	<p>DEPTO. DE INGENIERIA QUIMICA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE CURSO: ELECTIVO PROCESOS DE MEMBRANAS</p> <p style="text-align: center;">ASPECTOS GENERALES SOBRE PROCESOS Y TECNOLOGIAS DE MEMBRANAS (DOCUMENTO 1)</p> <p style="text-align: center;">Prof. Aldo Saavedra – Prof. Julio Romero</p>
---	--

RESUMEN

Los procesos de separación por membranas representan un conjunto de tecnologías basadas en el transporte selectivo de uno o más componentes de una mezcla líquida o gaseosa, a través de una membrana semipermeable. Tales procesos se aplican tanto en la concentración como en el fraccionamiento de iones, moléculas y macrosolutos. En la separación por membranas se aprovechan diversos mecanismos de transporte asociados a propiedades físico-químicas de los compuestos a separar tales como dimensión molecular, solubilidad, difusividad, carga eléctrica, tensión de vapor, afinidad química, etc. Tales propiedades permiten seleccionar el tipo de potencial externo (fuerza motriz) que promueve el proceso de separación.

En el presente apunte se analiza el importante desarrollo tecnológico y comercial que han logrado los procesos de membranas, específicamente las tecnologías de osmosis inversa y ultrafiltración. Se revisan las ecuaciones que describen el transporte de materia y la selectividad de cada proceso, así como también los principales materiales (membranas) orgánicos e inorgánicos actualmente disponibles en el mercado. Para la osmosis inversa, se analiza sus principales aplicaciones, se analizan inversiones y costos de operación, comparando tales valores con los de otras operaciones unitarias convencionales, tales como evaporación y destilación. Para el caso de la ultrafiltración se describen sus principales aplicaciones en la industria alimentaria, farmacéutica y biotecnológica. Se menciona además otros procesos de membrana (electrodialisis, pervaporación, etc.) cuyas aplicaciones a nivel industrial son de importancia creciente.

1. INTRODUCCIÓN

Una membrana se concibe como una fase semipermeable que restringe el paso de determinadas especies. Esto es, esencialmente, una *barrera* interpuesta entre la corriente alimentada y la corriente producto de esta interposición (Figura 1).

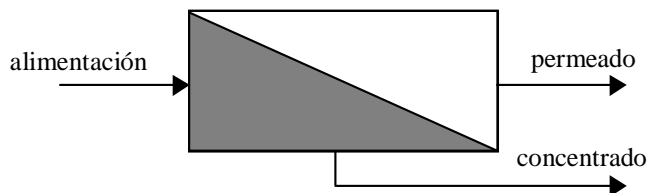


Figura 1. Esquema de separación por membrana

En general, los flujos participantes en el proceso de separación, ya sean de entrada o salida, pueden ser tanto líquidos como gases, o combinación de éstos, siendo la membrana capaz de transportar de forma preferencial, a través de ella, uno o más componentes de la corriente alimentada, generando el *permeado* de la operación. Esta selectividad mostrada es consecuencia de diferencias -o similitudes- en las propiedades físicas y/o químicas entre la membrana y las especies a separar. Aquellos componentes que quedan sin posibilidades de atravesar esta barrera generan la corriente llamada *concentrado*. De esta manera, tanto la corriente de permeado como la de concentrado estarán enriquecidas en uno o más especies; permitiendo, entonces, definir a la membrana como “una región de discontinuidad interpuesta entre dos fases”. Tomando en cuenta este razonamiento, una membrana puede ser gaseosa, líquida, sólida o combinación de éstas.

Los procesos de membranas se desarrollaron inicialmente como respuesta a la necesidad de producir alternativas tecnológicas más económicas y eficientes que las tecnologías tradicionales de separación. El ejemplo más representativo de este desarrollo lo representa la tecnología de osmosis inversa, a partir de la década del 60. En los años 70, tales procesos comenzaron a aplicarse en otros sectores, entre ellos la industria alimentaria y biotecnológica, gracias al desarrollo de nuevos materiales para membranas y equipos de membranas.

