

# Procesos de separación: membranas en el día a día

Laura Palacio, Pedro Prádanos y Antonio Hernández  
Dpto. de Física Aplicada. Universidad de Valladolid

La Ciencia y Tecnología de Membranas es una ciencia en auge y con cada vez mayor presencia en más ámbitos, no sólo industriales sino de la vida cotidiana. Algunos ejemplos muy cercanos son: la filtración de aire en el interior de edificios o vehículos, la industria de la alimentación (leche, zumos, vino, cerveza, alimentos enriquecidos o funcionales), purificación de agua potable, tratamiento de aguas residuales o de desecho industrial. Más en el ámbito científico encontramos membranas en muchas separaciones analíticas en laboratorios de química o farmacia. También son muy relevantes las aplicaciones médicas como en la hemodiálisis con riñones y otros órganos artificiales.

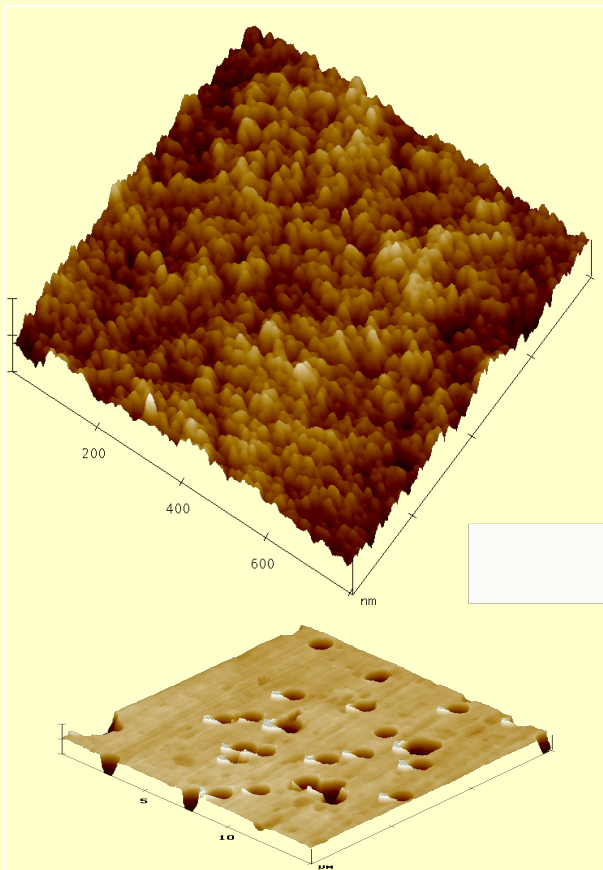
## ¿Qué es una membrana?

Desde la década de 1990 las membranas, siendo éstas selectivas para la separación de sustancias, han sustituido muchos procesos de separación tradicionales, haciéndolos más eficientes, con menor consumo energético y mayor producción. A su vez, esta revolución en la ciencia y tecnología de membranas ha influido en, y ha sido influida por, el desarrollo de otras disciplinas como son las ciencias de materiales y de polímeros. El gran avance sufrido por la tecnología de membranas ha sido gracias a la habilidad para crear materiales “a nuestro gusto”, modificando las propiedades selectivas según las aplicaciones que se quieran dar. Y no sólo eso, sino que también ha jugado un gran papel el surgimiento de una ingeniería de materiales que permite la producción de módulos a gran escala, robustos para su aplicación industrial y que proporcionan áreas de membranas muy grandes.

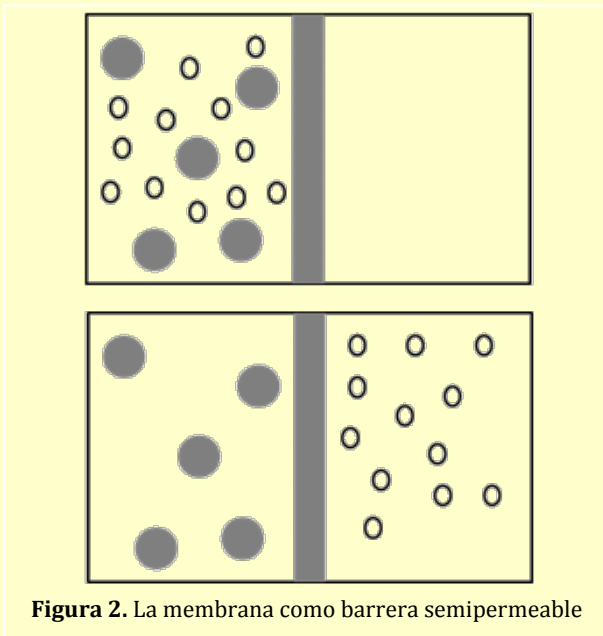
Un ejemplo de los sistemas de membrana a gran escala y que ha tenido un gran impacto en la vida de millones de personas es la tecnología de la ósmosis inversa aplicada al agua de mar para obtener agua desalinizada. En los años 50, J. F. Kennedy consideraba que la desalinización de agua de mar podría cambiar el mundo: *“If we could ever competitively, at a cheap rate, get freshwater from*

