

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**PROPIEDADES SELECTIVAS EN MEMBRANAS
SEMIPERMEABLES DE ACETATO DE CELULOSA**

156

ANGEL FLORES SILVA

INGENIERO QUIMICO

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: TESTES 1976
ADQ. MF
FECHA 6
PROC. 157



QUIMICA

JURADO ASIGNADO

Presidente: Julio Terán Zavaleta
Vocal: Fernando Iturbe Hermann
Secretario: Ricardo Vera Graziano
1er. Suplente: Guillermo Alcayde Lacorte
2do. Suplente: Rolando A. Barrón Ruiz

Sitio donde se desarrolló el tema:

Centro de Investigación de Materiales, U.N.A.M.

Sustentante:


Angel Flores Silva

Asesor:


Dr. Ricardo Vera Graziano

Supervisor Técnico:


M. en C. Luis Felipe del Castillo D.

A LA MEMORIA DE MI MADRE

quien me supo impulsar a la
superación dando su mayor
esfuerzo.

La presente tesis forma parte de un programa de investigación en Desalación por Osmosis Inversa que dirige el M. en C. Luis Felipe del Castillo D., en el CIM, U.N.A.M.

M. en C. Luis Felipe del Castillo D.

como un reconocimiento simbólico
a quien con tanto interés dirigió
este trabajo.

A Mi Director de Tesis
Dr. Ricardo Vera Graziano

con agradecimiento.

INDICE

Pág.

INTRODUCCION

CAPITULO I - PROCESOS DE PERMEACION CON MEMBRANAS

A.	Tipos de Membranas	1
B.	Propiedades Selectivas de la Membrana de Acetato de Celulosa	2
C.	Comportamiento Selectivo de la Membrana de Acetato de Celulosa	3
D.	Procesos de Permeación con Membranas	6
E.	Discusión del Perfil de Concentración	9
F.	Separación por Osmosis Inversa	14

CAPITULO II - APLICACIONES DE LA OSMOSIS INVERSA

A.	Desalación de Aguas Salobres	19
B.	Industria de Alimentos	21
C.	Industria de la Pulpa y del Papel	25
D.	Industria Motriz	28
E.	Industria de Pesticidas	30
F.	Conclusiones	31

CAPITULO III - AVANCES RECIENTES EN OSMOSIS INVERSA

A.	Separación de Solutos Inorgánicos en Soluciones Acuosas	40
B.	Separación de Hidrocarburos	43
C.	Separación de Alcoholes, Fenoles y Acidos Monocarboxílicos	45
D.	Separación de Aldehídos, Cetonas, Eteres, Esteres y Aminas	49
E.	Separación de Aminoácidos	50

CAPITULO IV - EXPERIMENTO

A.	Elaboración de Membranas	54
B.	Parámetros que Caracterizan las Membranas	56
C.	Prueba de Membranas	59
D.	Toma de Datos y Resultados	64
E.	Comportamiento de la Membrana	67
F.	Conclusiones	70

BIBLIOGRAFIA

APENDICE I

INTRODUCCION

El presente trabajo es una descripción de los alcances de la Ósmosis Inversa, así como sus aplicaciones en la industria y avances en la investigación.

En este campo de la investigación se aportan las experiencias acumuladas en la elaboración de membranas para desalar, y la relación de los diferentes parámetros que determinan el comportamiento y funcionamiento de la membrana en la ósmosis inversa.

En el Capítulo I se da la composición de la membrana de Acetato de Celulosa y la proporción óptima de componentes en la solución formadora para la obtención de membranas con alto flujo de permeado y buen rechazo de sal, elaboradas según la técnica de Loeb y Sourirajan. Las ecuaciones que rigen la ósmosis inversa y el perfil de concentración en la membrana son discutidas en base a datos experimentales reportados en la literatura.

En el Capítulo II se da una recopilación de aplicaciones de la ósmosis inversa en las diferentes ramas de la industria, para tener una mejor visión de los campos que puede llegar a ocupar este proceso. Hasta la fecha, donde mayor aplicación tiene la ósmosis inversa es en la desalación de aguas salobres, pretendiéndose extenderla a la desalación de agua de mar y a las industrias aquí citadas.

En la industria química propiamente dicha, también tiene aplicación la ósmosis inversa según experimentos realizados con diferentes soluciones, las cuales se discuten en el Capítulo III, en el que se refieren solutos orgánicos e inorgánicos en soluciones acuosas diluidas, para ser separadas con membranas de Acetato de Celulosa.

En el Capítulo IV se describe la técnica de elaboración de membranas, producidas para observar la relación entre los diferentes parámetros que afectan la producción de la membrana y buscar un acomodo satisfactorio de ellos para obtener membranas de alto flujo y buen rechazo. De las pruebas de membranas se toman los datos para ver el comportamiento de los diferentes parámetros (tanto de formación de la membrana como de operación del equipo), que se reflejan en las gráficas adjuntas.

Por último se discute el comportamiento de la membrana en base a los resultados experimentales obtenidos en la elaboración y operación.

-.-.-.-.-

CAPITULO I

PROCESOS DE PERMEACION CON MEMBRANAS

A. Tipos de Membranas:

Una membrana semipermeable es un dispositivo que deja pasar selectivamente aquellos componentes que son afines a dicha membrana y rechaza los que no lo son.

Entre las membranas usadas para Osmosis Inversa (O.I.), se encuentra primeramente la de acetato de celulosa (A.C.), la cual ha sido ampliamente estudiada y discutida en la literatura por varios investigadores, entre los cuales se encuentran Manjikian, Loeb, McCutchan, Kunst, S. Sourirajan^{1,2} y otros que con sus trabajos en la elaboración de este tipo de membranas han contribuido al mejoramiento de ellas, con el fin de obtener mayores flujos de permeado y mejor rechazo de solutos para las diferentes aplicaciones, ya sea en soluciones de diferente concentración como aguas salobres, aguas de mar, aguas de desecho, etc., o en soluciones de sustancias orgánicas, como sucede en la industria de los alimentos.

Además de la membrana de A.C. ampliamente conocida, se han reportado últimamente otros tipos de membranas como son la de poliamida aromática³ y la de polietilenimina⁴, las cuales parecen exhibir mejores propiedades de rechazo de compuestos orgánicos a la misma velocidad de flujo.

Una de las diferencias que existen entre estos tipos de membranas, además de su composición, es el carácter polar, el cual es una propiedad muy im-

portante en la membrana; de él dependerá la buena separación del soluto en cuestión, este carácter polar ha sido relacionado con el parámetro de energía libre ($-\Delta\Delta G/RT$); empleado por S. Sourirajan^{5,6}, y que tiene un valor para cada ión, dependiendo solamente de la naturaleza química del solvente y del material de la membrana, resultando independiente del tamaño promedio del poro en la superficie de la membrana. Con este parámetro se encuentra que el carácter polar del material de la membrana de A.C. puede ser descrito como básico (aceptor de protones) y el carácter polar de la membrana de poliamida aromática puede ser descrito como ácido (donador de protones).

B. Propiedades Selectivas de la Membrana de Acetato de Celulosa:

Dentro de los diferentes tipos de membranas que existen, en este trabajo nos referiremos únicamente a las membranas que tienen como polímero base el A.C. En estas membranas hay variaciones en su composición, dependiendo del número de componentes que intervienen en su formación y de la proporción en que dichos componentes se adicionan.

Se diferencian tipos de membranas de A.C., las que contienen electrolitos y las que no contienen electrolitos. Dentro de las últimas, la solución formadora de la membrana es un sistema ternario compuesto por A.C., Formamida y Acetona.

El polímero usado para la elaboración de membranas tiene la siguiente designación: $\phi nnn-n$. . donde ϕ es una letra (generalmente E) que se refiere

a la procedencia del A.C. y n es un número; en los tres primeros dígitos se hace referencia al porcentaje promedio de grupos acetilos insertados en la cadena polimérica, los dos últimos números o más se refieren a la viscosidad del polímero, por ejemplo: El polímero E394-45 se refiere al A.C. Eastman con un porcentaje de acetilación de 39,4 y una viscosidad de 45 c.p.

La composición óptima de la solución formadora de la membrana de A.C. con respecto a la viscosidad está dada en la Tabla I.

La composición óptima de la solución formadora de la membrana de A.C. con respecto al grado de acetilación está dada en la Tabla II.

Los datos obtenidos en las Tablas I y II fueron reportados por McCutchan durante su estancia en México en Diciembre de 1975⁷.

C. Comportamiento Selectivo de la Membrana de Acetato de Celulosa:

El comportamiento de la membrana respecto al soluto se ve regido por los siguientes factores: Los compuestos en los cuales el A.C. es soluble serán pobremente rechazados y en muchos casos pueden dañar la membrana⁸; en cambio los compuestos en los cuales no es soluble el A.C., serán fácilmente rechazados. De estas consideraciones se desprende el siguiente criterio:

1. El rechazo para una membrana dada se incrementa con el incremento en la carga iónica del soluto. La mayoría de las sales que contienen iones divalentes son completamente rechazados por la membrana.

TABLA I

Polímeros	% A.C.	% Formamida	% Acetona
E394-30	24,4	23,8	51,8
E394-45	23,8	25,0	51,2
E394-60	24,0	24,5	51,5

TABLA II

Polímeros	% A.C.	% Formamida	% Acetona
E394-40	23,96	24,92	51,12
E383-40	23,12	27,50	49,38
E376-40	22,78	28,12	49,10

2. En la serie de halogenuros de álcali, el rechazo disminuye conforme se aumenta el peso atómico del halogeno; con ácidos minerales ocurre lo contrario, conforme disminuye el peso atómico del halogeno, el rechazo aumenta.

3. Las sales de nitrato, perclorato, cianuro y tiocianato, no son rechazadas tan bien como los cloruros; las sales de amonio son menos rechazadas que las de sodio.

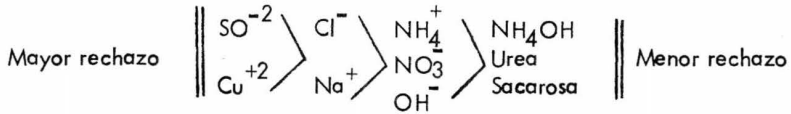
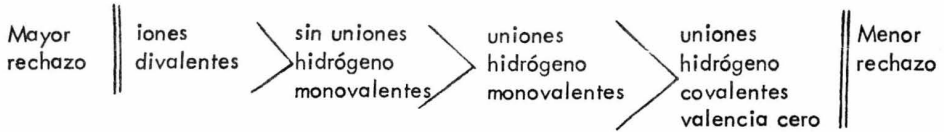
4. Muchos no electrólitos de peso molecular bajo no son bien rechazados, incluyendo soluciones de ciertos gases (amoníaco, cloruros, bióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno), ácidos débiles tales como ácido bórico y moléculas orgánicas. El rechazo de moléculas orgánicas usualmente disminuye en el orden aldehídos, alcoholes, aminas y ácidos. Para isómeros el orden es: Compuestos terciarios, compuestos iso, compuestos secundarios y compuestos primarios. Dentro de la serie homóloga, el rechazo se incrementa con el peso molecular y polifuncionalidad. Las sales de sodio de ácidos orgánicos son bien rechazadas.

5. La mayoría de las especies con peso molecular mayor a 150, sean electrólitos o no electrólitos, son bien rechazados.

6. Ciertos substituyentes de compuestos orgánicos, tales como fenol y derivados del fenol, son rechazados negativamente.

El rechazo negativo quiere decir que, en vez de salir permeado con una concentración menor de soluto, (fenol o derivados del fenol) lo tenemos con una concentración mayor de dicho soluto, es decir, el permeado producto es más concentrado que la solución alimentada inicialmente.

Con respecto a lo dicho en el punto 1 anterior, correspondiente a la carga iónica del soluto, se tiene el siguiente orden.



D. Procesos de Permeación con Membranas:

Los procesos de permeación con membranas se realizan sin que ningún medio transporte la propiedad como sucede en las membranas biológicas en donde las enzimas u otros vehículos realizan el transporte; aquí la permeación se debe a una diferencia de potencial químico a través de la membrana para cada componente. Esta diferencia de potencial químico depende de los gradientes de concentración, presión, potencial eléctrico y temperatura.

Para explicar los procesos de O.I., se utiliza la teoría de difusión-solución, bajo ciertas condiciones y suposiciones.

De acuerdo a esta teoría, cada componente se disuelve en la membrana de acuerdo a la ley de distribución de equilibrio, y la difusión a través de la membrana es debido a un gradiente de concentración.

Con la condición de que el sistema no esté afectado por un campo eléc-

trico, el flujo J para el componente i está dado por:

$$J_i(x) = - \frac{D_i(x) C_i(x)}{RT} \nabla \mu_i(x) \quad (1)$$

En donde:

$J_i(x)$ = la velocidad de flujo para el componente i en la posición x de la membrana.

$D_i(x)$ = coeficiente de difusión medio para el componente i en la posición x de la membrana.

$C_i(x)$ = concentración del componente i en la posición x de la membrana.

$\mu_i(x)$ = potencial químico del componente i en la posición x de la membrana.

La equivalencia de este potencial está dado en el apéndice I.

Para un estado estable e isotérmico, la concentración de entrada a la membrana $c_i(l_1)$ y la concentración de salida de la membrana $c_i(l_2)$ son constantes, y para ello el perfil de concentración adecuado es el de Lee⁹, Fig. I.1.

Este perfil es del tipo lineal y supone que toda la membrana es activa y la separación de soluto ocurre en toda ella.

En el estado de equilibrio los potenciales químicos en la solución y en la membrana del mismo lado son iguales, esto es:

$$\mu_{i1}^s = \mu_{i1}^m \quad \text{y} \quad \mu_{i2}^s = \mu_{i2}^m \quad (2)$$

Los superíndices s y m se refieren a la solución y a la membrana respectivamente.

El desarrollo de la ecuación 2 se encuentra en el Apéndice I, encontrándose las ecuaciones de la concentración a uno y otro lado de la membrana, las cuales están dadas por:

$$C_{i1}^m = f_{i1} C_{i1}^s \quad (3)$$

$$C_{i2}^m = f_{i2} C_{i2}^s \exp[-\bar{v}_i (P_1^s - P_2^s)/RT] \quad (4)$$

Donde f_i es la constante de solubilidad para el componente i .

La fuerza de transporte se define como un gradiente de potencial químico y se debe a la concentración en ambos lados de la membrana.

$$\nabla \mu_i = - \frac{RT}{l} \frac{C_i(l_1) - C_i(l_2)}{C_i(x)} \quad (5)$$

Recordando la ecuación 1:

$$J_i = - \frac{D_i C_i}{RT} \nabla \mu_i \quad (1')$$

Substituyendo en ésta la fuerza de transporte ($\nabla \mu_i$) dada por la ecuación 5.

$$J_i = \frac{-D_i C_i}{RT} \left[- \frac{RT}{l} \frac{C_i(l_1) - C_i(l_2)}{C_i} \right] \quad (6)$$

Cancelando términos tenemos:

$$J_i = \frac{D_i}{l} [C_i(l_1) - C_i(l_2)] \quad (7)$$

$$\text{Como } C_i(l_1) = C_{i1}^m \text{ y } C_i(l_2) = C_{i2}^m \quad (8)$$

Aplicando 3 y 4 a la ecuación 7.

$$J_i = \frac{D_i}{l} \left\{ f_{i1} C_{i1}^s - f_{i2} C_{i2}^s \exp[-\bar{v}_i (P_1^s - P_2^s)/RT] \right\} \quad (9)$$

El coeficiente de partición α es la relación entre constantes de solubili-

dad, $\alpha = \frac{f_{i2}^s}{f_{i1}^s}$ por lo tanto:

$$J_i = \frac{D_i \cdot f_{i1}}{l} \left\{ c_{i1}^s - \alpha c_{i2}^s \exp\left[-\bar{v}_i (P_1^s - P_2^s) / RT\right] \right\} \quad (10)$$

La constante de permeabilidad $P_i = D_i \cdot f_{i1}$ y

$$J_i = \frac{P_i}{l} \left\{ c_{i1}^s - \alpha c_{i2}^s \exp\left[-\bar{v}_i (P_1^s - P_2^s) / RT\right] \right\} \quad (11)$$

Como se ve anteriormente el coeficiente de partición depende solamente de las constantes de solubilidad, por lo que:

$$\alpha_i = \frac{f_{i2}}{f_{i1}} = \frac{y_{i2}^s / y_{i2}^m}{y_{i1}^s / y_{i1}^m}$$

Si el coeficiente de actividad es constante en toda la membrana $\alpha_i = y_{i2}^s / y_{i1}^s$, en este sentido se hace independiente de las propiedades de la membrana.

Las ecuaciones anteriores son válidas para una serie de operaciones con membranas entre las cuales se encuentran la pervaporación, la diálisis, la permeación de gas y la ósmosis inversa.

E. Discusión del Perfil de Concentración:

Para Lee, el perfil de concentración es lineal en toda la membrana, como se ve en la figura 1.1; pero según Pusch¹⁰, el perfil de concentración real para la membrana sigue una trayectoria como la representada en la figura 1.2.