La osmosis inversa (OI) es la tecnología de membranas más consolidada, utiliza membranas de tipo denso las cuales separan mezclas líquidas gracias a la diferente solubilidad y velocidad de difusión que presentan los compuestos al ponerse en contacto con la membrana. Las aplicaciones de la osmosis inversa cubren un campo muy vasto, tales como desalinización de aguas salobres y saladas para uso doméstico o de riego, producción de agua ultrapura, preconcentración de solutos alimenticios (azúcares, proteínas, etc.), preconcentración de jugos de fruta, etc.

Los procesos de ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF) presentan un mecanismo de selectividad ligado al tamaño molecular de las especies en solución. Las membranas empleadas son de tipo poroso, y se confeccionan a partir de polímeros predominantemente hidrofílicos, tales como polisulfona. Sus principales aplicaciones se encuentran en la clarificación de jugos de fruta, recuperación de proteína del suero lácteo y en el fraccionamiento y purificación de polisacáridos.

Desde un punto de vista económico, las tecnologías OI, UF y MF cubren más del 60% del mercado mundial de la tecnología de membranas.

En la Figura 2 se muestra en forma comparativa algunos procesos de separación, tanto tradicionales como de membrana; considerando el tamaño de partícula (y peso molecular de ésta) que es capaz de retener y al agente fundamental que provoca el proceso.