*saltwater, that would really dwarf any other scientific accomplishments”* (Washington, 1961). Se prevé que en 2016 la producción de agua desalinizada sea de 38 billones de metros cúbicos al año, el doble que lo que se produjo en 2008, principalmente debido a plantas de ósmosis inversas en detrimento del uso de tecnologías de destilación. España es la región del Mediterráneo con la mayor capacidad de desalinización, produciendo 1 billón de metros cúbicos de agua desalinizada anualmente (más del doble de lo producido en 2005). Hay otros muchos países que están haciendo grandes inversiones en plantas desalinizadoras, para poder abastecer de agua a una población creciente, como Israel o Singapur.

Antes de hablar de la utilización de las membranas, conviene que definamos qué se entiende por membrana (Figura 1). Una membrana es una barrera semipermeable que permite el paso de ciertos componentes y restringe el paso de otros (Figura 2). Y aunque parece que su uso se hizo más extensivo en el siglo pasado, ya en 1861 se escribió sobre los primeros experimentos de diálisis usando membranas sintéticas que excitaban la imaginación del mismo Maxwell que hablaba de un su famoso demonio “un ser cuyas facultades son tan afilada que puede seguir cada molécula en su curso” [1], de forma que fuera perfectamente capaz de reconocer y separar moléculas individuales.



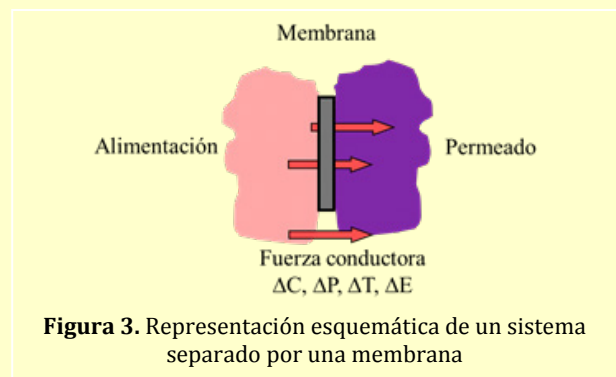
**Figura 1.** Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica de una membrana de polietersulfona (área 800×800 nm<sup>2</sup>) (arriba) y una de policarbonato (área 10×10 μm<sup>2</sup>)



**Figura 2.** La membrana como barrera semipermeable

De esta forma, tras un proceso de separación estamos pasando de una situación más caótica a una más ordenada, lo cual estaría en contra de la segunda ley de la termodinámica (un sistema termodinámico tiende a maximizar su entropía) ya

que si este proceso se hubiera hecho “libremente”, el sistema tendería a alcanzar una situación de máximo desorden. Por tanto, para que ese proceso tenga lugar, se necesita una fuerza conductora (presión, diferencia de potencial eléctrico, temperatura, etc.) (Figura 3) y requerirá un consumo mínimo de energía. Esta energía se suele denominar “Trabajo mínimo de separación”. Gracias a esa fuerza conductora, la membrana puede discriminar entre dos tipos de moléculas por diferencias de tamaño, de forma, de estructura química, de carga, etc. Evidentemente la membrana no podrá realizar una separación perfecta (situación ideal).



**Figura 3.** Representación esquemática de un sistema separado por una membrana

Si pensamos en términos de energía, una mezcla de dos componentes se produce espontáneamente si la energía libre de la mezcla es menor que la suma de las energías libres de cada una de las componentes puras. De forma simétrica, el trabajo mínimo de separación que se requiere para separar una mezcla es mayor o igual que la energía libre ( $\Delta G$ ) de la mezcla:

$$\Delta W_{\min} \geq \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Lo que ocurre es que, en la práctica, la energía necesaria en un proceso de separación va a ser bastante mayor que este valor mínimo. De acuerdo con eso, el proceso que sea más rentable económicamente, y el más viable tecnológicamente, es el que tendrá más éxito a nivel industrial. Eso es lo que ha hecho que para la obtención de agua dulce a partir de agua del mar el más rentable sea la ósmosis inversa, frente a otros como la destilación, electrodiálisis o la congelación entre otros.