Como se ve en la figura 1.2, la concentración cae rápidamente, inmediatamente después de la superficie de la membrana; a esta zona corresponde lo que se llama

FIGURA 1.1

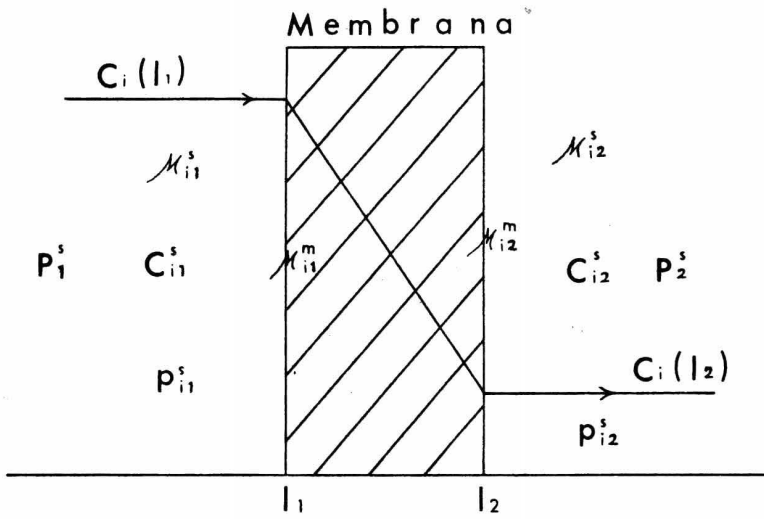
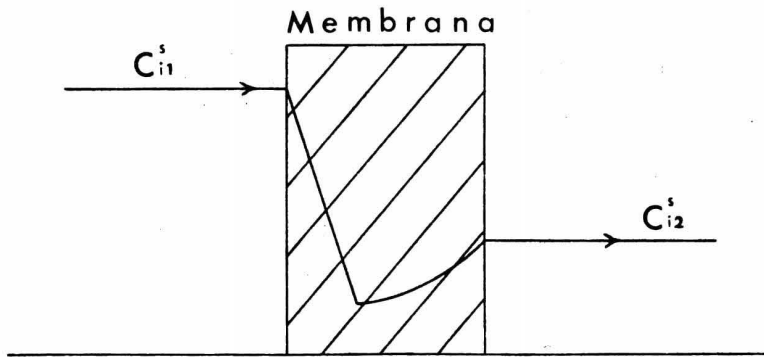


FIGURA 1.2



ma el "callo" de la membrana, el cual tiene la función del rechazo, y el resto de dicha membrana es solamente el soporte del callo y no interviene en la separación del soluto.

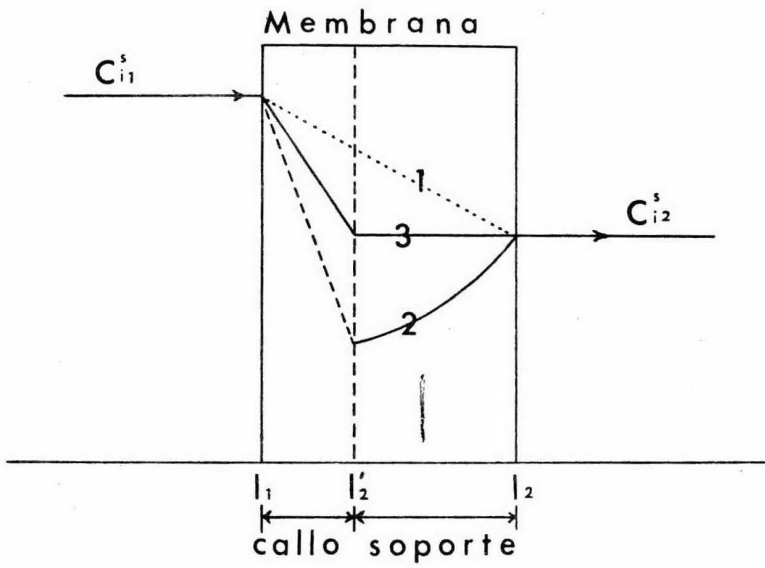
Analizando los dos perfiles de concentración anteriores, tanto la aproximación que hace Lee para un perfil de concentración lineal, como el perfil real de concentración dado por Pusch, se puede concluir un perfil de concentración para el callo con una forma lineal que no sigue ni la trayectoria de Lee ni la de Pusch, figura 1.3.

De dicha figura ① corresponde al perfil de Lee, ② corresponde al perfil de Pusch y ③ al perfil tomado para el callo. Este último se obtiene de considerar el perfil real, ya que en el tramo que corresponde al callo se presenta una disminución de concentración muy marcada, pero en la parte soporte de la membrana ($l_2' - l_2$), esta concentración aumenta a medida que se avanza hacia la superficie opuesta, contrarrestándose el efecto de la disminución de la concentración por debajo del valor C_{i2}^S , para dar la concentración final que traza el perfil de concentración final.

En este nuevo perfil se está suponiendo que la concentración en la parte soporte de la membrana permanece constante y por lo tanto la concentración que resulte a la salida del callo es la concentración final (C_{i2}^S).

El perfil de concentración de Lee es un caso idealizado en el cual se ha tomado toda la membrana como parte activa, esto implica que, a mayor espesor de dicha membrana, mayor será la separación de soluto-solvente, lo cual no está de

FIGURA I.3



acuerdo a la práctica, pues la parte realmente activa es el callo, cuyo espesor depende del tiempo de evaporación, temperatura de templado y demás variables de fabricación de la membrana. En el Capítulo IV se discuten estas dependencias en términos de resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo.

Sin embargo, se pueden aplicar las ecuaciones de Lee a este nuevo perfil $\textcircled{3}$ cambiando solamente los límites de la membrana, es decir, tomando como espesor de la membrana la parte correspondiente al callo ($l' = l_2' - l_1$).

De la ecuación 5 y la figura 1.3 para el perfil $\textcircled{3}$:

$$F_i(x) = -\frac{RT}{l'} \frac{C_i(l_1) - C_i(l_2)}{C_i(x)} \quad (12)$$

Haciendo los mismos pasos como antes

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT} \left[-\frac{RT}{l'} \frac{C_i(l_1) - C_i(l_2)}{C_i} \right] \quad (13)$$

Cancelando términos

$$J_i = \frac{D_i}{l'} [C_i(l_1) - C_i(l_2)] \quad (14)$$

Como $C_i(l_1) = C_{i1}^m$ y como se dijo anteriormente la concentración resultante a la salida del callo va a ser la concentración final, entonces,

$$C_i(l_2') = C_i(l_2) = C_{i2}^m \quad \text{y:}$$

$$J_i = \frac{D_i}{l'} \left\{ t_{i1} C_{i1}^s - t_{i2} C_{i2}^s \exp[-\bar{v}_i(P_1^s - P_2^s)/RT] \right\} \quad (15)$$

Esta ecuación es la misma que se expresa en 9.

Como antes:

$$J_i = \frac{P_i}{l'} \left\{ C_{i1}^s - a C_{i2}^s \exp[-\bar{v}_i(P_1^s - P_2^s)/RT] \right\} \quad (16)$$

F. Separación por Ósmosis Inversa:

La ósmosis depende de la existencia de una membrana selectiva, ya que permite el paso de ciertos compuestos (generalmente solvente) de una solución y rechaza otros (generalmente soluto).

Si una membrana separa dos soluciones de diferente concentración, o una solución de su solvente puro, se crea un gradiente de concentración entre ambos lados de la membrana, y debido a este gradiente, el sistema será inestable y tenderá a un equilibrio, para lo cual empieza a fluir solvente a través de la membrana en el sentido de menor concentración a mayor concentración. Ahora, si aplicamos progresivamente presión en el lado de la solución de mayor concentración, el flujo de solvente inicial se verá disminuido hasta llegar un momento en que el flujo cesará, y en ese momento, estarán en equilibrio las presiones en ambos lados de la membrana, y a dicha presión aplicada para alcanzar el equilibrio se le denomina "presión osmótica". Si seguimos aumentando presión en la misma dirección, empezará a fluir solvente en sentido contrario al que teníamos inicialmente, y a este fenómeno se le llama "ósmosis inversa".

En la separación por O.I. tenemos dos características sobre todo importantes que nos dan la efectividad de una membrana o la eficiencia del proceso, estos factores son: El flujo de permeado y la separación soluto-solvente.

1. El flujo de permeado para el solvente k está dado por la ecuación 16.

$$J_k = \frac{P_k}{l'} \left\{ C_{k1} - \alpha C_{k2} \exp\left[-\bar{V}_k (P_2 - P_1) / RT\right] \right\} \quad (17)$$

Como se dijo anteriormente, cualquier solución separado por medio de una membrana de otra solución o de su solvente puro, tiene una presión osmótica, la cual está en función de la concentración del soluto en la solución y puede ser calculada por la ecuación de Van't Hoff:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{v}_i} \ln \frac{C_{i2}^s}{C_{i1}^s} \quad (18)$$

Introduciendo este término de presión osmótica en la ecuación 17, se debe restar a la diferencia de presiones ($P_1^s - P_2^s$) para tener la diferencia de presiones real para el solvente.

$$J_k = -\frac{P_k}{l'} \left\{ C_{k1}^s - \alpha C_{k2}^s \exp[-\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi)/RT] \right\} \quad (19)$$

Para soluciones diluidas $C_{i1}^s \approx C_{i2}^s$ y:

$$J_k = -\frac{P_k C_{k1}^s}{l'} \left\{ 1 - \exp[-\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi)/RT] \right\} \quad (20)$$

2. El flujo de permeación para el soluto J es:

$$J_J = \frac{P_J}{l'} \left\{ C_{J1}^s - C_{J2}^s \exp[-\bar{v}_J (P_1^s - P_2^s)/RT] \right\} \quad (21)$$

Tomando en cuenta que $J_T = J_k + J_J \approx J_k$ debido a que el flujo de soluto es mucho menor que el flujo de solvente.

$$J_T = -\frac{P_k}{l'} C_{k1}^s \left\{ 1 - \exp[-\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi)/RT] \right\} \quad (22)$$

En el estado estable se deben de cumplir las siguientes relaciones:

$$SF_J^k = \frac{J_k C_{J1}^s}{J_J C_{k1}^s} \approx \frac{C_{k2}^s C_{J1}^s}{C_{J2}^s C_{k1}^s} \approx \frac{C_{J1}^s}{C_{J2}^s} \quad (23)$$

donde SF_J^k es el factor de separación soluto-solvente para O.I.

Substituyendo las ecuaciones 20 y 21 en 23.

$$SF_3^k = \frac{c_{3i}^s P_k / l' \cdot c_{k1}^s \{1 - \exp[-\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi) / RT]\}}{c_{k1}^s P_3 / l' \cdot c_{3i}^s \{1 - c_{3i}^s / c_{31}^s \cdot \exp[-\bar{v}_3 (P_1^s - P_2^s) / RT]\}} \quad (24)$$

Simplificando

$$SF_3^k = \frac{P_k \{1 - \exp[-\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi) / RT]\}}{P_3 \left\{1 - \frac{c_{3i}^s}{c_{31}^s} \exp[-\bar{v}_3 (P_1^s - P_2^s) / RT]\right\}} \quad (25)$$

Despejando SF_3^k .

$$SF_3^k = \exp[-\bar{v}_3 (P_1^s - P_2^s) / RT] + \frac{P_k}{P_3} \left\{1 - \exp[-\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi) / RT]\right\} \quad (26)$$

La expresión anterior nos representa el factor de separación soluto-solvente en función de la presión.

Analizando las ecuaciones 22 y 26 en función de la presión, encontramos que para presiones bajas de operación obtenemos un flujo de permeado dado por la ecuación 22, en la cual se desarrolla el término exponencial, quedando de la forma siguiente:

$$J_T = \frac{P_k}{l'} c_{k1}^s \frac{\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi)}{RT} \quad (27)$$

De aquí podemos observar que si P_2^s es muy pequeña o se aproxima al valor de la presión osmótica (π), el término $(P_1^s - P_2^s - \pi)$ tiende a cero y por lo tanto el flujo también tenderá a cero. Por otro lado, el factor de separación para este caso, dado por la ecuación 26, será:

$$SF_3^k = 1 - \frac{\bar{v}_3 (P_1^s - P_2^s)}{RT} + \frac{P_k}{P_3} \left[\frac{\bar{v}_k (P_1^s - P_2^s - \pi)}{RT} \right] \quad (28)$$

De donde se ve que SF_3^k será pequeño para presiones pequeñas.

Si la presión de operación fuera muy grande, el flujo de permeado de la ecuación 22 será:

$$J_T = \frac{P_A}{l'} c_{A_1}^s + \frac{P_S}{l'} c_{S_1}^s \quad (29)$$

De esta ecuación se ve que el flujo para el presente caso es grande, por estar afectado en forma proporcional por la presión.

Para el factor de separación de la ecuación 26 tenemos:

$$SF_3^k = \frac{P_A}{P_S} \quad (30)$$

El factor de separación será grande debido a que la presión ejercida por el solvente es muy superior a la del soluto, por tratarse de soluciones diluidas en las cuales la presión total es aproximadamente la misma que proporciona el solvente.

A manera de resumen, en este capítulo se habló de los diferentes tipos de membranas y en especial de las membranas de A.C., destacando su carácter polar como primordial en la selectividad de la membrana. Además, es de primera importancia el grado de acetilación del polímero, así como su viscosidad para poder determinar la proporción óptima en la cual deberán de adicionarse los componentes que integran la solución formadora de la membrana.

En la formación de la membrana se pueden variar: El espesor, el tiempo de evaporación y la temperatura de templado. Estos factores no se discuten en el

presente capítulo, y se hará en el correspondiente a la parte experimental, concebida como una técnica en la elaboración de membranas.

En los procesos de permeación se toma como hipótesis que: La operación se realiza a temperatura constante y además se trata de soluciones diluidas; con esto en base se obtienen las ecuaciones de flujo y de factor de separación que rigen la O.I.

Respecto al perfil de concentración, otra hipótesis implícita en él, es que la permeabilidad efectiva sea independiente de la presión²; pero, por otro lado, se comenta la posibilidad de que dependa de la presión, pues al comprimir la membrana, ésta se deforma, dando lugar a un perfil de pendiente mayor y consiguientemente a una diferencia de potencial químico mayor debido a la concentración. La influencia de este fenómeno en el comportamiento de la O.I., no ha sido aún aclarado, y forma parte de uno de los problemas de frontera que ocupa la atención de muchos investigadores.

Una vez que conocimos las bases de la O.I. presentadas en este capítulo, en el siguiente se hace un análisis de la utilidad y aplicabilidad de la O.I., tanto en el terreno industrial como en el científico, siempre encaminado a solucionar problemas que hasta la fecha no han sido superados o no resultan costeables para el fin deseado.

- . - . - . - . - . - . -

CAPITULO II

APLICACIONES DE LA OSMOSIS INVERSA

A medida que han ido creciendo los centros urbanos, las zonas agrícolas e industriales, ha sido cada vez mayor la demanda de agua para el consumo municipal y para el sector agrícola, así como para las diferentes industrias, entre las cuales podemos citar: La industria de los alimentos, la industria de la pulpa y del papel, la industria motriz, la industria de los pesticidas, la industria química y la industria farmacéutica.

La aplicación de la O.I. en los campos señalados anteriormente ha sido producto de la investigación de nuevos métodos para abastecer los requerimientos de purificación, concentración (alimentos) o separación de sustancias. Esto ha sido posible gracias al desarrollo de nuevas técnicas en la elaboración de membranas semipermeables con cada vez mejores propiedades selectivas.

Para tener un panorama más claro de la utilidad de estas propiedades, se enfoca su aplicación a cada una de las industrias antes mencionadas.

A. Desalación de Aguas Salobres:

La gran demanda de agua potable para consumo humano, así como el requerimiento de agua con ciertas características para el consumo industrial y agrícola, ha propiciado el agotamiento de mantos acuíferos que podían llenar tales requisiciones, por lo que para recompensar dicha deficiencia se ha procedido al tratamiento de las aguas disponibles como son las de desecho y principalmente aquellas que contenen-

gan bajas proporciones de impurezas en solución, como lo son las aguas salobres (menos de 10,000 ppm de sólidos disueltos), siendo el objetivo principal llegar a cubrir todas las demandas, de la mayor fuente potencial de la tierra, que es el mar.

Hasta ahora se ha experimentado exitosamente con aguas salobres y la O.I. se ha venido perfilando como uno de los procesos más viables para obtener agua con la calidad de potable (menos de 500 ppm de sólidos disueltos).

La presión osmótica promedio (π) de las aguas salobres es aproximadamente 0,76 atm., tomando como concentración 1000 ppm. Las presiones de operación para tratar por O.I. este tipo de aguas, van de 10 a 100 atmósferas.

La presión osmótica (π) del agua de mar es aproximadamente 25,5 atm., por lo que se tienen que aplicar presiones de operación muy elevadas (mayores de 25,5 atm.) para poder tener un proceso de O.I. y, posteriormente, aumentarla para tener un buen flujo de permeado. En este punto la dificultad radica en las altas presiones de operación y los efectos de polarización debido a las altas concentraciones. Todo esto será discutido en el Capítulo IV.

Con respecto a las características del agua a procesarse por O.I., diremos que: La corriente de alimentación debe estar libre de sólidos suspendidos y de materia orgánica, pues éstos perjudican físicamente a la membrana, obstruyendo la superficie porosa y como consecuencia abatiendo el flujo de permeado y elevando la presión de operación.

Otro factor importante en este tipo de proceso es el control del pH del agua

a tratarse, el cual ayuda a precipitar sales que pudieran causar problemas de incrustaciones o taponamiento en el equipo y en la membrana. Dicho pH se recomienda sea del orden de 5 a 6, para evitar una reacción química con la membrana de acetato de celulosa, pues como se sabe, este material sufre hidrólisis en pHs extremos, llamándose hidrólisis básica a pH alto e hidrólisis ácida a pH bajo.^{16,27}

B. Industria de Alimentos:

La eliminación de agua juega un papel muy importante en la conservación de los alimentos, ya sea en el secado, enlatado o congelado. Esta eliminación trae como resultado una reducción de volumen y por ende menores costos de calentamiento, enlatado, empaque, transporte y almacenamiento.