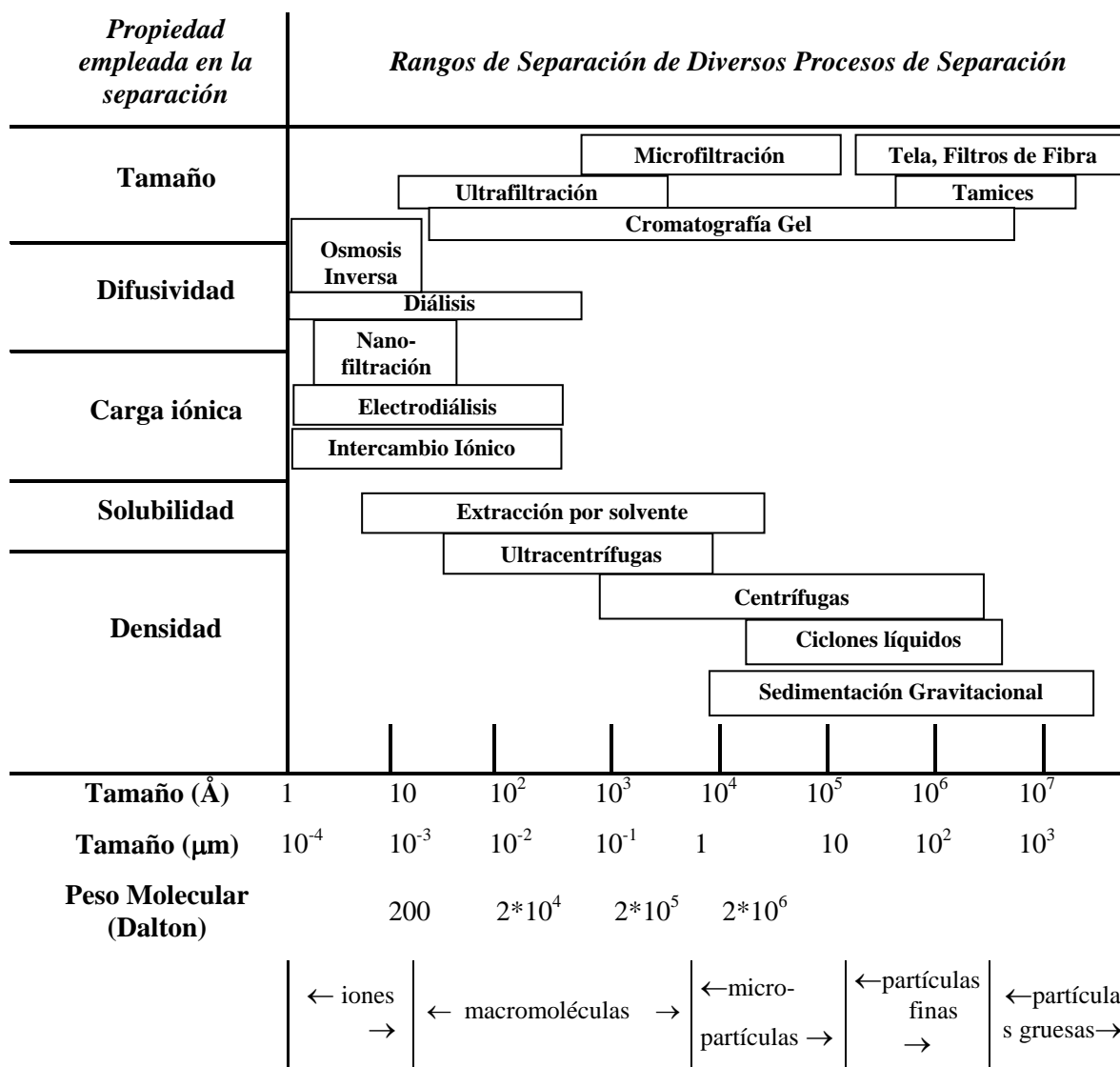


Figura 2. Espectro de la Filtración.

La electrodiálisis es otro proceso que ha logrado un importante desarrollo. Mediante la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico, las especies iónicas en solución migran hacia membranas selectivas. Como resultado se obtiene un líquido con una menor concentración de solutos iónicos, respecto de la alimentación. La electrodiálisis se emplea en desalinización de aguas salobres, desalinización del suero de leche, y diversas aplicaciones en depuración de efluentes acuosos.

La separación de gases con membranas es una tecnología en etapa de desarrollo. El proceso se realiza presurizando la alimentación gaseosa y permeando a través de una membrana densa. Las principales aplicaciones desarrolladas son separación de mezclas nitrógeno-hidrógeno, oxígeno-nitrógeno, metano-anhídrido carbónico y de metano en la producción de amoníaco. Recientemente se han reportado algunas aplicaciones en la separación de aromas presentes en una fase gaseosa.

En el proceso de pervaporación se emplea una membrana densa, la cual separa la fase líquida

(alimentación) de la fase vapor (permeado). Algunos de los compuestos presentes en la alimentación presentan una afinidad preferencial con la membrana, absorbiéndose y difundiendo a través de ella. Finalmente, se evaporan y concentran en el permeado. La fuerza motriz del proceso la constituye la diferencia de presión parcial entre el permeado y la presión de saturación del vapor. En términos prácticos, tal diferencia de presión de vapor se logra produciendo vacío por el lado permeado. Una característica de la pervaporación es su alta selectividad, lo que la transforma en una técnica competitiva para ser aplicada en separaciones en las cuales los procesos convencionales no son selectivos. La aplicación industrial más difundida de la pervaporación es la deshidratación de solventes orgánicos, tal como la producción de etanol anhidro.

La destilación con membranas es un proceso aún en fase de desarrollo. Tal técnica utiliza membranas microporosas hidrofóbicas. Esto permite la localización de una interfase líquido-vapor en un lado de la membrana, y por ende la destilación de un vapor (permeado) enriquecido en el compuesto más volátil. La fuerza impulsora del proceso lo constituye la diferencia de presión parcial entre ambos lados de la membrana. Diversas aplicaciones de la destilación con membranas han sido reportadas, entre ellas la producción de agua pura, la desgasificación de agua y la extracción continua de etanol desde ciclos de fermentación.