Hay otros factores que también condicionan la viabilidad de un proceso:

- El precio de los productos. Para empezar hay que considerar el precio de los “inputs” ya sean materiales o energéticos. Por ejemplo, en un proceso que conlleve gasto de agua, el precio de la misma es muy variable de unas zonas geográficas a otras y puede llegar a ser

fundamental. Por otra parte el o los componentes separados pueden tener un valor económico muy grande. Por lo que en esencia se trata de un balance económico.

- Factores políticos y medioambientales. Desde el punto de vista económico, también hay que tener en cuenta los gastos generados en el tratamiento de los productos de desecho, ya que hay que tener en consideración las consecuencias medioambientales y ajustarse a las regulaciones gubernamentales existentes. Estas se refieren, en el fondo a la salud que se puede valorar con criterios de gasto sanitario o con criterios más generosos. Esto va a hacer que, a menudo se insista en la utilización de procesos que no tienen por qué ser los más ventajosos económicamente.

Para realizar una separación se pueden usar diferentes procesos. No obstante, de forma resumida, la separación se puede hacer por:

- a) Concentración: donde se elimina el disolvente para quedarse con el componente deseado
- b) Purificación: proceso en el que se eliminan las impurezas no deseables
- c) Fraccionamiento: la mezcla se separa en dos o más componentes

La tecnología de membranas se presenta como una técnica que se adecúa a las necesidades existentes, cumpliendo los requerimientos que hemos comentados y que presenta muchas ventajas frente a otros procesos de separación:

1. La separación se puede realizar de forma continua.
2. El consumo de energía es, generalmente, bajo.
3. Los procesos de membrana se pueden combinar fácilmente con otros procesos de separación.
4. La separación se puede llevar a cabo en condiciones "suaves" y poco agresivas
5. Es fácil el escalado es decir el paso de la escala del laboratorio a de aplicación a gran escala.
6. Las propiedades de las membranas son variables y se pueden ajustar a las necesidades.
7. En muchas ocasiones no se necesitan aditivos.

En honor a la verdad, también hay que citar algunos problemas como:- El ensuciamiento de las membranas

1. - El tiempo de vida de algunas membranas es bajo
2. - En ocasiones tienen una baja selectividad.

¿Qué es este último término? La eficiencia de una membrana está determinada por dos parámetros: la selectividad y la permeabilidad.

La selectividad es el punto de partida y el objetivo principal de la separación. En las membranas, la selectividad se puede expresar en términos de la *retención* ( $R$ ) o del *factor de separación* ( $\alpha$ ). El primero de ellos es preferible usarlo en el caso de separación de líquidos, donde la fuerza conductora es la presión:

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f}$$

donde  $c_f$  es la concentración del soluto en la alimentación y  $c_p$  es la concentración del soluto en el permeado. Puesto que se trata de un parámetro adimensional, no depende de las unidades en las que se exprese la concentración. El valor de  $R$  varía entre el 100 % (retención completa del soluto; en este caso tendríamos una membrana "ideal") y el 0% (tanto el soluto como el disolvente pasan libremente a través de la membrana).

El *factor de separación* para una mezcla de componentes A y B viene dado como:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

donde  $y_A$  y  $y_B$  son las concentraciones de los componentes A y B en el permeado y  $x_A$  y  $x_B$  son las concentraciones en la alimentación. El factor de separación se suele usar en separación de solutos (por ejemplo, fraccionamiento de proteínas) o en separación de gases (por ejemplo, separación de gases  $O_2/N_2$ ).

Una vez se consigue que la selectividad de la membrana sea la apropiada para la separación requerida, la permeabilidad es la que dicta el coste último. Una baja permeabilidad requerirá una mayor área de membrana y un mayor gasto energético. El cálculo de la permeabilidad ( $A$ ) se obtiene a partir de las medidas experimentales de *flujo* ( $J$ ) de materia a través de la membrana por unidad de área:

$$J = -A \frac{dX}{dx}$$

donde  $dX/dx$  es el gradiente de la fuerza conductora ( $X$ ), a través del espesor de la membrana ( $x$ ). En la tabla 1 se presentan las ecuaciones fenomenológicas de algunos tipos de transporte.