Entre los métodos tradicionales de eliminación de agua se encuentran la evaporación a presión atmosférica y al vacío, la congelación y la destilación. Recientemente en la eliminación de agua se ha aplicado la O.I. con algunas ventajas sobre los otros métodos para cierta clase de alimentos.

En la concentración de alimentos, ya sea por O.I., o por cualquier otro método, el objetivo principal es solamente eliminar agua y ocasionalmente algunos otros compuestos indeseables, reteniendo su valor nutricional, aroma y sabor original, así como propiedades funcionales. Sin embargo, la O.I. no es la excepción a todos los métodos anteriores, ya que con ella también se tiene una pérdida en la calidad; no obstante se tienen ventajas como el no tener elevadas temperaturas que nos pueden degradar el producto, como sucede en la evaporación.

Se han hecho numerosos estudios acerca de las sustancias que proporcionan sabor y aroma, y se ha observado que en los jugos de fruta (por ejemplo), existen pequeñas cantidades de sustancias orgánicas volátiles a las cuales se les adjudica tales propiedades; estas sustancias se pueden perder si la temperatura del alimento se incrementa, además dicha materia parece presentar gran actividad en soluciones acuosas diluidas; pero tienden a ser rechazadas por la membrana selectiva, pasando solamente el agua, con lo cual el alimento no pierde sus características y su calidad.

Además de conservar los componentes de aroma y sabor, es necesario, en algunos casos, conservar alguna propiedad funcional, como lo es la propiedad anti-espumante, que por evaporación o deshidratación es muy difícil conservar, pero por O.I. es fácil conseguir y ya no se tendrá necesidad de agregar otros agentes que regeneren tal propiedad.

La O.I. tiene ventaja económica en relación a la evaporación y congelación, debido a que no necesita cambio de fase de líquido a vapor como en el primer caso, o de líquido a sólido como en el segundo, que trae como resultado costos adicionales de consumo de energía, la cual no se recupera totalmente; además la eficiencia y economía en la O.I. no dependen en gran forma del tamaño de la planta.

Por todo lo anterior, la O.I. puede competir con otros métodos de eliminación de agua cuando tiene una ventaja económica y cuando la fragilidad del producto requiere un trato suave o cuando se requiere otro tipo de fraccionamiento que no involucre solamente el agua, sino que además de ella, se tenga la necesidad de eliminar sales.

En O.I. se tienen dos tipos de productos que son: El permeado y el concentrado, y dependiendo de su importancia se les denomina como recuperación al primero y concentración al segundo; así tenemos que para el caso del permeado se dan las siguientes aplicaciones:

1. Recuperación de agua a partir de aguas de desecho.¹²
2. Recuperación de salmueras por el paso de sales, ácidos y agua a través de la membrana.

Para el caso del concentrado se dan las siguientes aplicaciones:

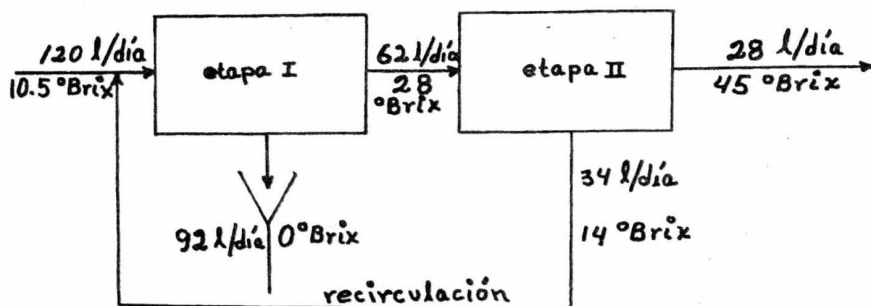
1. Concentración de proteínas. Proteínas del suero, concentración de gelatina (sin daño por calor y sin destrucción de la propiedad funcional).
2. Concentración de jugos de frutas,¹³ café, sabia de plantas¹⁴ (sin cambio de fase, sin daño por calor y sin pérdida de volátiles).
3. Concentración de jugo de piña, de soluciones de azúcar¹⁵ (sin que se quemé).
4. Concentración de soluciones de pectina (sin degradación de la longitud de la cadena).

En un buen número de plantas de O.I. localizadas en Estados Unidos, Nueva Zelanda y Australia, se han procesado sueros de queso y de requesón, separándose fracciones como: Proteínas, lactosa o sales y ácido láctico, los cuales se pueden tra-

tar una vez separados concentrándolos y posteriormente comercializándolos.

En California se localiza otra gran planta de O.I. que procesa los efluentes de una planta de fermentación de alimentos; esta planta de O.I. se encarga principalmente de eliminar solutos.

En Israel ha operado una planta piloto de O.I. en dos etapas para concentrar jugo de naranja, cuyo diagrama es el siguiente.¹⁶



Los compuestos que son responsables del aroma se dividen en dos grupos: Unos que son solubles en solventes no polares (aceite) y de alto peso molecular, y otros que son solubles en agua (polares) y de bajo peso molecular; los primeros no pasan la membrana y los segundos sí lo hacen, son químicamente similares al agua (alto contenido de oxígeno e hidroxilo), se encuentran presentes en los alimentos en mínimas cantidades, entre 10ppb y 10 ppm. El rechazo que ofrecen las membranas para dichas sustancias es pobre, excepto para membranas cuyo tamaño de poro es muy pequeño.

La facilidad de separación por O.I. depende principalmente de tres factores que son: La presión osmótica de la solución, la viscosidad y el coeficiente de difusión.

En un proceso de O.I. de una etapa, es necesario que la presión hidrostática en el aparato sobrepase el valor de la presión osmótica para que se pueda efectuar el proceso de concentración; para ésto, primeramente necesitamos conocer el valor de dicha presión osmótica para diferentes solutos y distintas concentraciones; ésto se puede lograr por medio de una bien conocida aproximación termodinámica que es la ecuación de Van't Hoff (en el caso de conocer el peso molecular de los componentes). En un evaporador el concentrado de jugo de naranja de 42° Brix, pasta de tomate a 33% y sólidos de leche concentrados a 36% tienen una presión osmótica de 1000 a 1200 Psia.

C. Industria de la Pulpa y del Papel:

Según datos estadísticos,¹⁶ en 1969 se encontraban en funcionamiento 528 fábricas de pulpa y 947 fábricas de papel en los Estados Unidos y Canadá. La aplicación de la O.I. en esta industria se orienta al procesamiento de efluentes de lavado y blanqueo de pulpas producidas por procesos químicos. Entre estos procesos se encuentran los de sulfato alcalino (Kraft), al sulfito ácido, al sulfito neutro (NSSC). La mayoría de las fábricas antiguas han gastado millones de pesos para concentrar y disponer de materia disuelta en los efluentes, además por la necesidad de grandes volúmenes de agua para los diferentes procesos, se tiene que recurrir a la recirculación de ella; sin embargo, debe ser tratada para eliminar contaminantes que a la vez se concentran y recuperan antes de poder ser utilizados nuevamente. La aplicación de la O.I. hace posible la recirculación, pues se llega a recuperar un 90% o

más del flujo de los efluentes en las diferentes operaciones unitarias individuales como: Limpieza, blanqueo y procesos de agua relacionados con la concentración de materiales disueltos en pequeñas cantidades, cuya concentración final amerita un proceso más económico.

Las aguas de lavado y los efluentes de la planta de blanqueo que resultan de los diferentes sistemas para preparar pulpa y para blanqueo, generalmente contienen un 25% de la carga total de materia orgánica, son concentrados por O.I. para recuperar agua (para reuso), así como solutos que intervienen en los diferentes procesos. Estos procesos son: Kraft alcalino, sulfito ácido, sulfito neutro y bisulfito alto rendimiento; de los efluentes de blanqueo se tienen contaminantes del agua tales como hipocloritos, cloruros, dióxidos de cloro, sistemas de peróxidos y varios ácidos y álcalis que se extraen de las etapas de blanqueo.

La O.I. se puede aplicar económicamente en tres diferentes áreas en los procesos de la industria de la pulpa y del papel como son:

1. Recuperación de valores orgánicos e inorgánicos.
2. Concentración de contaminantes para disponer de un procesamiento más económico.
3. Recuperación de agua limpia que se pueda recircular en el proceso.

En las fábricas de pulpa, los efluentes contienen sustancias orgánicas e

inorgánicas que tienen un valor apreciable y que una vez concentradas se pueden comercializar; tales efluentes se obtienen de las operaciones de lavado de la pulpa que tiene lugar después del proceso de digestión de la madera.

Lo que hasta ahora se ha utilizado para concentrar los sólidos en el licor de cocción, son evaporadores de múltiple efecto que concentran la solución a un 50% de sólidos y cuyo costo es de 25 a 75 pesos/1000 galones de agua eliminada, que es muy superior al costo estimado para el proceso por O.I., en cual es de 12.50 a 25 pesos/1000 galones de agua recuperada.

Para la concentración de contaminantes tales como los componentes coloreados, así como la lignina, fosfatos, nitratos, u otras sales, se puede usar O.I. en una etapa, ya sea para eliminar unos o concentrar otros.

Al mismo tiempo que se separan sustancias orgánicas e/o inorgánicas, o se concentran contaminantes, se pretende aprovechar el agua de permeado para recirculación, la cual tiene un bajo nivel de color y de materia disuelta y prácticamente ningún sólido suspendido. Desafortunadamente la O.I. está limitada a relativamente pocos efluentes de los muchos que existen en el procesamiento de la pulpa y del papel.

Para poder aplicar la O.I. en algunos efluentes, sólo es necesario dar un pretratamiento que consiste en eliminar las fibras grandes, ajustar el pH a valores de 3.5-7.5, y ajustar la temperatura dentro del intervalo 30°C - 40°C. Un pH fuera de este margen ocasiona la hidrólisis de la membrana y una temperatura superior a 40°C aumenta dicha hidrólisis.

D. Industria Motriz:

En la industria motriz, los principales problemas de contaminación resultan de los grandes volúmenes de agua utilizados en el terminado de materiales metálicos, así como en los procesos de maquinado y algunos otros, entre los cuales se encuentran:

1. Agua de enfriamiento utilizada en las operaciones de cortado de metales.
2. Pintado electroforético.
3. Decapado de metales.
4. Galvanoplastia.

Todas estas operaciones dan origen a efluentes que contienen contaminantes altamente tóxicos tales como: Cianuro, Cromo, Níquel, Cobre y Zinc.

La O.I. se puede aplicar para recuperar la mayor parte de estos elementos, al mismo tiempo que produce agua limpia para ser usada nuevamente.

El agua que se utiliza como refrigerante en el cortado de metales, generalmente es agregada de otros efluentes, y puede ser tratada con el fin de concentrar la solución diluida y recuperar los metales presentes que por su valor ameriten tal proceso, quedando como subproducto el agua para reuso.

Los efluentes provenientes del enjuague de los cuerpos pintados, general-

mente se tratan usando membranas de ultrafiltración que son suficientes para retener la pintura; pero si se requiere una separación de mayor calidad se utiliza una membrana de O.I.

La O.I. es pues, un sistema de desmineralización y un proceso de concentración que será aplicable cuando:

1. Se requiera reducir un volumen de agua .
2. Se pueda recobrar un material que tiene algún valor .
3. Se requiere recuperar, conservar el agua .
4. La concentración de los contaminantes mejore la eficiencia del tratamiento de aguas de desecho .

En la industria motriz, la función principal de la O.I. es el recuperar sólidos que se encuentran disueltos en agua . El rechazo de un ion por la membrana aumenta con el tamaño del ion y con el aumento de valencia, como sucede con el Ca y Mg en relación con el Na y K. Por otro lado, en el recubrimiento con metales se producen efluentes que contienen Ni, Fe, Cr, Zn y Cu, los cuales tendrán un buen rechazo por la membrana si se encuentran en condiciones adecuadas de pH y de temperatura, como sucede con el Cr hexavalente (cromatos), el cual tiene un rechazo de 99%. El rechazo de Cr trivalente así como Ag, Au, Estaño, Pb, Al y Zn, son excelentes (alrededor de 99,5%).⁸

El ion CN^- puede ser rechazado en soluciones alcalinas, pero como en tales condiciones la membrana sufre degradación, se recurre a la neutralización (con cloro),

para formar compuestos complejos que sean fácilmente rechazados y no perjudiquen la membrana de A.C.

E. Industria de Pesticidas:

Los pesticidas se han utilizado no sólo para aumentar la producción de alimentos y fibras, sino para librarse de epidemias, plantas nocivas, animales salvajes, etc. Los pesticidas imparten un olor y sabor desagradable y como son muy resistentes a la descomposición, se les ha encontrado en los alimentos directos del hombre como son: Leche, tejidos de peces, animales salvajes, y en todo tipo de aguas (municipales, irrigación y recreativas). La principal fuente de contaminación la tenemos en las fábricas de dichos productos.

Se han hecho numerosos estudios para eliminar todo tipo de pesticidas de los efluentes provenientes de la manufactura de éstos, y entre los procesos estudiados están: Tratamientos por lodos activados, oxidación química, coagulación y filtración, adsorción (carbón activado, cambio de ion, arcilla saturada, silicato de Al hidratado), extracción líquido-líquido, y degradación fotoquímica.

Se ha estudiado la eliminación de algunos pesticidas clorados, incluyendo DDT, TDE, BHC y lindano por O.I., con membranas de A.C.

El funcionamiento de la membrana es determinado por el grado de contaminante eliminado y el flujo de permeado de agua purificada a través de la membrana. Esto depende de las propiedades físicas y químicas de los contaminantes, como también del material de la membrana.

En un experimento realizado con membranas de A.C. y Polietilenimina-
unión transversal designada como NS-100, tratando los principales pesticidas fabrica-
dos actualmente, se obtuvieron los datos presentados en las Tablas III, IV, V y VI.⁴

F. Conclusiones:

La tecnología desarrollada hasta ahora en la fabricación de membranas, per-
mite que la aplicación de la O.I. en varias ramas de la industria sea eficiente y eco-
nómica; por un lado las presiones de los gobernantes en el sentido de saneamiento del
ambiente, que trae como consecuencia la reducción de contaminación en aguas de
desecho, dan la oportunidad de recuperar algunos contaminantes que tienen algún va-
lor y además permiten aprovechar la recirculación de dicha agua en el proceso y re-
ducir los costos; por otro lado la inquietud científica por desarrollar nuevos métodos
que satisfagan las necesidades actuales y futuras, han favorecido el desarrollo de la
O.I.

Las industrias en las cuales ha sido posible la aplicación de la O.I. son la
de alimentos, la motriz, cortado de metales, papel, pulpa y química orgánica.

El procesamiento de aguas de desecho y las especies que es posible recupe-
rar por O.I. son:

1. Fierro y Acero; especies recuperables Fe^{2+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-}
(peso molecular PM menor de 100).

TABLA III
CLASIFICACION Y PROPIEDADES DE PESTICIDAS

Nombre comercial	Nombre químico	Peso molecular	Clasificación química	Tipo	Solubilidad (ppm.)	Toxicidad oral mg/kg.
Diazinon	o,o-dietil o-(2-isopropil-6-metil-4-pirimidinil) - fosforotioate	304	Organofosforoso	Insecticida	40	76-108
Malation	o,o-dimetil fosforoditioate de dietil mercaptosucinato	330	Organofosforoso	Insecticida	145	2 800
Paration	o,o-dimetil o-p-nitrofenil fosforotioate	291	Organofosforoso	Insecticida	20-25	6-15
Metilparation	o,o-dimetil o-p-nitrofenil fosforotioate	263	Organofosforoso	Insecticida	50	9.4
Aldrin	1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4 ⁺ ,5,8,8 ⁺ hexahidro-1,4,endo-exo-5,8-dimetano naftaleno	365	Ciclodieno halogenado	Insecticida	0.20	55

(Continúa)

Trifuralin	α, α, α -trifluoro-2 6-dinitro-N,N-di propil-p-toluidina	335.3	Sal de base de amonio cuaternaria	Herbi- cida	24	Mayor de 10,000
Randox	Dialilcloroace- tamida	174	Derivado de ácidos carbo- xílicos alifá- ticos	Herbi- cida	19,000	700
Atracino	2-cloro-4-etil- amino-6-isopro- pilamino-s-tria- cina	216	s-triacinas	Herbi- cida	70	1,750- 3,080
Captan	N-triclorometil- tietetra hidrofta- lamida	301	Mercaptanos	Fungi- cida	Inso- luble	9,000

(Continúa)

Dieldrin	1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4,5,6,7,8,8 ^o octahidro-1,4-endo-exo-5,8-dimetano naftaleno	381	Ciclodieno halogenado	Insecticida	0.25	60
Heptaclor	1,4,5,6,7,7,8 ^o heptacloro,3,4,7,7 ^o -tetrahidro-4,7-metano indeno	373	Ciclodieno halogenado	Insecticida	0.056	130-135
Heptaclor epoxido	1,4,5,6,7,7,8 ^o heptacloro-3 ^o ,2,3,-epoxi-3 ^o ,4,7,7 ^o tetrahidro-4,7-metano-indeno	389	Ciclodieno halogenado	Metabolito del heptaclor		
Lindano	1,2,3,4,5,6-hexacloro ciclo hexano	291	Halogenuro alifático	Insecticida	7.3-10	90
DDE	1,1-dicloro-2,2--bis (p-clorofenil) etileno	318	Halogenuro aromático	Metabolito del DDT		
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-clorofenil)etano	354.5	Halogenuro aromático	Insecticida	0.0012-1	113

TABLA IV
ELIMINACION DE PESTICIDAS CLORADOS POR O.I.