Finalmente, las membranas líquidas representan otro reciente ejemplo de desarrollo tecnológico. Diversas aplicaciones se han desarrollado, entre ellas la recuperación de cobre, compuestos fenólicos y ácidos orgánicos desde soluciones acuosas.

En la Tabla 1 se muestra una clasificación de los procesos de membranas de acuerdo al potencial de separación empleado. En la Tabla 2 se enumeran diversas aplicaciones de membranas en la industria alimentaria, con especial referencia a la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), osmosis inversa (OI) y pervaporación (PV).

TABLA 1. Clasificación de los Procesos de Membranas

PROCESO	FASE	FUERZA MOTRIZ	APLICACIONES
OSMOSIS INVERSA	L/L	DIF. PRESION (10-100 bar)	DESALINIZACION de AGUAS CONCENTRACION SUERO de LECHE
NANOFILTRACION	L/L	DIF. PRESION (5-20 bar)	SEPARACION FRACCIONADA de IONES en SOLUCION
ULTRAFILTRACIÓN	L/L	DIF. PRESION (1-10 bar)	FRACCIONAMIENTO de PROTEINAS CLARIFICACION de JUGOS de FRUTA
MICROFILTRACIÓN	L/L	DIF. PRESION (0,1-5 bar)	FILTRACION ESTERIL PREFILTRACION
ELECTROFILTRACION	L/L	DIF. POTENCIAL ELECTRICO	DESALINIZACION de AGUAS RECUPERACION de METALES
DIALISIS	L/L	DIFERENCIA DE CONCENTRACION	HEMODIALISIS DESALACION DE SUERO DE LECHE
SEPARACION DE GASES	G/G	DIF. PRESION (10-100 bar)	FRACCIONAMIENTO de AIRE SEPARACION de METANO
PREEVAPORACIÓN	L/V	DIF. PRESION (VACIO)	SEPARACION de SOLUCIONES AZEOTROPICAS (ETANOL/AGUA)
DESTILACION CON MEMBRANAS	L/V	DIF. PRESION (VACIO)	SEPARACION de SOLUCIONES ACUOSAS de ORGANICOS
MEMBRANAS LIQUIDAS	L/L	DIFERENCIA DE CONCENTRACION	RECUPERACION de METALES de SOLUCION

TABLA 2. Aplicaciones de Membranas en la Industria Alimentaria

<p>Jugos de Fruta y de Vegetales Clarificación de Jugos de Manzana, Pera, Uva, Naranja, Kiwi (MF, UF) Preconcentración de Jugo de Manzana (OI) Filtración (clarificación) de Vinos y Cerveza (MF, UF)</p>
<p>Efluentes Líquidos y Gaseosos Desalinización de Aguas Saladas y Salobres (OI) Tratamiento de Riles de la Industria Alimentaria (OI proceso terciario). Separación del Oxígeno-Nitrógeno del aire para atmósferas modificadas.</p>
<p>Otras Aplicaciones Recuperación de Aromas (OI, PV) Concentración de extractos de café, té (OI) Recuperación de Proteínas del Plasma Sanguíneo (UF) Recuperación de Proteínas del Suero de la Leche (UF) Preconcentración de Leche (OI)</p>

2. EL PROCESO DE FILTRACION TANGENCIAL

Los procesos de separación con membranas, en particular osmosis inversa y ultrafiltración, se transformaron en opciones viables a escala industrial cuando fueron desarrollados como procesos de filtración "tangencial", o "cross-flow filtration". Mediante este tipo de filtración, la alimentación líquida fluye paralelamente a la superficie de la membrana, lo que provoca que la misma alimentación barre continuamente la superficie del medio filtrante. Esta modalidad disminuye drásticamente el depósito e incrustación de solutos en la membrana. Como resultado, se produce un efectivo control del fenómeno de polarización por concentración, aumentando la eficiencia de la separación. Esta técnica es más eficiente que el proceso tradicional de filtración, o "filtración perpendicular", lo que permite procesar volúmenes mayores de alimentación en forma continua o batch. En la Figura 3 se muestran ambos tipos de filtración.