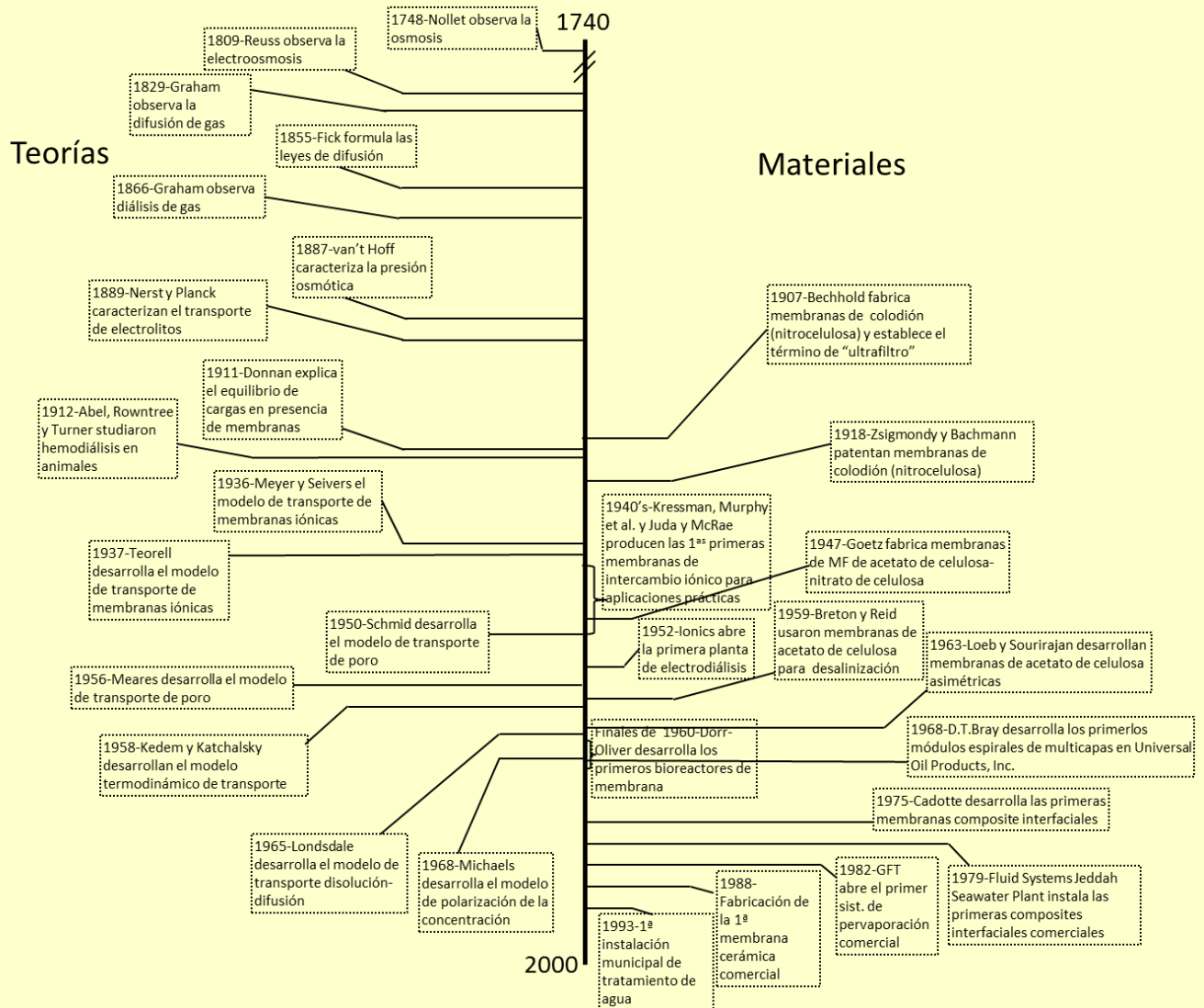
Relación	Tipo de transporte	Flujo (unidades)	Permeabilidad (unidades)	Gradiente
Ley de Fick	Flujo de masa	$J_m$ (kg/(m <sup>2</sup> ·s))	D (m <sup>2</sup> ·s)	dc/dx
Ley de Darcy	Flujo de volumen	$J_v$ (m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ·s))	$L_p$ (m <sup>2</sup> /(Pa·s))	dP/dx
Ley de Fourier	Flujo de calor	$J_h$ (J/(m <sup>2</sup> ·s))	$\lambda$ (W/(m·K))	dT/dx
Ley de Newton	Flujo de momento	$J_n$ (kg/(m <sup>2</sup> ·s))	$\mu$ (kg/(m·s))	dv/dx
Ley de Ohm	Flujo eléctrico	$J_i$ (C/(m <sup>2</sup> ·s))	1/R (S)	dE/dx