Pesticida	Membrana	Cantidad de Pesticida en Solución (µg.)				Eliminado %	Adsorbido c. ^b %
		Alimentación Original	Remanente	Permeado	Adsorbido c. ^a		
Aldrin	NS-100 A.C.	142.3	6.9	N.D. ^c	135.4	100	95.15
			29.1	N.D.	113.2	100	79.55
Lindano	NS-100 A.C.	506.4	440.2	5.3	60.9	98.95	12.03
			157.5	2.5	346.4	99.51	68.40
Heptaclor	NS-100 A.C.	145.1	5.4	N.D.	139.7	100	96.28
			28.1	N.D.	117.0	100	80.63
Heptaclor epóxido	NS-100 A.C.	306.9	25.6	0.5	280.8	99.84	91.50
			71.5	0.7	234.7	99.77	76.47
DDE	NS-100 A.C.	69.0	4.2	N.D.	64.9	100	94.06
			13.6	N.D.	55.4	100	80.29
DDT	NS-100 A.C.	42.0	2.4	N.D.	39.6	100	94.29
			N.D.	N.D.	42.0	100	100
Dieldrin	NS-100 A.C.	321.3	14.9	N.D.	306.4	100	95.36
			75.7	0.4	245.2	99.88	76.31

a = pesticida presente en la alimentación original menos el determinado en el remanente y el permeado.

b = pesticida absorbido calculado / pesticida en la alimentación original . 100.

c = no detectable.

TABLA V
 ELIMINACION DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORICOS POR O.I.

Pesticida	Membrana	Cantidad de Pesticida en Solución (Mg.)				Eliminado %	Adsorción %
		Alimenta- ción ori- ginal	Remanente	Permeado	Adsorbido (calculado)		
Diazinon	NS-100 A.C.	473.7	273.5	56.6	143.6	98.05	30.31
			334.7	8.3	130.7	98.25	27.59
Metil- paration	NS-100 A.C.	913.1	542.1	4.0	370.6	99.56	40.59
			496.9	4.1	412.1	99.55	45.13
Malation	NS-100 A.C.	1,057.8	647.0	3.7	407.1	96.65	38.49
			739.9	8.9	309.1	99.16	29.22
Paration	NS-100 A.C.	747.3	363.2	1.3	382.8	99.83	51.22
			412.5	0.9	333.9	99.88	44.68

TABLA VI
ELIMINACION DE VARIOS PESTICIDAS POR O.I.

Pesticida	Membrana	Cantidad de Pesticida en Solución (mg.)				Eliminado %	Adsorción %
		Alimentación Original	Remanente	Permeado	Adsorbido		
Randox	NS-100 A.C.	326.8	286.0	4.7	36.1	98.56	11.05
			253.7	91.4	18.3	72.03	5.60
Trifuralin	NS-100 A.C.	1,578.9	530.0	0.1	1,048.8	99.99	66.43
			560.1	4.1	1,014.7	99.74	64.27
Atrazin	NS-100 A.C.	1,101.7	956.5	24.0	121.2	97.82	11.00
			851.4	176.0	74.3	84.02	6.74
Captan	NS-100 A.C.	688.9	437.0	N.D.	252.4	100	36.64
			314.7	8.4	440.1	97.78	63.88

TABLA VII

Tipo de Membrana	pH	T °C
*Acetato de celulosa	3.5 - 7.5	30 - 40
Diacetato de celulosa	5.0 - 6.5	32
Triacetato de celulosa	6.0 - 8.0	35
Poliamidas	4.0 - 9.0	49
Poliurea	5.0 - 8.0	32

* Membrana tradicional

CAPITULO III

AVANCES RECIENTES EN OSMOSIS INVERSA

Algunos de los nuevos estudios en O.I., han sido enfocados tanto a la industria química como a la farmacéutica, y aunque todavía no tienen aplicación industrial, a nivel de laboratorio y de plantas piloto se ha tenido buen éxito según reportes que se encuentran en la literatura. En este campo, más que en ningún otro, todos los factores que influyen en la separación por O.I., se explican con una serie de parámetros fisicoquímicos, los cuales dependen de la clase o serie de compuestos que se estén tratando.

A. Separación de Solutos Inorgánicos en Soluciones Acuosas:

Se han discutido mucho las bases fisicoquímicas para la separación por O.I. de iones inorgánicos, y cada investigador utiliza un parámetro para explicar el comportamiento de las diferentes variables involucradas en dicha operación.

Anderson y Heyde proponen un mecanismo basado en coeficientes de partición experimentales de solutos iónicos entre el material de la membrana y el agua. Eisenman considera que la selectividad de la membrana para diferentes iones depende de la energía libre de interacción entre los iones y el material de la membrana. Choi y Bennion determinan una movilidad relativa de álcalis, y establecen un orden para cationes que sigue la secuencia:



Con Dytnerskii et. al., la separación y velocidad de permeación está gover-

nada por el tamaño del ion hidratado, el cual se puede determinar por: $z_A^2/r_A - 0.25$, donde z_A es la valencia del anión y r_A es el radio. Glueckauf y Bean ven la separación de soluto gobernada por la repulsión electrostática, y dicha separación se incrementa con la disminución en el tamaño promedio del poro en la superficie de la membrana, la disminución del radio iónico, la disminución de la constante dieléctrica de la membrana y con la disminución de la concentración de soluto en la solución alimentada.

Matsuura, Pageau y Sourirajan en su trabajo reportan la separación de soluto gobernada por dos factores:

i. La magnitud relativa y repulsión neta de las moléculas de soluto en la interfase membrana-solución, y

ii. La estructura porosa en la superficie de la membrana.

El parámetro que estos investigadores utilizan para predecir la separación de soluto es el de energía libre para iones, el cual es una modificación de la ecuación de Born.¹⁸

$$\Delta G = -\frac{E}{\gamma_i + \Delta} \quad (1)$$

Donde:

$$E = N \frac{(z_i e_0)^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \quad (2)$$

γ_i es el radio iónico.

Δ es el ajuste del radio iónico.

N es el número de Avogadro.

z_i es la valencia del ion.

e_0 es la carga electrónica, y

ϵ_s es la constante dieléctrica del solvente.

La ecuación 1 se puede reescribir como:

$$1/\Delta G = -\frac{1}{\epsilon} z_i - \frac{\Delta}{\epsilon} \quad (3)$$

Graficando $\frac{1}{\Delta G}$ vs. z_i se forma una línea recta la cual nos muestra que a valores grandes del radio iónico, el inverso de la energía libre aumenta, tanto para cationes como para aniones monovalentes y más lentamente para cationes divalentes.

Las ecuaciones de energía libre para la solución y para la interfase membrana-solución son en forma respectiva las siguientes:

$$1/\Delta G_B = -\frac{1}{\epsilon_B} z_i - \frac{\Delta_B}{\epsilon_B} \quad (4)$$

$$1/\Delta G_I = -\frac{1}{\epsilon_I} z_i - \frac{\Delta_I}{\epsilon_I} \quad (5)$$

La energía libre necesaria para traer el ion de la solución a la interfase está dada por:

$$\Delta \Delta G = \Delta G_I - \Delta G_B \quad (6)$$

Si $\Delta \Delta G$ es positiva se necesita energía para traer el ion de la solución a la interfase, es decir, la membrana rechaza el ion; si $\Delta \Delta G$ es negativa, significa que el ion es más estable en la vecindad de la superficie de la membrana, o sea que es atraído por la membrana.

B. Separación de Hidrocarburos:

Una medida directa de la hidrofobicidad o carácter no polar de una molécula de hidrocarburo está dada por su solubilidad molar en agua. Un parámetro físico-químico basado en tales datos de solubilidad y constantes de atracción molar son las constantes de Small, que expresan la hidrofobicidad relativa de los hidrocarburos. El parámetro no polar es el mismo número de Small, pero modificado.¹⁹

El polímero A.C. tiene un carácter anfotérico (puede tanto atraer el agua (polar) o el hidrocarburo (no polar)), cuando la atracción para el agua es mayor que para el hidrocarburo, el agua es preferentemente adsorbida por la interfase membrana-solución; en este caso, el funcionamiento de la O.I. es similar al visto anteriormente; cuando la atracción del agua es igual que para el hidrocarburo, ninguno es adsorbido en la interfase membrana-solución y no es posible la separación de soluto por este método para cualquier estructura porosa de la membrana; cuando la atracción para el agua es menor que para el hidrocarburo, éste último es preferentemente adsorbido por la interfase y es el caso de los hidrocarburos no polares.

Refiriéndolos a los sistemas hidrocarburo-agua se puede establecer lo siguiente:

1. El hidrocarburo soluto es perfectamente adsorbido en la interfase membrana-solución.
2. En la capa adsorbida, la movilidad del agua es mayor que la del hidrocarburo soluto.

3. La movilidad del hidrocarburo adsorbido, disminuye progresivamente cuando se aproxima a la superficie de la membrana.

4. El incremento de la presión de operación incrementa la adsorción del hidrocarburo y agua en la interfase.

5. El incremento en la presión de operación también incrementa la movilidad de la capa adsorbida preferentemente.

Refiriéndose al comportamiento de la membrana en O.I., los siguientes son algunos de los resultados obtenibles como consecuencia de las bases anteriores:

1. La separación de soluto puede ser positiva, negativa o cero, dependiendo del grado de sorción preferencial, del número de capas inmóviles de la interfase, movilidad relativa de las especies adsorbidas, estructura del poro en la superficie de la membrana y otras condiciones de operación del proceso.

2. Con una membrana dada, un incremento en la presión de operación baja la separación de soluto.

3. A una presión de operación dada, dependiendo de su magnitud, la separación de soluto puede aumentar o disminuir con la disminución en el tamaño promedio del poro en la superficie de la membrana.

4. Entonces la capa inmóvil tiende a bloquear el área de poro disponible para el flujo del líquido y baja el gasto de permeado.

La afinidad de la superficie de la membrana por el soluto se incrementa con

el incremento en el carácter no polar.

Para una solubilidad dada del soluto en agua, la separación del soluto por O.I. es en el orden:

Aromáticos > Cíclicos > No Cíclicos.

C. Separación de Alcoholes, Fenoles y Acidos Monocarboxílicos:

Según Barrow, las frecuencias ($\Delta\nu$), son una medida de la longitud de la unión OH correspondiente a la ionización del alcohol o fenol en soluciones de éter.

Las frecuencias constituyen una medida cuantitativa efectiva de la acidez relativa o el carácter donador de protones;²⁰ por otra parte, los ácidos monocarboxílicos son ionizables y para ellos f_a ($pK_a = -\log f_a$), da una medida de la acidez de la molécula.

$$f_a [RCOOH] = [RCOO^-][H^+] \quad \text{ó} \quad f_a (x_0 - x) = x^2 \quad (7)$$

Donde x_0 y x representan la concentración inicial del ácido (g mol/l) y la concentración de cada una de las sustancias iónicas en solución respectivamente.

$$x/x_0 = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{f_a}{x_0}\right)^2 + \left(\frac{f_a}{x_0}\right)} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_a}{x_0}\right) \quad (8)$$

La velocidad de equilibrio en las posiciones meta (m) y para (p) del benceno, depende del efecto polar de los sustituyentes. Esto se expresa por la ecuación de

Hammett:

$$\log \left(\frac{f}{f_0}\right) = \rho \sigma \quad (9)$$

En donde k y k_0 son las constantes de equilibrio para una reacción dada y una reacción estandar respectivamente; σ es una constante substituyente llamada número de Hammett, la cual es independiente de la naturaleza de la reacción y ρ es una constante de proporcionalidad dependiente de la naturaleza y de las condiciones de la reacción.

La ecuación de Hammett se limita a efectos polares en substituciones m y p con grupos que no tengan efectos estéricos. Para compuestos en posición orto (o) y compuestos alifáticos substituyendo la posición, se aplica la ecuación de Taft:

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left[\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_B - \log \left(\frac{k}{k_0} \right)_A \right] \quad (10)$$

Donde σ^* es la constante substituyente polar llamada número de Taft, k y k_0 son las constantes de velocidad para la hidrólisis de RCOOR' y $\text{CH}_3\text{COOR}'$, y los subíndices **B** y **A** se refieren a hidrólisis alcalina y ácida respectivamente.

El número de Taft (σ^*) es enteramente igual al número de Hammett (σ) pero de diferente origen:

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right) = \sigma^* \rho^* \quad (11)$$

Con referencia a un grupo funcional dado, un valor bajo de σ o σ^* indica baja acidez para la molécula.²¹

Para una membrana dada, la separación de soluto (alcohol) aumenta con la disminución en el número de Taft, y la velocidad de producto permanece constante al variar dicho número. Por todo lo dicho anteriormente, el número de Taft se puede tomar como un indicador de cuánto se va a separar el soluto, y a qué velocidad es sepa-

rado.

Para los fenoles, el grado de disociación es primordial, así como la influencia del grupo sustituyente; un ejemplo lo tenemos en el p-Clorofenol de donde se obtiene el siguiente criterio fisicoquímico para fenoles.

1. En la interfase membrana-solución, ambos, el p-Clorofenol y el agua son atraídos por la superficie de la membrana y ésta tiene un carácter total neto de aceptor de protones.
2. Entonces ΔD_s para el p-Clorofenol es mayor que para el agua, el p-Clorofenol es más atraído por la superficie de la membrana que el agua, el p-Clorofenol es preferentemente adsorbido por la interfase membrana-solución.
3. En la capa adsorbida, la movilidad del agua es mayor que la movilidad del p-Clorofenol como consecuencia de lo dicho en 2.
4. La movilidad del p-Clorofenol adsorbido disminuye con un acercamiento a la superficie de la membrana; entonces, la capa adsorbida consiste de ambas capas, una móvil y otra menos móvil.
5. El aumento de la presión de operación aumenta la adsorción de ambos en la interfase membrana-solución.
6. Un incremento en la presión de operación también aumenta la movilidad de la capa adsorbida; una mayor proporción de la capa adsorbida preferentemente se mueve a presiones de operación altas.

Así la repulsión electrostática de iones en la interfase membrana-solución y la consecuente adsorción preferencial del agua en la interfase es un criterio gobernante en la separación por O.I.²²

Para ácidos orgánicos,²³ los iones ácidos son siempre repelidos por el material de la membrana, consecuentemente con respecto a las especies iónicas, el agua es preferentemente adsorbida en la interfase membrana-solución. Por otro lado, dependiendo de la reactividad de la unión hidrógeno, el ácido no disociado puede ser repelido o atraído por el material de la membrana, resultando ser atraídos ambos (agua-especie), o ninguno.

Con respecto a cada membrana, la separación de soluto tiende a disminuir con el incremento en los valores de σ^* o σ . Además para cada membrana, el gasto producto permanece constante para todos los solutos; esto indica que la estructura del poro no es afectado por la acidez de los iones carboxilatos. Una disminución de pK_a representa un incremento en la acidez para los iones carboxilato.

El criterio básico de acidez de la molécula gobierna en su extensión las repulsiones o atracciones en la interfase y es válido para ácidos ionizados y no ionizados. Con respecto a un ácido no ionizado a $pK_a = 4.2$ (para ácidos monocarboxílicos), o $\sigma^* = 0.6$ o $\sigma = 0$, ningún ácido en agua es preferentemente absorbido por la interfase. A $pK_a < 4.2$ (para ácidos monocarboxílicos), $\sigma^* > 0.6$ o $\sigma > 0$, los ácidos no ionizados son adsorbidos preferentemente por la interfase. Para propósitos prácticos, la adsorción del agua por la interfase puede ser considerada despreciable en la región $0 \leq \sigma^* \leq 0.6$.

Los anteriores criterios fisicoquímicos para la adsorción preferencial son aplicables para ácidos monocarboxílicos en soluciones acuosas con membranas de A.C.

D. Separación de Aldehídos, Cetonas, Éteres, Ésteres y Aminas:

Los aldehídos, cetonas, éteres y ésteres existen en soluciones como no disociados, son aceptores de protones y por lo tanto bases.

Las aminas son también predominantemente aceptores de protones y como tal bases, y están disociadas en diferente grado, dependiendo de su constante de disociación (en agua) y su concentración.

El parámetro basicidad $\Delta\sigma_s$ o constantes de disociación, dan una medida del efecto polar de la molécula con respecto a aldehídos, cetonas, éteres, ésteres y aminas; la contribución de los grupos sustituyentes al efecto polar total, está expresado cuantitativamente por el número de Taft.

Los valores de $\Delta\sigma_s$ dan una medida relativa de la potencia donadora de protones de las moléculas ácidas (alcoholes y fenoles), y las de $\Delta\sigma_s$ (basicidad) dan una medida similar de la potencia aceptora de protones de las moléculas bases (aldehídos, cetonas, éteres y ésteres). Para propósitos de aplicación en O.I. y en términos de estructura y reactividad, un incremento en $\Delta\sigma_s$ es equivalente a una disminución en $\Delta\sigma_s$ (basicidad) ya que son tendencias opuestas.

$$k_a \cdot k_b = k_{auto} \quad (12)$$

Donde k_{auto} es la constante autoprotólisis del agua que para una $T = 25^{\circ}\text{C}$ es de 10^{-14} ; como solamente los valores de k_a se citan en la literatura, los valores de k_b tienen que ser calculados de esta ecuación.

$$p k_a + p k_b = p k_{\text{auto}} = 14 \quad (13)$$

$$x/x_0 = \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{k_b}{x_0}\right)^2 + \left(\frac{k_b}{x_0}\right)} - \frac{1}{2} \left(\frac{k_b}{x_0}\right) \quad (14)$$

Como σ^* da el efecto polar para sustituyentes en la molécula, para polisustituyentes este efecto es aditivo ($\Sigma \sigma^*$).

