mu_i d n_i \quad (1)$$

donde: G, es la energía libre de la solución, S, es la entropía de la solución, V, es el volumen total, P, es la presión total,  $\mu_i$ , es el potencial químico de la especie i, definido como:

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{d n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

donde:  $n_i$  es el número de moles de la especie i,  $n_j$ , es el número de moles de la especie j.

De la ecuación (1) podemos ver que:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \mu_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \mu_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} dn_i \quad (2)$$

Comparando (1) y (2), vemos que:

$$(a) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \mu_i} = -S$$

$$(b) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \mu_i} = V$$

$$(c) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} = \mu_i$$

y de (c)

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial P}\right) = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)$$

Tal que:

$$\left(\frac{d\mu_i}{dP}\right)_{T, \epsilon, n_j} = \left(\frac{dV}{dn}\right)_{T, P, \epsilon, n_j} = V_i \quad (3)$$

Donde  $V_i$ , es definido como el volúmen molar parcial de la especie

i; de (3):

$$d\mu_i = V_i dP$$

Para nuestro sistema, aplicamos presión "P" en el lado de la solución, que en el lado del solvente es una presión de referencia, referida como cero. Por estó, los límites de integración de la ecuación (3) son "0" y "P":

$$\begin{aligned} \int_0^P d\mu_i &= \int V_i dP \\ \int_0^P d\mu_i &= V_i \int dP \\ \mu_i(P) - \mu_i(0) &= V_i P \end{aligned} \quad (4)$$

La condición de equilibrio osmótico es que el potencial químico del solvente bajo presión en el lado de la solución, sea igual al potencial químico del solvente puro en el lado sin presión, esto es:

$$\mu_i(P) = \mu_i^{\circ}(0) \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación ( 5 ) en la ecuación ( 4 ) y teniendo en cuenta que en el equilibrio osmótico, la presión - hidráulica requerida, P, es igual a la presión osmótica,  $\Pi$  de la solución, tenemos:

$$\begin{aligned}\mu_i^{\circ}(0) - \mu_i(0) &= V_i P \\ \mu_i^{\circ}(0) - \mu_i(0) &= V_i \Pi\end{aligned}\quad (6)$$

A una presión y temperatura dadas, el potencial químico en términos de la fugacidad se define como:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i^* \quad (7)$$

La fugacidad  $P_i^*$  es una presión parcial idealizada de un componente en una solución o una presión de vapor parcial idealizada en una mezcla de gases. La fugacidad, en el caso de un gas perfecto, es igual a la presión parcial o a la presión de vapor parcial.

Sustituyendo la ecuación ( 7 ) en la ecuación ( 6 ):

$$-RT \ln \frac{p_i^*(0)}{p_i^{\circ}(0)} = V_i \Pi \quad (8)$$

La cual en función de las actividades :

$$-RT \ln a_i = V_i \Pi \quad (9)$$

donde la actividad  $a_i$  es:

$$a_i = \frac{p_i^*(0)}{p_i^{\circ}(0)} \quad (10)$$

A presiones relativamente bajas, la fugacidad iguala a la presión parcial  $P_i$ ; y la ecuación ( 8 ) se transforma en:

$$- RT \ln \frac{p_i(o)}{p_i^{\circ}(o)} = V_i \pi \quad ( 11 )$$

Si se conoce la presión parcial del solvente en la solución y la presión de vapor del solvente puro se puede calcular  $\pi$ . Sin embargo, si las soluciones obedecen la Ley de Rault, se puede calcular la presión osmótica en función de las concentraciones, ya que la ecuación ( 11 ) se transforma en:

$$\begin{aligned} p_i(o) &= p_i^{\circ}(o) N_i \\ -RT \ln N_i &= V_i \pi \end{aligned} \quad ( 12 )$$

donde  $N_i$ , es la fracción mol de la especie  $i$ .

Para soluciones en general, la ecuación (12) se transforma en:

$$- RT \ln N_i \gamma_i = V_i \pi \quad ( 13 )$$

donde  $\gamma_i$ , es el coeficiente de actividad.

Sin embargo, es más conveniente calcular la presión osmótica en función de la concentración del soluto que en función del solvente, para lo que se define  $\Phi$  o coeficiente osmótico<sup>&</sup>.

$$\ln a_1 = \frac{\sqrt{m_2 w_2} \Phi}{1000} \quad ( 14 )$$

---

& R. Robinson, y R. N. Stokes., "Electrolyte Solutions"  
2nd. Ed.; Bletterworth's, 2nd. Ed., 1955 (p. 29).

donde  $a_1$  es la actividad del solvente, agua,  $\nu$  es un término necesario para electrolitos y se refiere al número de moles de ion que son posibles de la disociación completa de una mol del electrolito,  $m_2$  es molalidad, o sea, moles de soluto por kilogramo de agua,  $w_1$ , es el peso molecular del agua, 18; 1,000, es gramos de agua por kilogramo de agua.