**Tabla 1.** Ecuaciones fenomenológicas que relacionan los flujos con los gradientes de las fuerzas conductoras

### Un poco de historia

La ciencia de membranas se ha nutrido de la contribución de múltiples campos (Química, Física,

Biología e Ingeniería). Sus inicios se pueden poner en 1748, en que los estudios de Nollet [2] de permeación de agua a través de un diafragma le condujeron a acuñar el término de ósmosis. Los trabajos que comienzan a principios de 1900 se centran en entender lo que ocurre en las barreras e interfaces, trabajando con sistemas de gases y líquidos ideales. Las membranas se emplearon como sistemas modelo para estudiar procesos de transporte, tales como la difusión, ósmosis y diálisis. Posteriormente se desarrolló la tecnología de membranas. En la Figura 4 se presenta un esquema temporal del desarrollo de la Ciencia y Tecnología de Membranas.



**Figura 4.** Esquema temporal del desarrollo científico y tecnológico de la Ciencia de Membranas [3]



## La importancia y la presencia de las membranas

De forma esencial, todas las formas de vida necesitan membranas para sus funciones biológicas. Las membranas biológicas sirven como capa protectora de materiales genéticos y metabólicos. Controlan de forma selectiva el transporte de agua, iones y compuestos orgánicos entre células y órganos. Aseguran el equilibrio biológico en la difusión pasiva de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y agua a través de las membranas celulares. Regulan el paso de azúcar o aminoácidos tan esenciales en el metabolismo. Y el estudio del comportamiento de estas membranas ha llevado a la creación de membranas biomiméticas que desarrollen los mismos procesos.

Por esta razón, la separación por membranas empezó jugando un papel importante en la biotecnología y la medicina [4]. Hace ya 70 años que se creó el primer modelo de riñón artificial [5]. Éste no era una réplica sino un sistema de diálisis para aplicaciones médicas. Se han construido células artificiales, órganos y liposomas con membranas que controlan a la perfección el paso de ciertas especies químicas.



**Figura 5.** Ejemplo de módulos de ósmosis inversa en una planta desalinizadora

El mayor crecimiento en la Ciencia y Tecnología de Membranas vino después de la II Guerra Mundial, unido al rápido desarrollo de la Ciencia de Polímeros y la gran demanda de tratamiento de aguas y la producción de agua potable [6]: en Europa, debido a que durante la guerra muchas de las reservas de agua se vieron contaminadas; el aumento de población en zonas áridas como California o el Medio Oriente. Ejemplos como estos, hicieron que creciera el interés por la obtención de agua potable a partir de agua de mar (Figura 5). Actualmente se siguen utilizando y mejorando los procesos de membrana para obtener agua potable no sólo de agua de mar, sino de aguas salobres y aguas residuales. En el tratamiento de aguas, también están presentes las membranas en el pretratamiento (microfiltración y

ultrafiltración), la eliminación de metales y moléculas orgánicas (nanofiltración) o desalinización (ósmosis inversa) (plantas actuales son capaces de producir 60000 m<sup>3</sup> de agua al día con retenciones de sales del 99.7 %). Sin ir más lejos, en muchos de nuestros hogares tenemos un sistema de purificación de agua con membranas de ultrafiltración y/u ósmosis inversa.

La industria de la alimentación y bebidas, no sólo confía en las membranas para aguas sino que también tienen otras aplicaciones. En el caso de productos lácteos [7], se utilizan para eliminar bacterias y esporas, obtención y tratamiento de leche desnatada, tratamiento de suero lácteo (subproducto de la industria láctea y que hasta hace poco era un problema como producto de desecho), etc. En la industria cervecera [8] se utilizan para clarificación, eliminación de levaduras y microorganismos, o para reducción de alcohol. De igual forma en la producción de vino, las membranas están presentes desde los pasos iniciales de prensado de las uvas hasta tratamientos finales del vino para desalcoholización [9]. Además de para tratamiento de productos alimenticios, las membranas también se utilizan en materiales empleados para su empaquetamiento y su conservación. La industria textil también utiliza membranas; un claro ejemplo es la ropa de alto rendimiento como el Gore-Tex®.