Un incremento en la separación de soluto con el incremento en $\Delta \nu_s$ (basicidad) para aldehídos, cetonas, éteres y ésteres, es enteramente consistente con la disminución en la separación de soluto con el incremento en $\Delta \nu_s$ para alcoholes y fenoles.

Los resultados obtenidos,²⁴ confirman la validez de $\Delta \nu_s$ (basicidad) y $\Delta \nu_s$ como criterio fisicoquímico relevante de la separación de solutos por O.I. para solutos aceptores y donadores de protones respectivamente.

Los resultados también puntualizan que el material de la membrana (A.C.) tiene un carácter neto de aceptor de protones respecto a la interacción membrana-soluto.

E. Separación de Aminoácidos:

En los aminoácidos la separación por O.I. parece estar gobernada por los efectos polar y estérico.

En soluciones acuosas, los aminoácidos se encuentran como iones dipolares anfotéricos; el criterio fisicoquímico para la separación de estos iones es el que se espera gobernará las aplicaciones en los procesos de la industria de alimentos, bioquímica y medicina; la separación de soluto se incrementa con el aumento en el grado de disociación del ácido.

El grado de disociación está dado por las llamadas constantes de disociación que para ácidos monocarboxílicos son pK_a y para aminoácidos son K_1 para el grupo $-COOH$ y K_2 para el grupo $-NH_2$.

La molécula de aminoácido consta pues de dos centros que nos determinan la acidez, y que son: $-OOC$ (K_1) y NH_2 (K_2), los cuales son usados como parámetros polares.

Para toda separación se toma como base un estándar que para este propósito es el caso más conocido; consiste en una solución de $NaCl$ de la cual se conoce perfectamente el grado de separación de soluto, con una membrana bien definida que sirve para hacer comparaciones; de estas comparaciones se encuentra que la separación para aminoácidos supera la separación obtenida para $NaCl$, esto significa que el diámetro crítico del poro para la separación de iones de aminoácidos es generalmente mayor que para la separación de $NaCl$.

La velocidad de permeación de producto, esencialmente permanece constante con respecto a cada membrana, lo cual indica que la estructura del poro en la superficie de la membrana no tiene ningún efecto.

Se puede puntualizar que la separación de soluto no es constante cuantitativamente, pues varía dependiendo del coeficiente de transferencia de masa (k), en el lado de alta presión de la membrana.²⁵

$$k = k_{ref} \left[\frac{D_{AB}}{(D_{AB})_{ref}} \right]^{2/3} \quad (15)$$

Donde k_{ref} es el coeficiente de transferencia de masa en el lado de alta presión de la membrana para una solución de NaCl-Agua, dado en cm/seg., $(D_{AB})_{ref}$ y D_{AB} se refieren a la difusividad de NaCl y aminoácido respectivamente, en agua.

Si k cambia, la separación de soluto también cambiará; por otro lado, el parámetro de transporte de soluto $\frac{D_{AM}}{f d}$ (cm/seg), es independiente de k .

$$\frac{D_{AM}}{f d} = \frac{PR}{3600 S d} \frac{(1-f)}{f} \left[\exp\left(-\frac{PR}{3600 S k d}\right) \right]^{-1} \quad (16)$$

Donde PR es la velocidad del producto (g/h), f es la separación de soluto, S es el área efectiva de la membrana (cm²), d es la densidad de la solución (g/cm³).

En base a todo lo anterior, se puede concluir que el material de la membrana (A.C.) es más sensitivo a la acidez del grupo carboxilo que a la del grupo amino, y pk_1 es un parámetro polar más relevante que pk_2 para propósitos de correlaciones en la separación por O.I.

Para investigar la influencia del efecto estérico, primeramente se debe calcular numéricamente el parámetro estérico ΣE_s aplicado a aminoácidos, pero estos

CAPITULO IV

ELABORACION DE MEMBRANAS

A. Elaboración de Membranas:

La elaboración de membranas se llevó a cabo en un equipo que se encuentra en el C.I.M. de la U.N.A.M., el cual ha sido referido ampliamente en tesis anteriores^{17, 27, 28}.

1. Solución Formadora:

Las membranas elaboradas para este trabajo son del tipo ternario, y en ellas se utilizan los siguientes componentes cuya especificación y proporción se indica.

1.1	Acetato de Celulosa (A.C.): Eastman Kodak E-394-30	25%w.
1.2	Formamida (HCONH_2): Merck	30%w.
1.3	Acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$): Monterrey	45%w.

La mezcla de estos tres reactivos, da la solución formadora de la membrana. Para obtener una viscosidad uniforme en la solución, es necesario hacer cuidadosamente la adición de A.C. a la mezcla de formamida-acetona, y una vez todo disuelto se deja reposar (bien tapado) durante 24 horas en refrigeración con el fin de eliminar las burbujas de aire que puedan quedar atrapadas en la solución. Es necesario tener temperaturas bajas para evitar que se evapore el solvente, ya que de lo contrario la viscosidad de la solución aumentaría y se vería reflejado directamente en el tamaño del poro, del cual hablaremos posteriormente.

2. Formación de la Membrana:

Para la formación de la membrana se utilizaron dos tipos de dispositivos que son los siguientes:

2.1 Placa Metálica:

Por medio de esta placa se elaboraron membranas planas de 25cm. por 25cm., pero los resultados no fueron favorables debido a que se encontraron dificultades con el tiempo de evaporación de solvente, el cual no podía ser controlado, pues había que verter un poco de solución en el extremo de la placa y por medio de un dispositivo a manera de rasero, guiado por los extremos de la placa, se extendía la solución en toda ella, quedando una capa muy dispereja con partes delgadas y partes gruesas debido a la dificultad en el control manual para extender la solución.

2. Tubo de Vidrio:

Este dispositivo consiste principalmente de un tubo de vidrio en cuya superficie interior se forma la membrana con un espesor que depende del claro que quede entre el tubo propiamente dicho y el émbolo que forma la membrana. En este dispositivo la membrana es uniforme y con un espesor constante, ya que se puede centrar bien el émbolo alineándolo con el riel guía.

B. Parámetros que Caracterizan las Membranas:

1. Espesor de la Membrana:

El espesor de la membrana es una variable que se puede fijar por medio del espacio libre entre el tubo y el émbolo que forma la membrana.

Se introduce un poco de solución en el tubo, seguido del acoplamiento del émbolo, el cual se fija por la parte superior y haciendo un movimiento vertical del tubo hacia abajo, se deja una capa de solución en la pared interior del tubo que posteriormente formará la membrana.

El espesor de la membrana es importante por las razones siguientes:

La concentración final del permeado para una membrana delgada, será mayor que para una membrana gruesa, por lo tanto, tendrá mayor rechazo la membrana gruesa.

Otro de los inconvenientes de las membranas delgadas es que al aplicarles altas presiones pueden sufrir roturas y no realizar su función de separación.

El espesor de las membranas elaboradas con este experimento oscila entre 0.12 mm y 0.25 mm.

2. Tiempo de Evaporación:

Desde el momento en que se forma la membrana en la pared in-

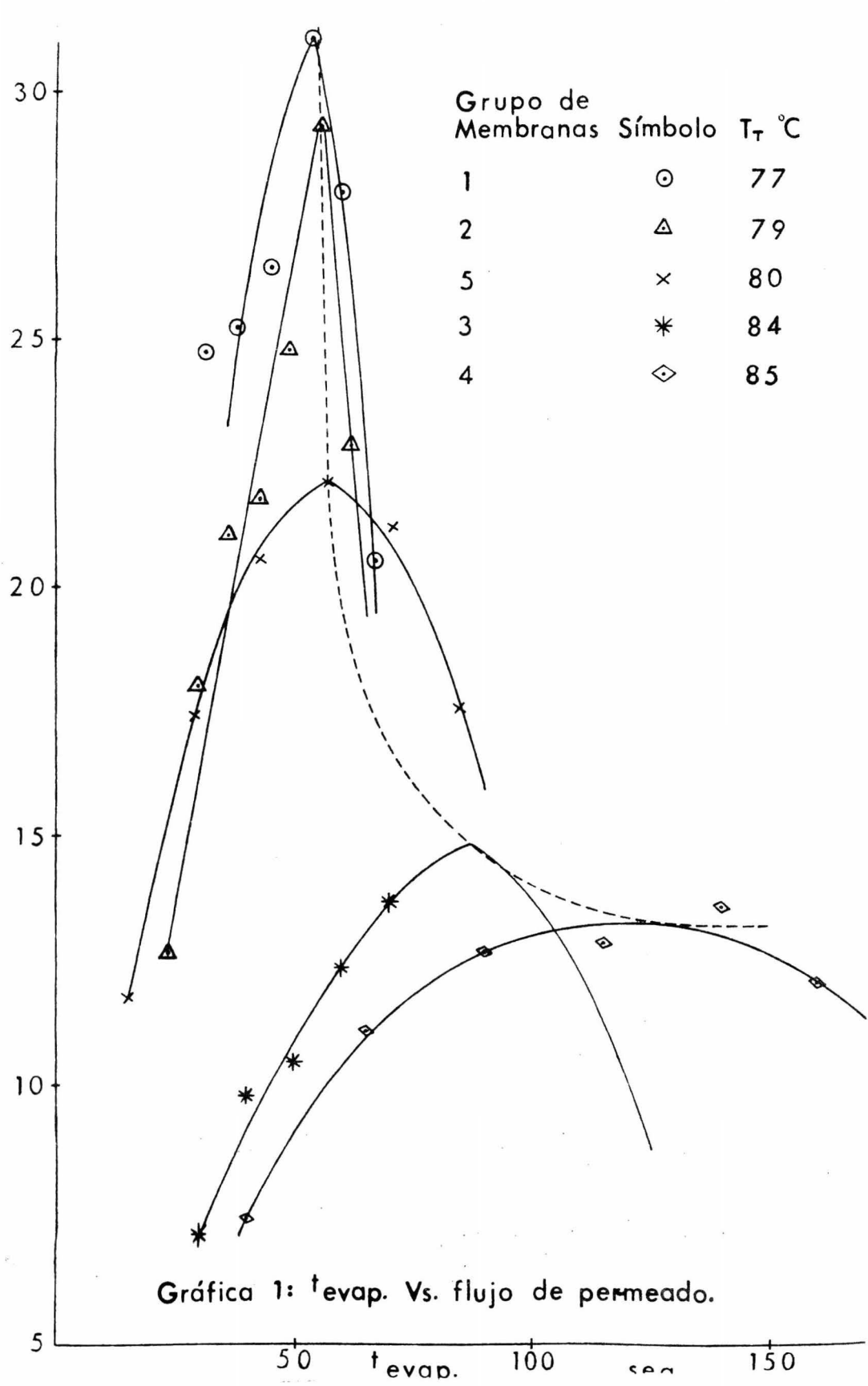
terna del tubo, comienza a evaporarse el solvente y el tiempo que dure esta evaporación juega un papel preponderante en las propiedades de la membrana, tanto de flujo como de rechazo. Parece ser que este parámetro afecta más marcadamente al flujo, cuya variación se representa en las gráficas 1 y 2. A tiempos pequeños de evaporación los flujos son bajos, después, conforme aumenta el tiempo de evaporación, el flujo es mayor hasta llegar a un máximo (el tiempo de evaporación óptimo para el flujo), al seguir aumentando el tiempo de evaporación, el flujo cae rápidamente.

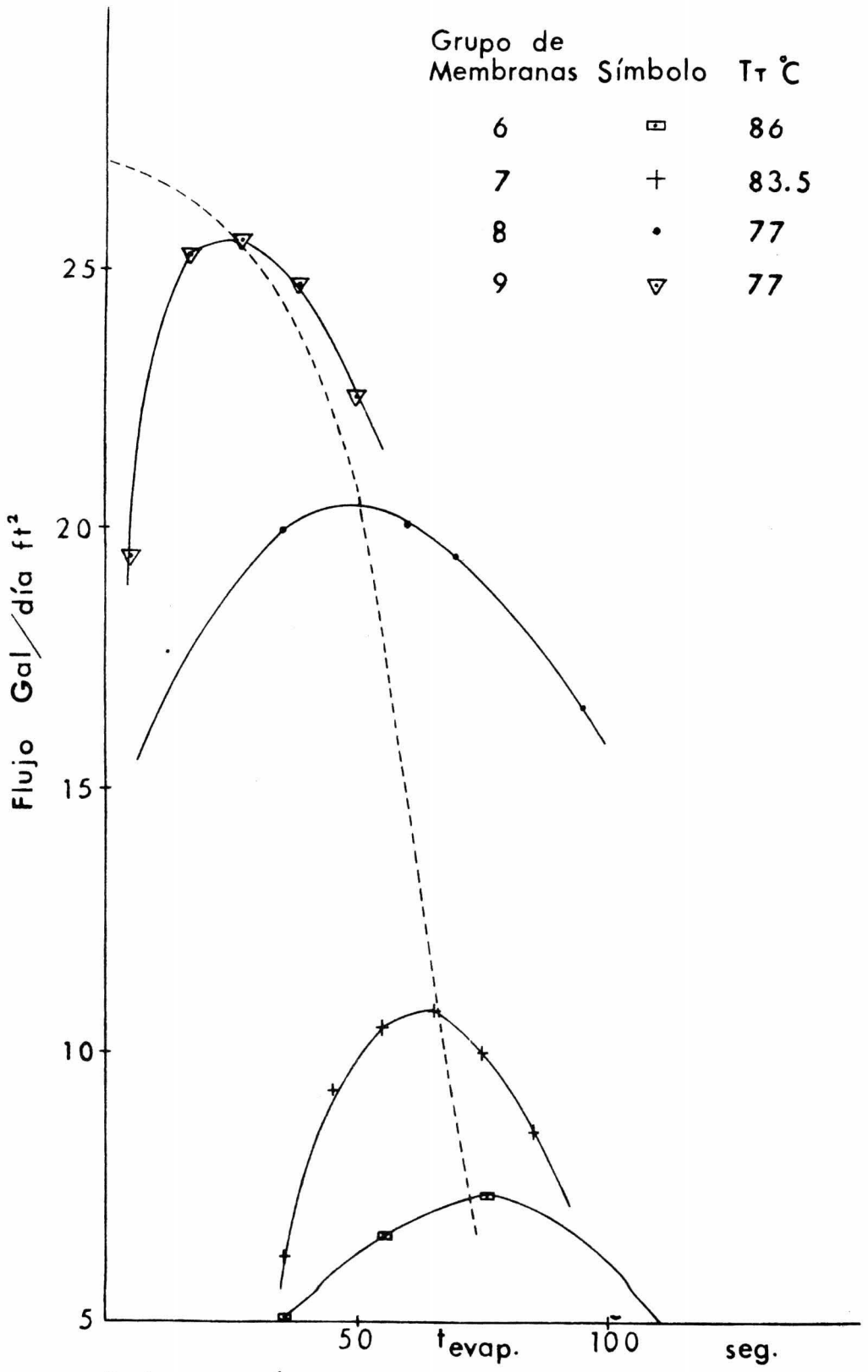
Para el rechazo, el tiempo de evaporación lo afecta en la siguiente forma: Para tiempos de evaporación pequeños, el rechazo de la membrana es alto y disminuye directamente a medida que aumenta el tiempo de evaporación, es decir, el rechazo es una función lineal del tiempo de evaporación, gráfica 3. Con la variación de otros parámetros, la pendiente de las rectas de rechazo cambia de signo y tenemos que a mayor tiempo de evaporación, mayor rechazo, gráfica 4. El intervalo tomado para el tiempo de evaporación fué de 15 a 180 seg.

De acuerdo a lo dicho anteriormente, a medida que aumentamos el tiempo de evaporación, el flujo de permeado aumenta, pero el rechazo disminuye, el flujo alcanza un valor máximo y cae rápidamente mientras que el rechazo sigue bajando. De todo esto se desprende que la mejor membrana no será aquella que tenga un flujo máximo o un rechazo muy alto, sino aquella que se encuentre en un término medio entre ambos.