Sustituyendo la ecuación ( 14 ) en la ecuación ( 9 ):

$$\pi = \frac{\nu RT w_2 \phi m_2}{1000 V_1} \quad ( 15 )$$

La ley de Van't Hoff de presión osmótica, es usada para soluciones diluidas, tal que,

$$\ln N_1 = \ln (1 - N_2) \quad ( 16 )$$

que al sustituirla en la ecuación ( 12 ) produce:

$$\pi = -RT/V_1 \ln (1 - N_2) \quad ( 17 )$$

y

$$\ln (1 - N_2) \approx -N_2 \quad ( 18 )$$

Sustituyendo la ecuación ( 18 ) en la ecuación (17) se

obtiene:

$$\pi = \frac{RT N_2}{V_1} \quad \text{Ley de Van't Hoff.}$$

Para electrolitos que se disocian completamente ésta

ley se modifica:

$$\pi = \frac{\nu RT N_2}{V_1} \quad ( 20 )$$

La ecuación ( 19 ) se puede expresar en forma similar

a la ley de un gas perfecto, tal que:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad ( 21 )$$

donde  $n_2$  son las moles de soluto. Sustituyendo la ecuación ( 21 ) en la ecuación (20) tenemos:

$$\pi = \frac{\int RT \frac{n_2}{n_1}}{V_1} \quad ( 22 )$$

tal que:  $n_2 RT = \pi V_1 n_1 \simeq \pi V_1^{\circ} n_1 = \pi V$

donde se asume que:

$$V_1 \simeq V_1^{\circ} \quad ( \text{Volúmen molar del solvente puro} ) .$$

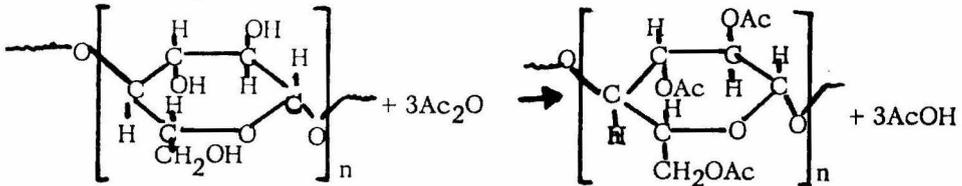
## B. El Acetato de Celulosa

La celulosa es el polisacárido más abundante en la naturaleza, ya que constituye las paredes celulares de los vegetales, y comprende al menos una tercera parte de la materia vegetal. La celulosa es un polímero natural, altamente lineal que consiste de cientos de unidades anhidroglucosa entrelazadas para formar una cadena de poli- $\beta$ -glucósido. El número de unidades anhidroglucosa varía de acuerdo a la fuente de la celulosa. Por ejemplo, la celulosa natural contiene más de 3,500 unidades anhidroglucosa por molécula; las fibras de algodón, entre 500 y 3,000; y la pulpa de madera, entre 600 y 1,300. El peso molecular de estos materiales se encuentra cerca de 100,000 para algunas pulpas de madera a más de 500,000 para celulosa natural. Cada unidad anhidroglucosa en la cadena molecular contiene tres grupos hidroxilo libres -un grupo alcohol primario y dos grupos alcohol secundarios-. Los grupos hidroxilo son relativamente pequeños en tamaño. Esto, con su distribución regular a lo largo de la cadena, permite el empaquetamiento cerrado de las cadenas adyacentes.

Cada grupo hidroxilo en la molécula de celulosa ofrece un posible punto de esterificación para producir ésteres de celulosa. Al usar anhídrido o ácido acético para la esterificación, se obtiene el acetato de celulosa.

La producción comercial del acetato de celulosa es por

medio de la esterificación de la celulosa purificada con anhídrido acético. El proceso de manufactura consiste de cuatro pasos básicamente: (a) Acetilación, la celulosa, como fibras purificadas - de algodón o pulpa de madera, reacciona con el anhídrido acético en presencia de un catalizador (ácido sulfúrico o cloruro de zinc) para formar el éster de celulosa, conteniendo 44.8 % de contenido combinado de acetilo o 62.5 % expresado como ácido acético combinado (la acetilación directa a un grado de acetilación predeterminado no es factible si se desea un producto uniforme y soluble). Conforme la siguiente reacción:



(b) Hidrólisis, el producto acetilado completamente es hidrolizado al grado de hidroxilo o contenido de acetilo deseado, en un medio ligeramente ácido y en presencia de un catalizador. Los grupos acetilo en los grupos hidroxilo secundarios son preferentemente reemplazados.

(c) Precipitación, en el grado deseado de hidrólisis, el éster de celulosa es precipitado con agua, vaciando lentamente el semifluido dentro de un recipiente agitado, donde la concentración de ácido acético se mantiene a 25% por adición de soluciones acuosas diluidas de ácido acético.