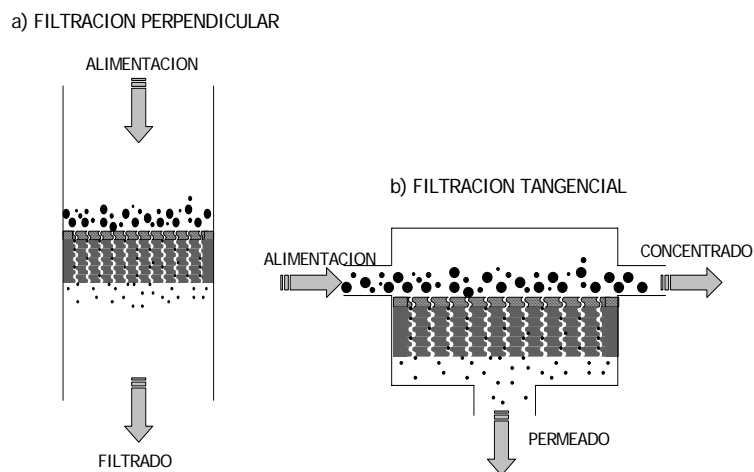


Figura 3. Comparación entre Filtración Perpendicular (a) y Filtración Tangencial (b).

En la Figura 4 se muestra el comportamiento transiente que significa la acumulación de partículas en la superficie del medio filtrante. Como se indicó, mediante la modalidad de filtración con flujo tangencial (*cross-flow*), las partículas que se acumulan logran ser removidas, alcanzando, eventualmente, un estado estacionario de distribución de solutos en la interfase.

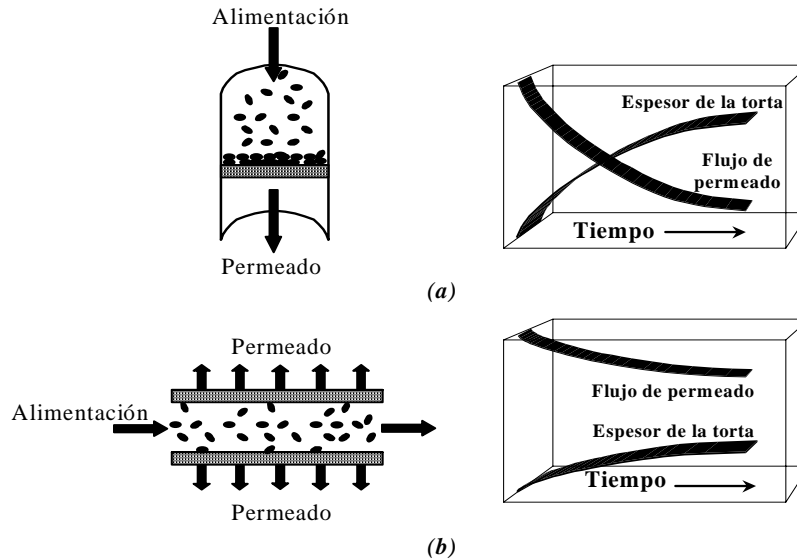


Figura 5. Comparación entre (a) filtración convencional o perpendicular, y (b) filtración cross-flow.

3. PROCESOS DE MEMBRANAS QUE EMPLEAN GRADIENTE DE PRESION

El término filtración por membranas generalmente está referido a los procesos que emplean un gradiente de presión, tales como la osmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF). En la Tabla 3 se muestran los rangos de operación de los procesos de membrana. Se observa que mientras la microfiltración ofrece altos flujos de permeado a bajas presiones (0.1 a 5 bar), la osmosis inversa requiere presiones entre 10 y 100 bar para dar flujos de permeado del orden de 100 L/m²h. En filtración con membranas, el término *flujo* (“flux” en ingles) se refiere al flujo volumétrico de permeado por unidad de superficie de membrana.