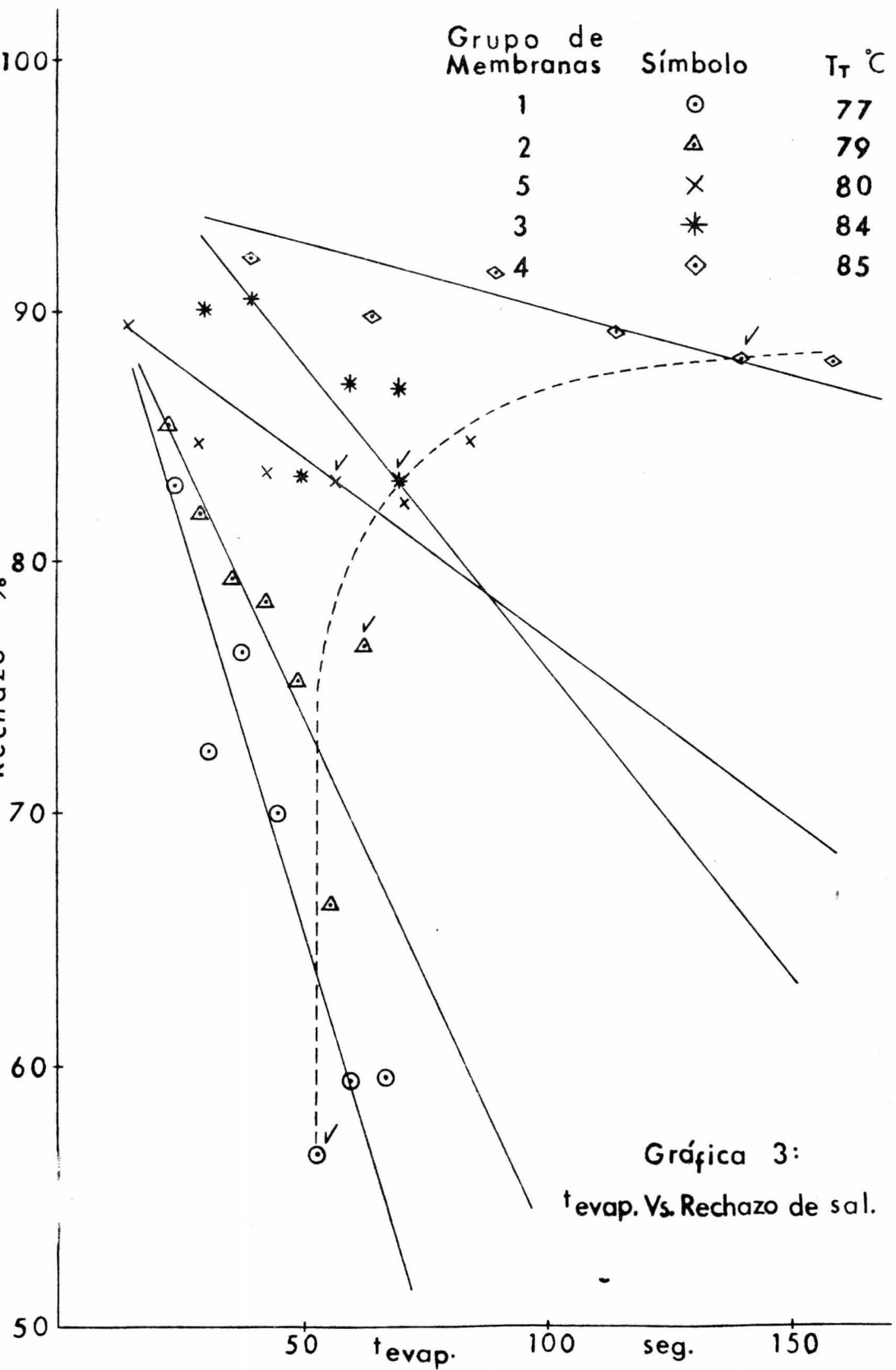
3. Temperatura de Gelado:

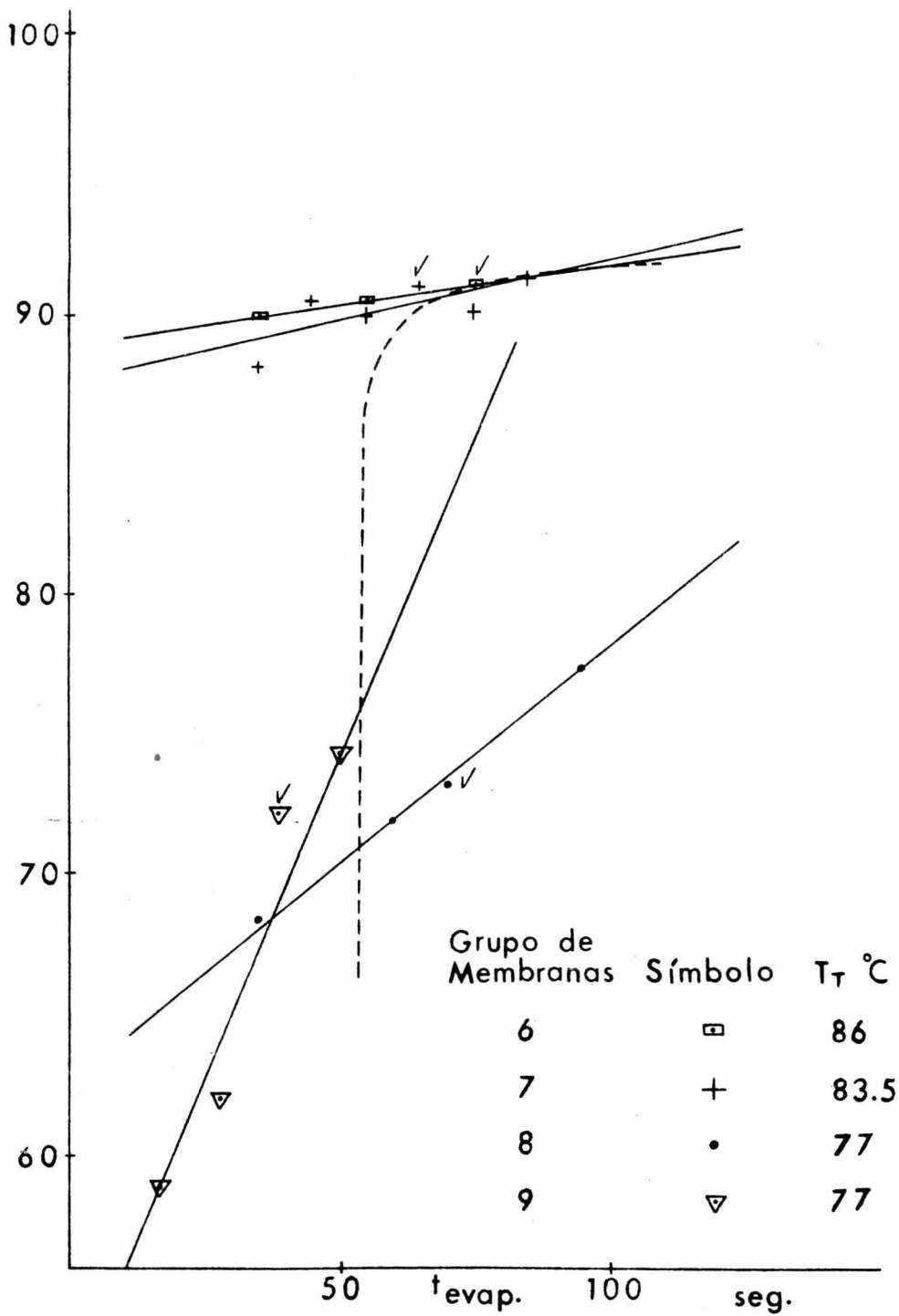
El gelado consiste en un baño de agua con hielo que se le da a la membrana después de haberla formado y una vez que se ha cumplido el tiempo de evapo-





Gráfica 2: $t_{evap.}$ Vs. flujo de permeado.





Gráfica 4: $t_{evap.}$ Vs. Rechazo de sal.

ración fijado para dicha membrana. Este baño tiene como fin evitar que el solvente se siga evaporando, además favorece la plastificación de la capa de solución que ha quedado en la pared del tubo. Parece ser que el tiempo de gelado no tiene influencia en el funcionamiento de la membrana, pues se considera que una vez plastificada se puede retirar del baño y seguir tratándola. Los tiempos de gelado utilizados en los experimentos fueron de 15 y 60 minutos.

Para dar este tratamiento se utilizó primeramente una cuba en la cual el tubo que contenía la membrana quedaba en una posición horizontal, lo que favorecía la formación de pequeñas burbujas de aire en la parte interna superior del tubo; las burbujas permitían que el solvente se siguiera evaporando, dejando en la membrana una estructura porosa muy abierta, de tal manera que por ella pasaba la solución sin sufrir ninguna separación. Las membranas así obtenidas tenían un flujo alto, pero un rechazo demasiado bajo.

Para solucionar el problema anterior, se optó por gelar en un tubo vertical, en el cual las burbujas de aire salían fácilmente a la superficie y la membrana plastificaba homogéneamente, es decir, ahora no presentaba orificios y la solución, al ponerse en contacto con ella sufría una separación de sus componentes, por lo tanto, había rechazo y también buen flujo.

4. Temperatura de Templado:

El templado es un tratamiento de agua caliente que se le aplica a la membrana, con el fin de darle resistencia y afirmar su estructura, con dicha temperatura, la membrana se contrae dando como resultado una disminución en el tamaño

promedio del poro, lo cual trae como consecuencia un aumento en el rechazo; este rechazo será mayor en cuanto la temperatura de templado (T_T) sea mayor; sin embargo, a mayor temperatura de templado el flujo de permeado disminuye, por lo tanto, flujo y rechazo se mueven en sentido contrario al variar la temperatura de templado. El tiempo de templado para todas las membranas elaboradas en el experimento fué de 10 minutos, el cual se considera suficiente para que la membrana sufra todas las modificaciones físicas causadas por el efecto del calor. El margen tomado para estas temperaturas fué de 10°C ($77^\circ\text{C} - 86^\circ\text{C}$).

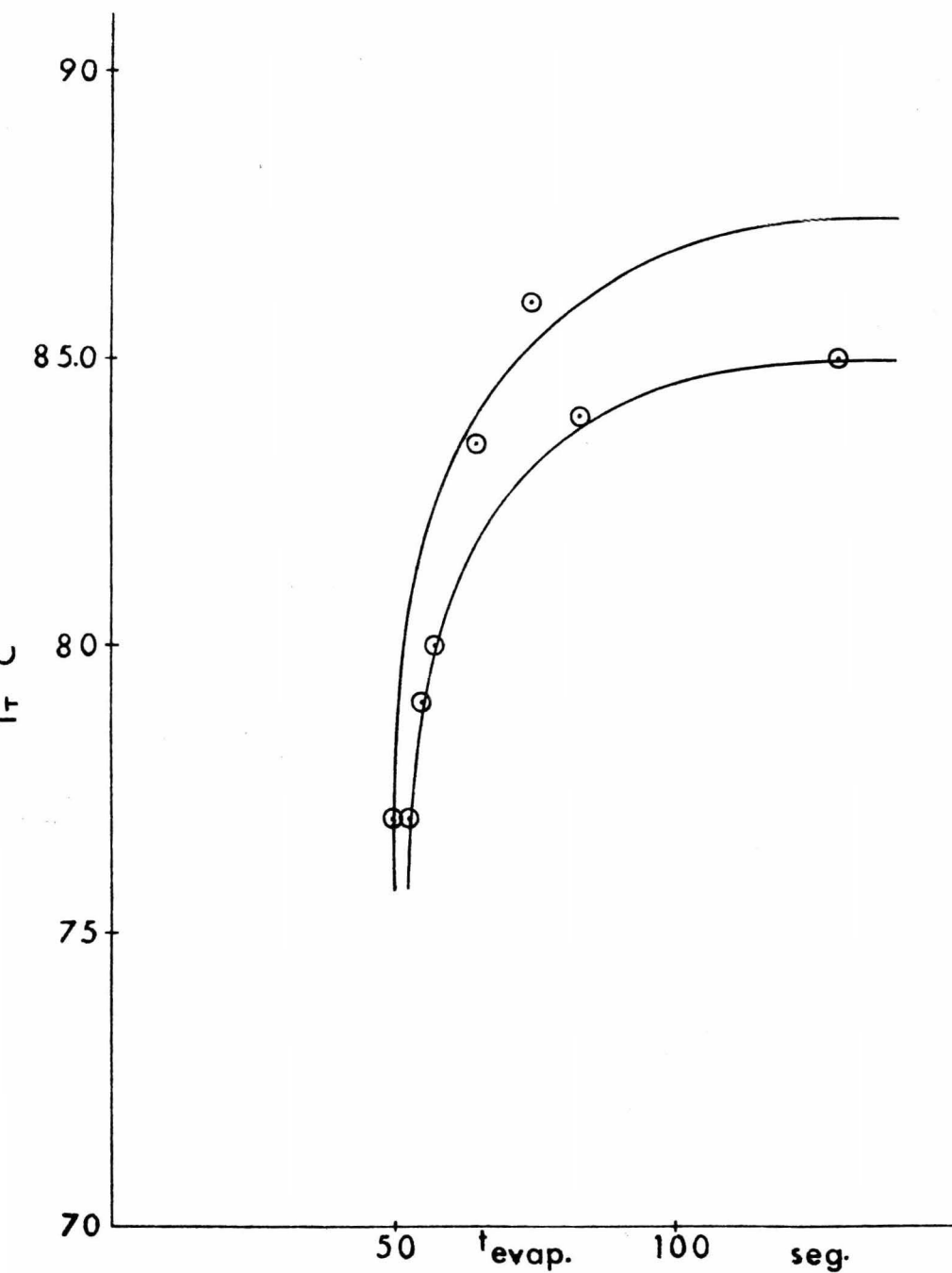
Una relación de la temperatura de templado con el tiempo de evaporación se refleja en la gráfica 5. La curva así trazada corresponde a los puntos "flujo máximo", es decir, a un tiempo de evaporación dado, existe una temperatura a la cual se debe templar la membrana para obtener el máximo flujo.

La temperatura de templado es el último tratamiento que se le da a la membrana, y una vez terminado, se debe conservar en agua a temperatura ambiente con el fin de protegerla y conservarla satisfactoriamente hasta cuando sea usada.

C. Prueba de Membranas:

Las membranas elaboradas por el método antes mencionado fueron probadas en una planta para investigación del C.I.M. referida anteriormente^{17, 27, 28}.

Todas las membranas se probaron con una solución de $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, cuya concentración fué alrededor de 5,000 ppm., y se mantuvo constante durante todas las pruebas.



Gráfica 5: $t_{\text{evap.}}$ Vs. T_τ para las membranas de flujo máximo.

Se probaron un total de 100 membranas de las cuales fueron seleccionadas 51, para describir el comportamiento de los parámetros de formación (vistos anteriormente), y representados en las gráficas de la 1 a la 4.

En las gráficas de la 1 a la 4 se representa por medio de una curva punteada la variación de los puntos flujo máximo con respecto al tiempo de evaporación y la temperatura de templado. En la gráfica 4 se observa que las rectas simbolizadas por \bullet y \blacktriangledown aunque tienen igual temperatura de templado, su pendiente es diferente, lo mismo ocurre con su flujo en la gráfica 2. Se considera que dicho fenómeno se debe a que su espesor no es el mismo para ambos casos (ver Tabla X).

Para la prueba de membranas se tomó como presión de referencia (operación) 600 lb/in^2 y la toma de datos se hizo de la siguiente manera:

Una vez fija la concentración de la solución de alimentación y puesta la membrana en la celda para desalación, se opera la planta y se recoge una muestra del permeado. Durante la recolección de la muestra se mide el tiempo que tarda en juntarse cierta cantidad de agua (10 ml) de permeado para dicha membrana a la presión de referencia; con este dato se obtiene el flujo de permeado, sabiendo que el área efectiva de permeado para la membrana es de 0.03013 ft^2 , con lo cual el flujo estará dado en Gal/día ft^2 . Para obtener el rechazo de sal se hace un análisis volumétrico del permeado (10 ml), el cual dará la concentración de NaCl en la muestra y por medio de la relación: $R = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \times 100$ se encuentra el rechazo % que la membrana ofrece al paso de sal a través de ella.

El total de membranas probadas y sus características, así como resultados, se muestran en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Membrana	Flujo Gal/día ft ²	R %	t _{evap.} seg.	T _r °C
1	11.46	64.40	30	85
2	12.23	43.82	30	85
3	6.35	63.10	30	85
4	6.86	80.34	40	85
5	12.64	63.50	50	75
6	8.88	79.22	30	83
7	7.09	79.22	30	81
8	1.83	84.61	30	89
9	7.39	85.73	60	83
10	8.90	76.40	60	77
11	3.34	89.07	80	85
12	2.02	89.00	80	81
13	2.80	86.88	60	87
14	6.57	86.88	70	83
15	6.48	85.03	70	83
16	9.33	84.15	80	79
17	8.23	82.50	60	81
18	13.29	81.97	60	77
19	9.73	79.78	80	79
20	12.64	77.05	80	77
21	9.67	73.22	80	75
22	2.10	76.78	30	86
23	14.45	46.00	70	86
24	9.16	62.57	40	86
25	3.26	76.68	30	85
26	10.54	56.44	55	85
27	4.68	87.73	30	85
28	7.44	88.95	35	85
29	8.80	87.73	40	85
30	8.54	88.95	45	85
31	11.39	87.73	50	85
32	10.90	86.50	55	85
33	7.08	90.18	30	84
34	9.83	90.67	40	84
35	10.54	83.43	50	84
36	12.36	87.24	60	84

(Continúa)

37	13.70	87.00	70	84
38	14.80	83.20	87	84
39	5.53	89.00	40	83
40	6.83	92.00	50	83
41	7.22	92.00	60	83
42	8.72	89.00	70	83
43	10.20	83.33	30	81.5
44	12.64	85.71	55	81.5
45	12.90	84.52	80	81.5
46	14.00	83.93	105	81.5
47	12.90	80.35	130	81.5
48	15.60	81.54	155	81.5
49	1.86	77.38	30	88
50	7.39	92.26	40	85
51	11.12	89.88	65	85
52	12.64	91.66	90	85
53	12.86	89.29	115	85
54	13.89	88.09	140	85
55	12.04	88.09	160	85
56	7.18	89.29	185	85
57	5.06	89.88	35	86
58	6.48	90.47	55	86
59	7.22	91.07	75	86
60	6.09	88.69	35	83.5
61	9.26	90.47	45	83.5
62	10.45	89.88	55	83.5
63	10.75	91.07	65	83.5
64	9.93	90.80	75	83.5
65	8.43	91.38	85	83.5
66	26.36	83.00	24	77
67	24.79	72.54	31	77
68	25.29	76.37	38	77
69	26.51	69.95	45	77
70	31.10	56.48	53	77
71	28.04	59.58	60	77
72	20.56	59.60	67	77
73	12.64	85.50	23	79
74	18.06	81.86	29.5	79
75	21.07	79.30	36	79

(Continúa)

76	21.80	78.24	42.5	79
77	24.80	75.13	49	79
78	29.40	66.32	55.5	79
79	22.90	76.68	62	79
80	11.76	89.55	15	80
81	17.40	84.73	29	80
82	20.56	83.94	43	80
83	22.18	83.22	57	80
84	21.20	82.39	71	30
85	17.56	84.87	85	80
86	15.61	84.59	15	77
87	18.32	65.75	28	77
88	20.73	52.82	40	77
89	38.78	43.60	53	77
90	28.04	37.28	75	77
91	17.63	78.00	12	77
92	19.97	68.36	35	77
93	20.07	71.80	60	77
94	19.43	73.18	70	77
95	21.95	77.30	95	77
96	10.45	68.36	5	77
97	25.29	58.87	16.25	77
98	25.54	62.04	27.50	77
99	24.79	72.08	38.75	77
100	22.58	74.28	50	77

D. Toma de Datos y Resultados:

De la tabla correspondiente a las membranas de prueba, se escogió una de ellas (63) para hacer una corrida y observar el comportamiento del flujo de permeado, así como el rechazo de sal respecto a la presión de operación. En esta prueba el margen de presión operado fué de 200 lb/in^2 a 800 lb/in^2 , manteniendo constante la concentración de la solución alimentada en 3098 ppm. de NaCl en agua destilada.