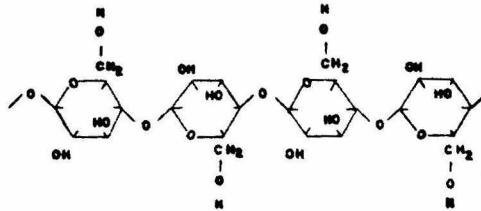
(d) Secado, el éster de celulosa precipitado es lavado hasta que

se encuentre libre de trazas de ácido no combinado y centrifugado para reducir su contenido de agua. Posteriormente es secado en un secador de vacfo, obteniéndose el acetato de celulosa blanco y amorfo. Dependiendo del proceso, se puede obtener en forma de polvo o en forma de escamas. Por medio del control en las condiciones del proceso, se pueden obtener los diferentes acetatos de celulosa que difieren en contenido de acetilo y viscosidad.

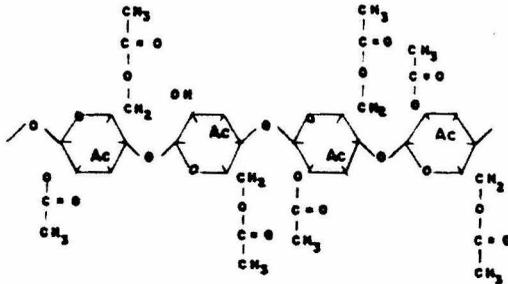
Los acetatos de celulosa de Eastman tienen contenidos de acetilo entre 38 y 40 %, encontrándose entre diacetato y triacetato, son designados como acetatos de celulosa tipo lacas (dado su uso en la manufactura de lacas). Como se indica en la Figura No. 21-C, la estructura molecular del acetato de celulosa tipo laca E-398, la presencia de los grupos hidroxilo relativamente pequeños y los grupos acetilo en la cadena reducen la regularidad en la estructura de la misma. Los grupos hidroxilo son tan pocos en número que hay muy poca oportunidad de enlaces de hidrógeno entre cadenas.

El reemplazamiento de los suficientes grupos acetilo del triacetato para dar un contenido de acetilo entre 38 y 40 % cambia favorablemente las características de solubilidad. Puesto que solventes de polaridad media de bajo costo son excelentes para el material resultante en comparación con el limitado número de solventes para el triacetato. Conforme la sustitución se disminuye, se requieren solventes de ma

ACETATO DE  
CELULOSA



TRIACTATO DE  
CELULOSA



ACETATO DE  
CELULOSA  
(TIPO E - 398)

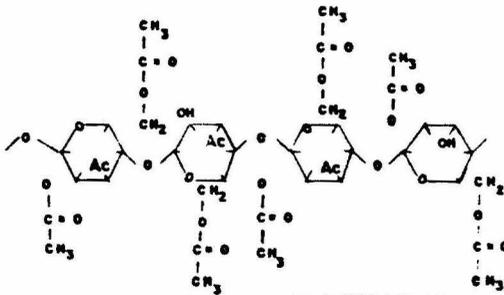


Figura No. 21 Representaciones Moleculares de Celulosa, Acetato de Celulosa y Triacetato de Celulosa.

yor polaridad hasta, un contenido de acetilo de 13 a 19 % en que el ester resultante es soluble en agua pero insoluble en solventes orgánicos, como podemos ver en la siguiente clasificación:

- A. - Soluble en cloroformo pero insoluble en acetona (contenido de acetilo arriba de 43 %).
- B. - Soluble en acetona pero insoluble en cloroformo (contenido de acetilo entre 37 y 42 %).
- C. - Insoluble en acetona pero soluble en 2-metoxietanol (contenido de acetilo entre 24 y 32 %).
- D. - Insoluble en 2-metoxietanol pero soluble en agua (contenido de acetilo entre 13 y 19 %).
- E. - Insoluble en todos los solventes ya mencionados (contenido de acetilo menor de 13 %).

La viscosidad, es una medida del grado de polimerización o longitud de la cadena, y del contenido de acetilo. Estos afectan apreciablemente las propiedades de los productos hechos de los ésteres. De aquí que Eastman emplee estos dos valores como medio de identificación, así como el grado en que el acetato de celulosa es obtenido.

El sistema de identificación es por medio de una letra y cuatro números: E - 394 - 30, donde: la letra indica el grado, " E " indica el grado filtrado en forma de polvo, "A" denota forma de escamas. El contenido de acetilo es indicado por los tres números siguiente

tes a la letra, e indica el contenido de acetilo promedio como porcentaje en peso, omitiéndose el punto decimal. Por último, la viscosidad del éster es expresada en función del último número.

Entre más alto sea éste número para la viscosidad, más grandes será el peso molecular; para valor más bajo de viscosidad más bajo es el peso molecular.