TABLA 3. Comparación de la presión de trabajo para MF, UF, NF y OI.

PROCESO	PRESION (Bar)	FLUJO (L/m ² h)
<i>MICROFILTRACION</i>	0.1 - 5	100 - 1000
<i>ULTRAFILTRACION</i>	1 - 10	10 - 200
<i>NANOFILTRACION</i>	5 - 20	10 - 100
<i>OSMOSIS INVERSA</i>	10 - 100	5 - 100

4. EL PROCESO DE OSMOSIS INVERSA

4.1. INTRODUCCIÓN

La osmosis es el fenómeno natural del paso del agua a través de una membrana semipermeable desde una zona de menor concentración de solutos a otra más concentrada, debido a la diferencia de potencial químico entre ambas fases líquidas. Esto provocará una presión diferencial a través de la membrana conocida como diferencia de presión osmótica, $\Delta\pi$. Si se aplica una presión superior a tal $\Delta\pi$, se produce una inversión del fenómeno natural. Bajo tales condiciones, el agua fluye de la solución concentrada a la solución diluida. Tal proceso se denomina **osmosis inversa** o **hiperfiltración** (Figura 6).

En osmosis inversa el agua (solvente) permea preferentemente a través de la membrana. Esto ocasiona un aumento creciente en la concentración de solutos y en la presión osmótica de la solución por el lado del concentrado, frenando el proceso. Los solutos pueden ser de naturaleza orgánica (azúcares, péptidos, etc.) o inorgánica (cloruro de sodio, carbonato de calcio, etc.) con dimensiones entre 1 y 50 Å.

Dependiendo del tipo de membrana y de las condiciones de operación, la osmosis inversa puede retener entre 90 y 99.9% de los compuestos en solución, valores que dependen de la dimensión molecular, diferencia de solubilidad y difusividad relativa de los compuestos en solución. Las membranas de osmosis inversa no tienen poros, por lo que el transporte de materiales se verifica mediante mecanismos de disolución en el polímero constituyente de la membrana.

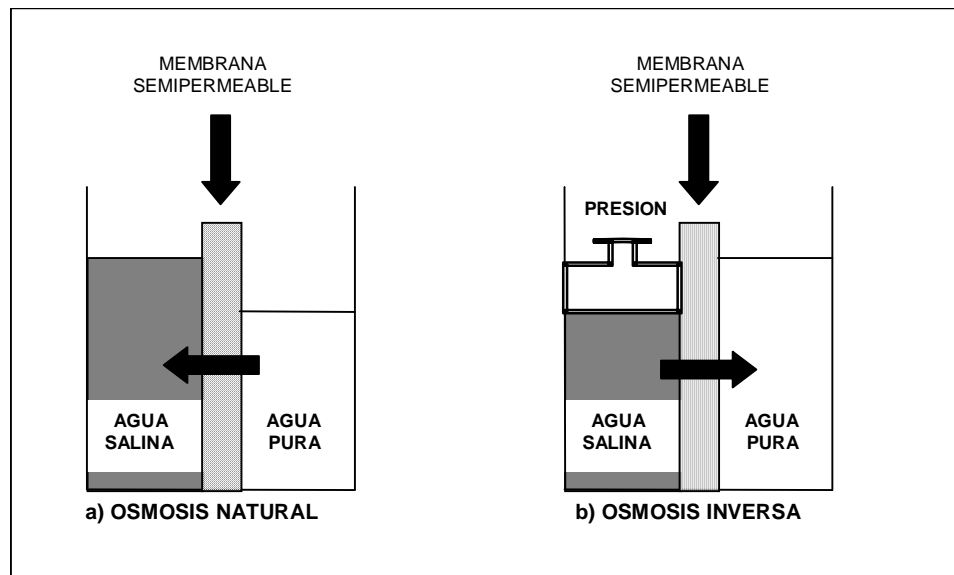


Figura 6. Comparación entre Osmosis Natural (a) y Osmosis Inversa (b).