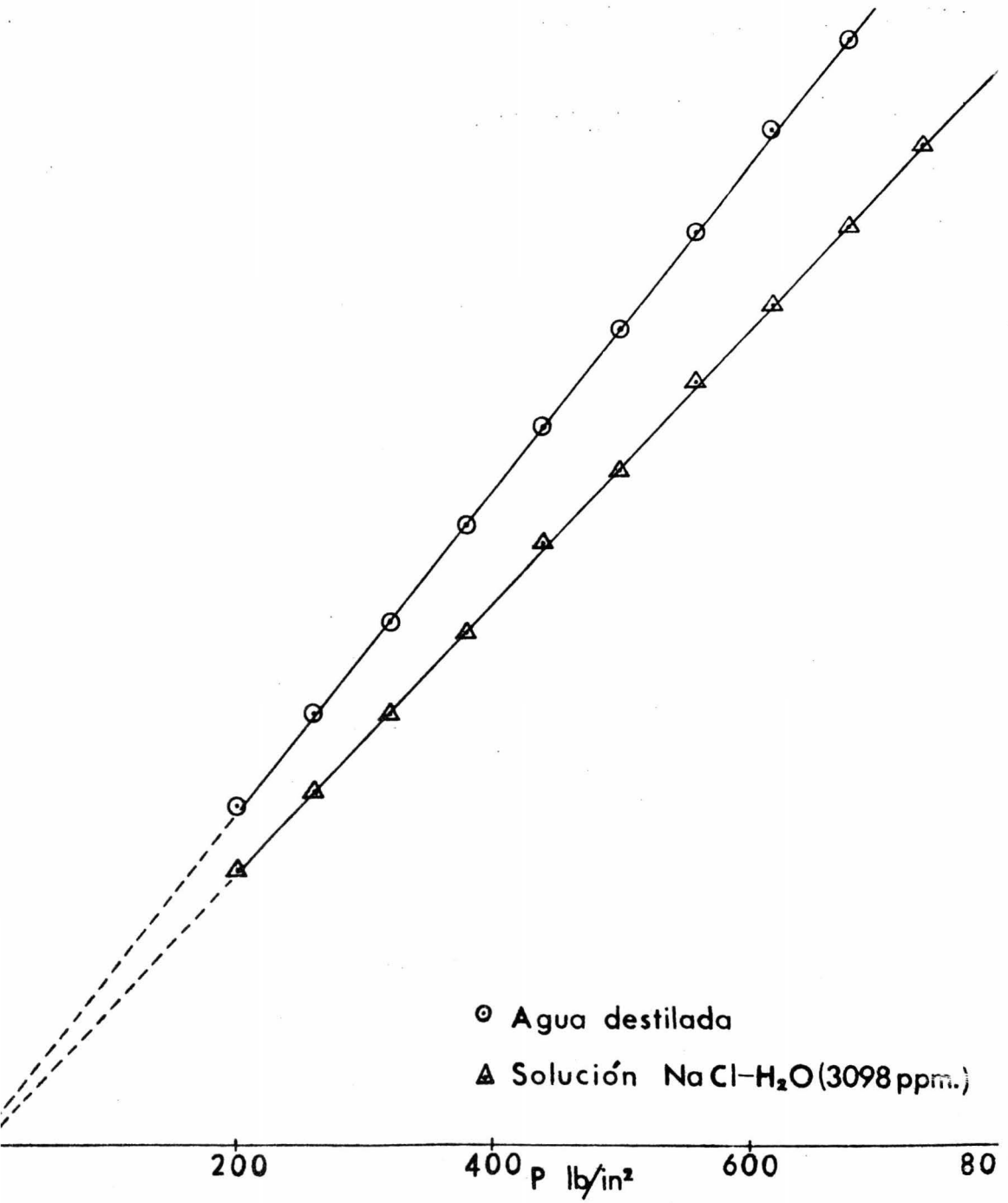
Para tener una referencia del funcionamiento de la membrana, se hizo primeramente una corrida con agua destilada, barriendo el margen de presión de operación antes mencionado. De esta corrida se tiene un flujo para cada presión de operación, el cual se podrá comparar con el flujo de permeado resultante para la misma presión de operación si colocamos en la alimentación una solución salina. Los flujos para el agua destilada y para la solución salina son diferentes, y la diferencia se debe a la presión osmótica (π) que ejerce la solución; la presión osmótica debe ser vencida y superada para tener un flujo de permeado a través de la membrana.

Los datos obtenidos a diferentes presiones con agua destilada y solución, se dan en la Tabla IX, juntamente con los datos de rechazo para la misma solución.

Un comportamiento del flujo respecto a la presión de operación, tanto para el agua destilada como para la solución NaCl-H₂O, se muestran en la gráfica 6, de donde se observa que la línea de flujo vs. presión para el agua destilada parte del punto (0,0), lo cual está de acuerdo con la teoría, ya que el agua destilada no tiene presión osmótica, por lo que bastará aplicar un poco de presión para que se produzca un flujo de permeado, y a medida que se aumenta dicha presión, el flujo aumenta en

TABLA IX

Presión lb/in ²	Agua destilada	Solución a 3 098 ppm. NaCl-H ₂ O	
	Flujo Gal/día ft ²	Flujo Gal/día ft ²	R %
200	6.22	5.07	81.13
260	7.98	6.50	82.07
320	9.69	7.92	83.01
380	11.46	9.43	83.96
440	13.30	11.11	84.90
500	15.10	12.48	85.85
560	16.97	14.12	85.85
620	18.87	15.52	86.32
680	20.50	17.06	86.79
740	22.18	18.53	87.26



Gráfica 6: Presión de operación Vs. Flujo de permeado.

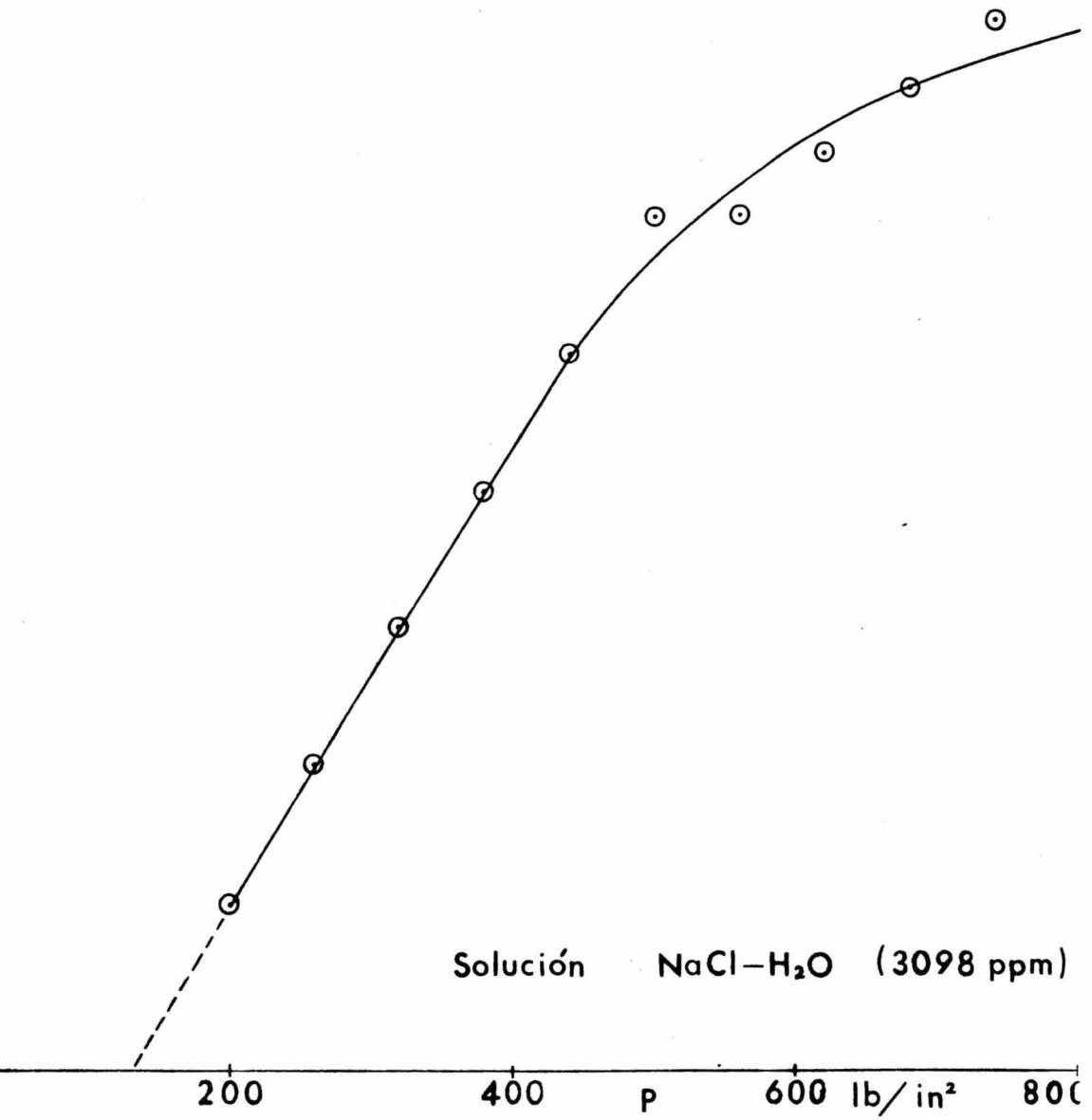
forma proporcional según la ecuación: $Y = m x$; donde m (para esta membrana) tiene un valor de $3.03 \cdot 10^{-2}$.

Una recta similar aparece en la misma gráfica para la solución $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, cambiando únicamente la pendiente de ella, respecto a la encontrada para el agua destilada; en este caso m tiene un valor de $2.5133 \cdot 10^{-2}$. Teóricamente, la línea debería partir del punto donde la presión de operación sea igual a la presión osmótica de la solución; para ello se calcula por medio de la ecuación de Van't Hoff dicho valor, encontrando que para una concentración de 3098 ppm. de NaCl en agua, $\pi = 19 \text{ lb/in}^2$. Debido a dificultades técnicas para operar el equipo a presiones menores de 200 lb/in^2 no se pudieron determinar los puntos entre 19 y 200 lb/in^2 , señalándose en la gráfica por medio de una línea interrumpida.

Analizando las dos líneas de flujo, se nota que a medida que se incrementa la presión (y como consecuencia del flujo), tienden a separarse; esta tendencia es causa de lo que se llama "efecto de polarización", consistente en la acumulación de sal en la interfase membrana-solución, que ocasiona una mayor concentración en la solución y por lo tanto, mayor presión osmótica; ésto implica que la presión real aplicada sea menor que la marcada por el manómetro ($P_r = P_{op} - \pi$).

La presión osmótica en la gráfica 6 se puede obtener restando la presión para el agua destilada de la presión para la solución, para un flujo dado de permeado.

La relación que tiene el rechazo con respecto a la presión de operación, se muestra en la gráfica 7. En ella se puede observar que el rechazo aumenta proporcionalmente con la presión, teniendo una forma lineal para presiones abajo de



Gráfica 7: Presión de operación Vs. Rechazo de sal.

500 lb/in² y una forma curva para presiones arriba de 500 lb/in².

E. Comportamiento de la Membrana:

Por todo lo expuesto anteriormente, se ve claramente que la elaboración de membranas es una técnica complicada en la cual se tienen que variar una serie de parámetros y encontrar la relación óptima de ellos para obtener resultados satisfactorios. Uno de los parámetros que se controla por medio de otros y que está directamente relacionado con el flujo de permeado y con el rechazo de sal, es el tamaño promedio del poro en la superficie de la membrana; este parámetro depende del tiempo de evaporación y de la temperatura de templado. La evaporación en la superficie de la membrana dejará poros más pequeños o más grandes en ella, de acuerdo a la viscosidad de la solución formadora; esta viscosidad es propiedad del tipo de acetato de celulosa que se emplee en la elaboración.

La temperatura de templado influye en el tamaño del poro según sea su intensidad, a temperaturas altas el encogimiento de la membrana es mayor y el diámetro promedio de poro disminuye, en cambio a temperaturas bajas el tamaño de poro es mayor. Otro efecto similar a éste se logra aplicando presión sobre la membrana, pues como se vió en el Capítulo I, a mayor presión de operación, los poros en la superficie de la membrana sufren una reducción debido a la disminución de espesor de dicha membrana, y así se refleja en un mayor flujo de permeado (ver gráfica 6, y en un mayor rechazo de sal (ver gráfica 7).

De las gráficas 1 a 4 se obtienen los datos de pendientes de las rectas de

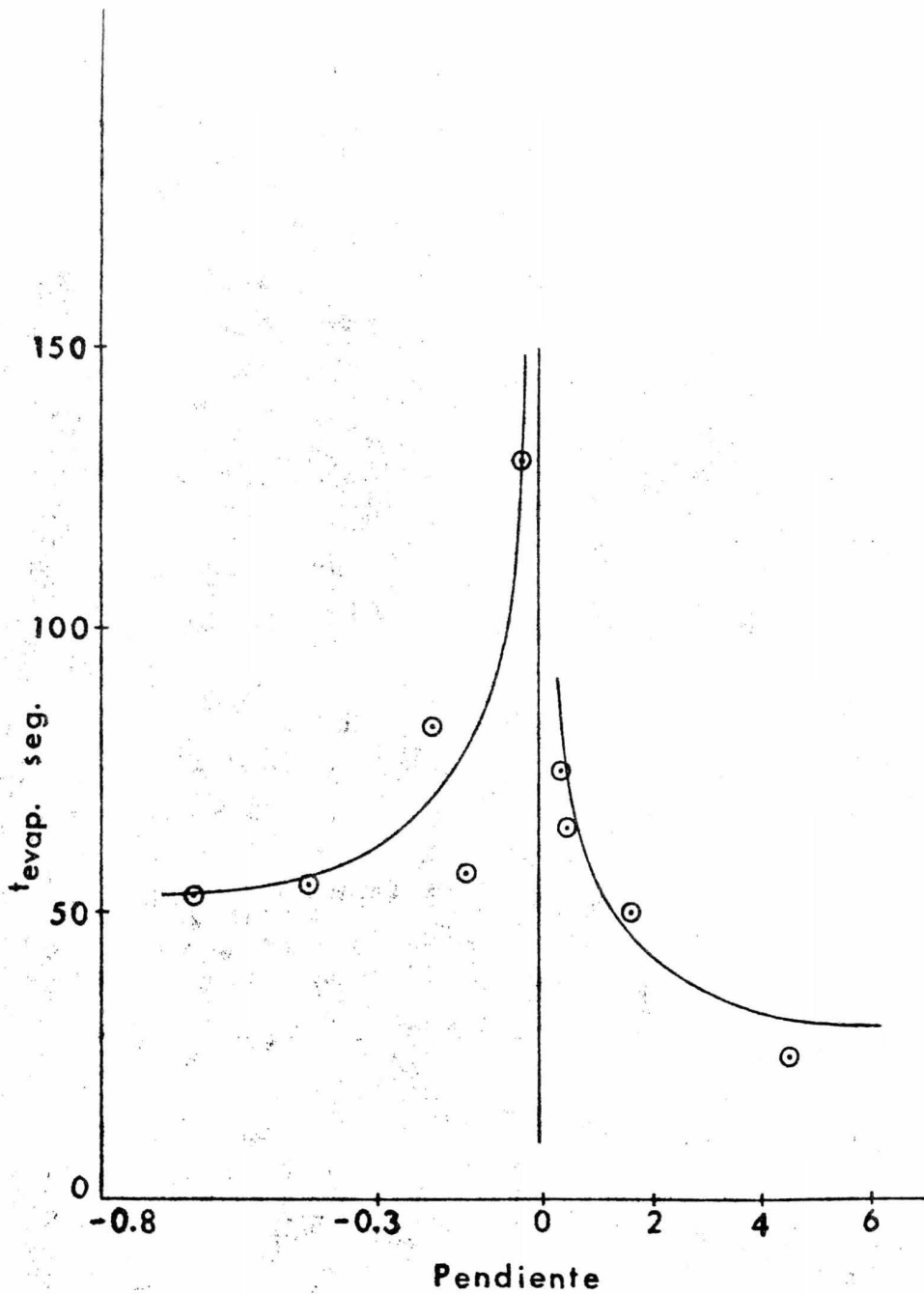
rechazo, los flujos máximos para membranas templadas a diferentes temperaturas y distinto espesor y tiempos de evaporación para las membranas de flujo máximo, los cuales son ordenados en la tabla X para las membranas dadas.