Ampliamente utilizados en la industria es el proceso de membrana de separación de gases. Comenzó hacia los años 1970 con la recuperación de hidrógeno o la necesidad de hidrógeno puro derivado de las regulaciones medioambientales. Hoy en día, la separación de gases se utiliza para el tratamiento de gases de combustión, gas de síntesis, y el control de las emisiones de gases y captura de dióxido de carbono [10]. Otras aplicaciones industriales de las separaciones de gases incluyen la obtención de nitrógeno u oxígeno por separación del aire, la separación de dióxido de carbono para el control del efecto invernadero, la recuperación de compuestos orgánicos en corrientes de gases mixtos y deshidratación de gas natural. Las aplicaciones medioambientales constituyen un amplio campo de utilización de membranas: la separación de gases, la eliminación de contaminantes microbianos o químicos, son algunos ejemplos.

No podemos olvidar la presencia de las membranas en la gran revolución en la automoción, que se prevé en un futuro próximo, donde los coches eléctricos con baterías se sustituyan por coches con celdas de combustible. Mientras las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía que funcionan sólo durante un período de tiempo después del cual hay que parar para recargar, las celdas de combustible son conversores de energía, que pueden funcionar

de forma continua en presencia de combustible, oxígeno e hidrógeno usualmente. La función de las membranas en estas celdas es la de bloquear el flujo de electrones, siendo conductoras a los iones intercambiados entre los electrodos. Además, la membrana debe evitar el contacto directo entre los electrodos de la celda de combustible (cortocircuitos), debe evitar la mezcla del combustible y el oxidante, siendo capaz de resistir las variaciones de las condiciones de operación (temperatura, presión y entorno químico).

La tecnología de membranas es, por tanto, de una ciencia que tenemos muy cercana. Tenemos presentes a las membranas, no sólo a nivel industrial, sino en nuestro día a día: en nuestro desayuno con leche, zumos; en el embalaje de nuestra comida o en la piel de las frutas; o en el tejido de nuestras zapatillas o nuestra cazadora; cuando bebemos agua o cuando tomamos un vino. Tampoco parece conveniente olvidar que cuando respiramos o digerimos o nos libramos de los productos de nuestro metabolismo estamos usando membranas. Mas al fondo está claro que nuestra Bioquímica y Biofísica depende de las membranas y los intercambios que permiten o restringen nuestras membranas celulares.

## Referencias

1. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers (1996) London.
2. Mollet, J.A. Investigations on the causes for the ebullition of liquids. J. Memb. Sci., 100 (1995) 1; reproducción de una parte del trabajo publicado en 1752.
3. Hoek, E.M.V., Pendergast, M.TM., Tarabara, V.V., Encyclopedia of Membrane Science and Technology, Wiley, 2013.
4. van Reis, R, Zydney, A. Membrane separations in biotechnology. Curr. Opin Biotech 12 (2001) 208.
5. Kolff, W.J., Berk, H.Th.J., Well, M. ter, van der Ley, A.J.W., van Dijk, E.C., van Noordwijk, J., The artificial kidney: a dialyse with a great área, Acta Med Scand 117 (1944) 121.
6. Glater, J. The early history of reverse osmosis membrane development, Desalination 117 (1998) 297.
7. Hansen, R. Better market milk, better cheese milk, better low heat milk powder with the Bactochatch treated milk. North Eur Food Dairy J., 54 (1988) 39.
8. Branyik, T., Silva, D.P., Baszczynski, M., Lehnert, R., Almeida e Silva, J.B., A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. J Food Eng 2012;108:493-506.
9. Garcia-Martin, N., Perez-Magarino, S., Ortega-Heras, M, Gonzalez-Huerta, C., Mihnea, M., Gonzalez-Sanjose, M.L., Palacio, L., Pradanos, P., Hernandez, A., Sugar reduction in musts with nanofiltration membranes to obtain low alcohol-content wines, Separation and Purification Technology, 76 (2010) 158.
10. Tena, A., Marcos-Fernandez, A., Lozano, A.E., de la Campa, J.G., de Abajo, J., Palacio, L., Pradanos, P., Hernández, A., Thermally Segregated Copolymers with PPO Blocks for Nitrogen Removal from Natural Gas, Industrial and Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 4312.