4.2 MODELO DE SOLUCION-DIFUSIÓN EN MEMBRANAS DE OSMOSIS INVERSA

Para describir el transporte de materia en membranas de osmosis inversa se emplea usualmente el modelo de Solución-Difusión. Este modelo asume tres etapas: sorción, difusión y desorción. Las moléculas de solvente (agua) que están en contacto con la membrana se disuelven en el polímero constituyente, luego difunden a través de la misma como moléculas individuales, y finalmente se desorben para formar la corriente de permeado.

Los solutos disueltos (sales) se desplazan a través de la membrana a una velocidad menor que la del agua, porque tanto su solubilidad como difusividad es menor. Esto determina la separación neta entre solvente y solutos. La etapa controlante es la de difusión a través del polímero por lo que las ecuaciones del modelo son similares a la ley de Fick para difusión molecular.:

$$J_i = -D_{i,M} \nabla C_i$$

donde $D_{i,M}$ es el coeficiente de difusividad de materia del componente "i" en la membrana, C_i la concentración del componente "i".

Una fracción importante de la energía utilizada en osmosis inversa se ocupa en contrarrestar la presión osmótica de la alimentación, π , la cual se describe mediante la siguiente relación:

$$\pi = -\frac{RT}{V_w} \ln a_w$$

donde V_w es el volumen molar del solvente (agua), R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta y a_w la actividad del solvente. Para soluciones diluidas (concentraciones de soluto menores de 2moles/L), la ecuación anterior se reduce a la conocida Ecuación de van't Hoff:

$$\pi = RTC_s$$

donde C_s es la concentración molar del soluto.

El modelo de solución-difusión establece que el flujo de solvente (J_w) es proporcional a la diferencia de presión neta, es decir:

$$J_w = A(\Delta p - \Delta \pi) = A(\Delta p)_{NETA}$$

donde A es el coeficiente de permeabilidad del solvente en la membrana.

Por otra parte, el transporte del soluto (subíndice s) es igual a:

$$J_s = B(C_{S1} - C_{S2}) = B(\Delta C_s)$$

donde B es el coeficiente de permeabilidad del soluto en la membrana, y ΔC_s es el gradiente de concentración del soluto a ambos lados de la membrana (concentrado y permeado).

De las ecuaciones anteriores se puede comentar lo siguiente:

- El flujo de solvente es proporcional a la **diferencia neta de presión transmembrana** $(\Delta P - \Delta \pi)$ ó $(\Delta P)_{NETA}$.
- El flujo de soluto es proporcional a la diferencia de **concentración de soluto**, ΔC_s .
- Un aumento en la presión neta produce un aumento en el flujo de agua (J_w), sin producir

una variación relevante en el flujo de sal (J_S). Por ende, un aumento en la presión neta de operación mejorará la selectividad del proceso.

- d) La relación J_S/J_W es una medida de la selectividad de una membrana de osmosis inversa.
- e) Las permeabilidades al solvente y al soluto dependen de la temperatura, debido a que involucran los coeficientes de difusión.
- f) Un aumento en la concentración de solutos en la alimentación, manteniendo constante la presión de operación, provoca una disminución en la presión neta a través de la membrana, debido al aumento de la presión osmótica. Como resultado se obtiene una mayor permeabilidad del soluto debido al aumento del gradiente de concentración, ΔC_S .