La variación de la pendiente de la recta de rechazo con respecto al tiempo de evaporación (para flujos máximos), se presenta en la gráfica 8; en ella se observa que si el flujo máximo se desplaza hacia la derecha en la gráfica 1 y hacia la izquierda en la gráfica 2, es decir, si el tiempo de evaporación aumenta para el primer caso y disminuye para el segundo, las pendientes de las rectas de rechazo también aumentan y disminuyen (la línea se hace más paralela al eje x), acercándose al valor de cero en forma asintótica por la izquierda y por la derecha respectivamente (ver gráfica 8). Se cree que el factor determinante para tener pendientes positivas o negativas sea el espesor de la membrana, ya que para espesores menores de 0.16 mm. las pendientes son negativas y para espesores mayores de 0.17 mm. las pendientes son positivas (ver tabla X).

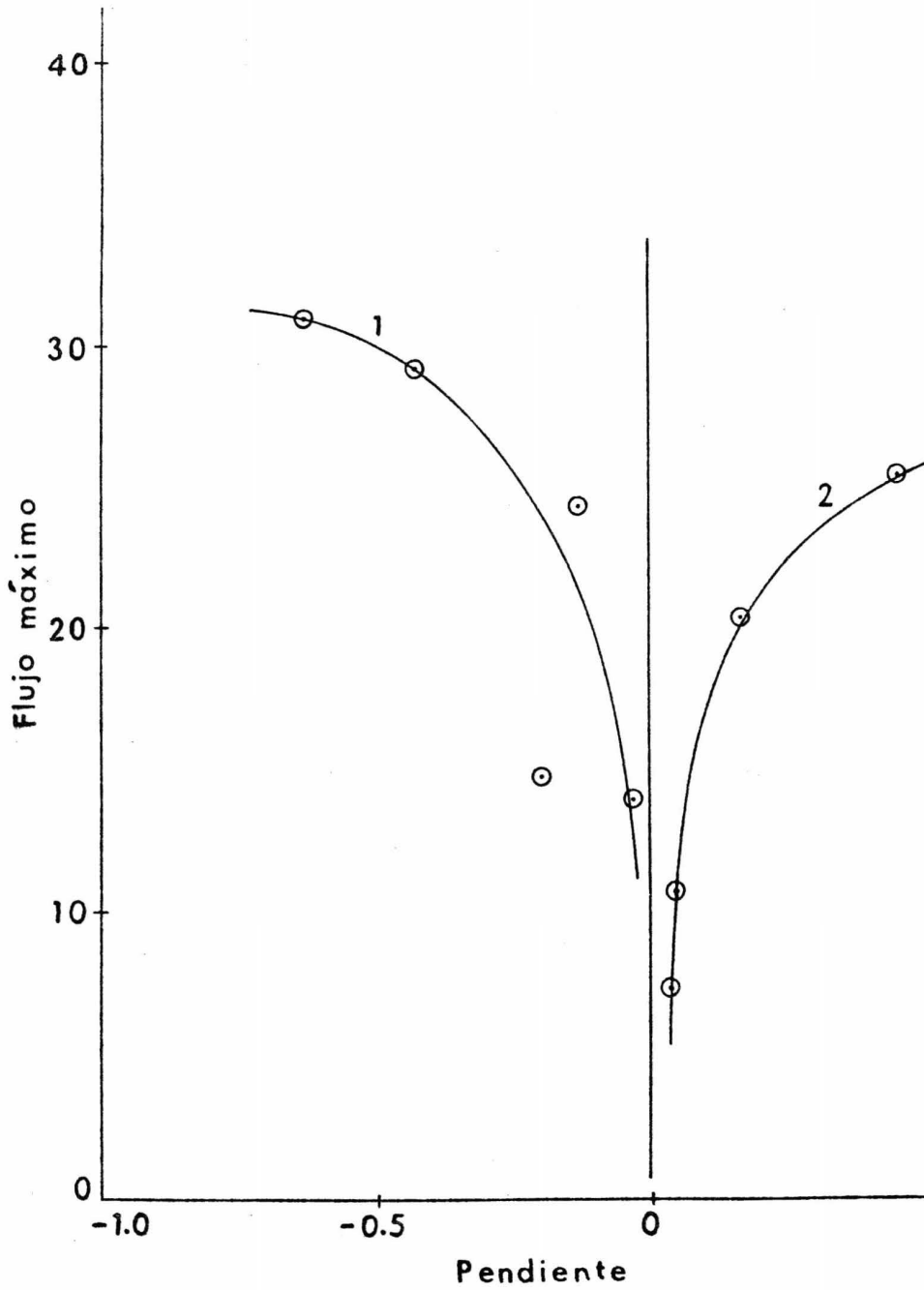
Una relación entre el flujo de permeado y el rechazo de sal se logra cuando se grafica el flujo máximo de permeado (de una membrana) la pendiente de las rectas de rechazo para cada grupo de membranas, gráfica 9. De dicha gráfica se puede observar que a flujos altos, la pendiente de la línea de rechazo disminuye (tiene un valor negativo más alto, curva ①), y aumenta (valor más alto, curva ②), lo cual indica que el intervalo de rechazo en flujos altos para el grupo de membranas será más amplio (ver gráficas 3 y 4); en cambio, cuando el flujo máximo es menor, la pendiente de la recta de rechazo aumenta (se hace más pequeño el valor negativo curva ①) y disminuye (valor positivo más pequeño curva ②), y se reduce el

TABLA X

Membranas Grupo	No.	Espesor mm	Pendiente (m)	T _r °C	Flujo máximo Gal/día ft ²	t _{evap.} pa- ra J _{máx.} Seg.
1	5	.135	- .6333	77	31.10	53
2	6	.12	- .4286	79	29.40	55
3	4	.16	- .1363	80	22.20	57
4	6	.16	- .2083	84	14.80	87
5	5	.13	- .0386	85	13.89	120
6	3	.20	.0362	86	7.22	75
7	4	.19	.0436	83.5	10.75	65
8	3	.25	.1636	77	20.50	50
9	3	.17	.4523	77	25.60	25



Gráfica 8: pendiente de las rectas de rechazo Vs. $t_{evap.}$



Gráfica 9: Pendiente de las rectas de rechazo Vs. flujo máximo.

margen de rechazo para la familia de membranas. Las pendientes de rechazo tanto negativas como positivas tienden a cero en forma asintótica por la izquierda y por la derecha respectivamente al aumentar su temperatura de templado. Todo lo anterior parece estar relacionado con el espesor de la membrana, pues como se dijo anteriormente, para espesores menores de 0.16 mm., la pendiente es negativa y para espesores mayores de 0.17 mm., la pendiente es positiva; el cambio de pendiente (signo) en este caso estaría entre 0.16 y 0.17 mm., dependiendo de la temperatura de templado de la membrana, pues como se vió en la gráfica 4, un grupo de membranas que tienen igual temperatura de templado pueden tener diferente pendiente si su espesor es diferente.

F. Conclusiones:

1. La combinación exacta de los parámetros de formación de la membrana se puede lograr si se cuenta con un equipo adecuado, el cual funcione sin la intervención directa del operador.
2. La O.I. puede tener mayor aplicación en la industria si se escogen materias primas adecuadas para la elaboración de membranas, según el uso a que se destinen.
3. El flujo de permeado aumenta conforme aumenta el tiempo de evaporación, debido al mayor tamaño de poro en la superficie de la membrana; pero a tiempos de evaporación más altos (según la temperatura de templado), el flujo de permeado disminuye; supuestamente debido a que la solución formadora de la mem-

brana vuelve a tapar los poros que deja el solvente al evaporarse .

4. El flujo de permeado disminuye con el aumento en la temperatura de templado .

5. El rechazo de sal para la membrana se mueve en sentido contrario al flujo de permeado; siendo mayor a temperaturas de templado altas y menor a temperaturas de templado bajas .

6. En membranas gruesas (espesores mayores de 0.17 mm.), la pendiente de la recta de rechazo es positiva, y para membranas delgadas (espesores menores de 0.16 mm.), la pendiente de recta de rechazo es negativa, es decir, al aumentar el tiempo de evaporación, el tamaño del poro aumenta y el rechazo disminuye .

7. El flujo de permeado y el rechazo de sal aumentan conforme se aumenta la presión de operación .

- . - . - . - . - . - . -

BIBLIOGRAFIA

1. Journal of Applied Polymer Science
B. Kunst and S. Sourirajan
vol. 14, pp. 2559-2568 (1970)
2. Symposium on Water Desalination
Manjikian, S., S. Loeb, and J.W. McCutchan
October 1965
3. Journal of Applied Polymer Science
J.M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais and S. Sourirajan
vol. 19, pp. 801-819 (1975)
4. Environmental Science & Technology
Edward S.K. Chian, Willis N. Bruce and Herbert H.P. Fang
vol. 9, No. 1 - January (1975)
5. Journal of Applied Polymer Science
J.M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais and S. Sourirajan
vol. 19, 801, (1975)
6. Journal of Applied Polymer Science
T. Matsuura, L. Pageau and S. Sourirajan
vol. 19, 3683 (1975)
7. Congreso Internacional de Química
Martin Chan and Joseph W. McCutchan
Diciembre de 1975, México
8. Chemistry and Industry - London
Brian Leightell
vol. 52, 437 (1975)
9. Journal of Applied Polymer Science
Cheng H. Lee
vol. 19, pp. 83-95 (1975)
10. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
W. Pusch
vol. 16, pp. 65-83 (1975)
11. Seminario: Desalación de Aguas
C.I.M.
9-13 de Abril de 1973, UNAM

12. Reporte de un Symposium
 W.A. Mercer
 23 de Enero de 1969, pp. 29-32
13. Hydronautics-Israel, Ltd.
 C. Elata
 16 de Enero de 1969
14. Reporte de un Symposium
 J.C. Underwood
 pp. 16-18
15. Ing. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.
 S. Sourirajan
 vol. 16, 154 (1967)
16. Industrial Processing with Membranes
 Robert E. Lacey and Sidney Loeb
 Julio de 1971
- * 17. Transferencia de Masa en Membranas Semipermeables de A.C.
 Ramón Flores Ramírez
 México, 1975 (Tesis)
18. Journal of Applied Polymer Science
 T. Matsuura, L. Pageau and S. Sourirajan
 vol. 19, 179 (1975)
19. Journal of Applied Polymer Science
 T. Matsuura and S. Sourirajan
 vol. 17, 3683 (1973)
20. Journal of Applied Polymer Science
 T. Matsuura and S. Sourirajan
 vol. 17, 1043 (1973)
21. Journal of Applied Polymer Science
 T. Matsuura and S. Sourirajan
 vol. 15, 2905 (1971)
22. Journal of Applied Polymer Science
 T. Matsuura and S. Sourirajan
 vol. 16, 2531 (1972)

23. Journal of Applied Polymer Science
T. Matsuura and S. Sourirajan
vol. 17, 3682 (1973)
24. Journal of Applied Polymer Science
T. Matsuura and S. Sourirajan
vol. 16, 1663 (1972)
25. Journal of Applied Polymer Science
T. Matsuura and S. Sourirajan
vol. 18, 3593 (1973)
26. Química Industrial
Riegel, James A. Kent
- * 27. Síntesis y Optimización Experimental de Membranas de
A.C. para Desalación por O.I. ✓
Aguilera López Judith Elvira
México, 1975 (Tesis)
- * 28. Osmosis Inversa ✓
Lozano García Cano Joaquín
México, 1974 (Tesis)

- . - . - . - . - . - . -

APENDICE I



El potencial químico para el componente i en la posición x de la membrana está dado por:

$$\mu_i(x) = \mu_{i0} + RT \ln a_i(x) + \int_{P_{ref.}}^{P(x)} \bar{v}_i dp - \int_{T_{ref.}}^{T(x)} S_i dT \quad (1.1)$$

En donde:

μ_{i0} = Potencial químico del componente i en el estado de referencia.

$a_i(x)$ = Actividad del componente i en la posición x de la membrana.

\bar{v}_i = Volumen parcial molar del componente i .

S_i = Entropía del componente i .

$P(x), T(x)$ = Presión y temperatura en la posición x de la membrana respectivamente.

$P_{ref.}, T_{ref.}$ = Presión y temperatura de referencia.

Si se trata de una membrana plana y en un sistema en estado estable e isotérmico,

$$\mu_i(x) = \mu_{i0} + RT \ln a_i(x) + \int_{P_{ref.}}^{P(x)} \bar{v}_i dp \quad (1.2)$$

Si $P_{ref.} \ll P(x)$

$$\mu_i(x) = \mu_{i0} + RT \ln a_i(x) + \bar{v}_i \int_0^{P(x)} dp \quad (1.3)$$

De la ecuación 1.2 los potenciales químicos en ambos lados de la membrana

son:

$$\mu_{i1}^s = \mu_{i0} + RT \ln a_{i1}^s + \int_{P_{ref}}^{P_1^s} \bar{v}_{i1}^s dp \quad (I.4)$$

$$\mu_{i1}^m = \mu_{i0} + RT \ln a_{i1}^m + \int_{P_{ref}}^{P_1^m} \bar{v}_{i1}^m dp \quad (I.5)$$

$$\mu_{i2}^s = \mu_{i0} + RT \ln a_{i2}^s + \int_{P_{ref}}^{P_2^s} \bar{v}_{i2}^s dp \quad (I.6)$$

$$\mu_{i2}^m = \mu_{i0} + RT \ln a_{i2}^m + \int_{P_{ref}}^{P_2^m} \bar{v}_{i2}^m dp \quad (I.7)$$

En la membrana el volumen parcial molar se puede considerar constante, entonces $\bar{v}_{i1}^m = \bar{v}_{i2}^m = \bar{v}_i$; además si tomamos P_2^s como la presión de referencia, de las ecuaciones 2, 1.4, 1.5, 1.6 y 1.7, tenemos:

$$\mu_{i0} + RT \ln a_{i1}^s + \bar{v}_{i1}^s (P_1^s - P_2^s) = \mu_{i0} + RT \ln a_{i1}^m + \bar{v}_i (P_1^m - P_2^s) \quad (I.8)$$

$$\mu_{i0} + RT \ln a_{i2}^s + \bar{v}_{i2}^s (P_2^s - P_2^s) = \mu_{i0} + RT \ln a_{i2}^m + \bar{v}_i (P_2^m - P_2^s) \quad (I.9)$$

Despejando el término del logaritmo de la actividad para la membrana de la ecuación 1.8.

$$\ln a_{i1}^m = \ln a_{i1}^s + \frac{\bar{v}_{i1}^s (P_1^s - P_2^s) - \bar{v}_i (P_1^m - P_2^s)}{RT} \quad (I.10)$$

Separando en dos partes el segundo término del lado derecho.

$$\ln a_{i1}^m = \ln a_{i1}^s + \frac{(\bar{v}_{i1}^s - \bar{v}_i)(P_1^s - P_2^s)}{RT} - \frac{\bar{v}_i (P_1^m - P_1^s)}{RT} \quad (I.11)$$

Si el volumen parcial molar del que entra en la membrana (\bar{v}_{i1}^m) es igual al volumen parcial molar del que entra en la fase solución (\bar{v}_{i1}^s), el segundo término del lado derecho de la ecuación 1.11 vale cero y:

$$\ln a_{i1}^m = \ln a_{i1}^s - \frac{\bar{v}_i (P_1^m - P_1^s)}{RT} \quad (I.12)$$

Tomando el antilogaritmo.

$$a_{i1}^m = a_{i1}^s \exp[-\bar{v}_i (P_1^m - P_1^s)/RT] \quad (I.13)$$

Repitiendo el mismo procedimiento para la actividad en la membrana de la ecuación 1.9.

$$\ln a_{i2}^m = \ln a_{i2}^s - \bar{v}_i (P_2^m - P_2^s)/RT \quad (I.14)$$

Tomando el antilogaritmo.

$$a_{i2}^m = a_{i2}^s \exp[-\bar{v}_i (P_2^m - P_2^s)/RT] \quad (I.15)$$

Suponiendo que la presión en la membrana permanece constante y es igual a la del lado de entrada de la solución, entonces $P_1^m = P_2^m = P_1^s$ y las expresiones 1.13 y 1.15 se reducen a:

$$a_{i1}^m = a_{i1}^s \quad (I.16)$$

$$a_{i2}^m = a_{i2}^s \exp[-\bar{v}_i (P_2^s - P_2^s)/RT] \quad (I.17)$$

Como la actividad $a = \gamma C$ donde γ es el coeficiente de actividad y C es la concentración, podemos sustituir en la ecuación 1.16.

$$\gamma_{i1}^m C_{i1}^m = \gamma_{i1}^s C_{i1}^s \quad (I.18)$$

Despejando la concentración en la membrana.

$$C_{i1}^m = \frac{\gamma_{i1}^s}{\gamma_{i1}^m} C_{i1}^s \quad (I.19)$$

Haciendo lo mismo para la ecuación 1.17.