El efecto de la temperatura sobre los parámetros **A** y **B** puede modelarse mediante expresiones del tipo Arrhenius:

$$A = A_0 \exp\left(\frac{-\alpha}{T}\right) \quad B = B_0 \exp\left(\frac{-\beta}{T}\right)$$

En la literatura técnica y catálogos de membranas comerciales, es usual encontrar datos de flujos de permeado normalizados a 25°C, según relaciones análogas a las anteriores, del tipo siguiente:

$$\phi_{CORR} = \frac{J_{25}}{J_T} = \exp^{\lambda}$$

donde

- ϕ_{CORR} : factor de corrección
- J_{25} : flujo de permeado normalizado a 25°C (298 K)
- J_T : flujo de permeado a la temperatura T

El parámetro λ se calcula por: $\lambda = U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right)$

donde:

- T : temperatura (K)
- T_r : temperatura de referencia (298 K)
- U : constante empírica de membrana

4.3 SELECTIVIDAD DE MEMBRANA

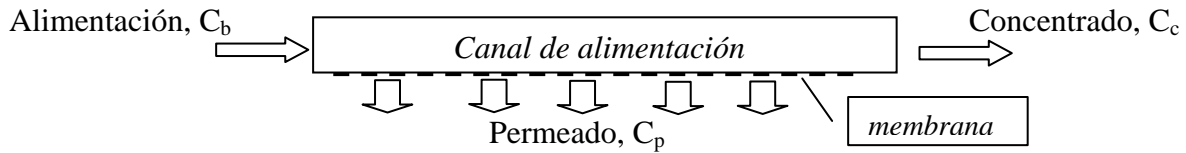
La selectividad de la membrana se cuantifica a través del rechazo, ξ , cuya expresión es:

$$\xi = \frac{C_b - C_p}{C_b} = 1 - \frac{C_p}{C_b}$$

donde:

- C_b : concentración de solutos en la alimentación
- C_p : concentración de solutos en el permeado.

La siguiente figura esquematiza un módulo de membrana de osmosis inversa:



Debido a que la concentración por el lado de la alimentación se incrementa debido a la permeación preferencial de solvente, variando desde C_b hasta C_c , con $C_b < C_c$, suele definirse el coeficiente de rechazo ξ de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\xi = \frac{\bar{C} - C_p}{\bar{C}} = 1 - \frac{C_p}{\bar{C}}, \quad \text{donde } \bar{C} = \frac{C_b + C_c}{2}$$

5. EL PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN

La ultrafiltración (UF) es una técnica que opera gracias a una diferencia de presión como fuerza impulsora, logrando separar partículas que se encuentran en el rango entre $0,001 \mu\text{m}$ a $0,05 \mu\text{m}$, equivalente a pesos moleculares entre 0,5 y 500 Kdalton, aproximadamente. El solvente y los solutos de bajo peso molecular (tales como azúcares, sales, aminoácidos) pasarán a través de la membrana, quedando retenidas las grandes moléculas. Por esto, la principal aplicación de la UF es la concentración, fraccionamiento y purificación de macrosolutos en solución acuosa, tales como proteínas y carbohidratos,

En ultrafiltración el tamaño de poros se expresa en términos del peso molecular de las sustancias que pueden ser retenidas por la membrana, teniendo como referencia proteínas de tipo globular. Para la UF, el gradiente de concentración causado por la acumulación de sustancias de alto peso molecular, en el líquido adyacente a la membrana, determina un efecto osmótico despreciable. En ausencia de fenómenos de incrustación superficial el flujo de permeado, J_p , se rige por la ley de Darcy, por ende es directamente proporcional a la diferencia de presión aplicada e inversamente proporcional a la viscosidad de la fase líquida.

Los polímeros más empleados en la confección de membranas de ultrafiltración son la polisulfona y la polietersulfona (Figura 7). La polisulfona que proviene de la reacción entre la sal sódica de bisfenol A y di-p-diclorodifenilsulfona. Estos polímeros presentan una notable estabilidad térmica, resistencia a condiciones extremas de pH (entre 1 y 13), buena resistencia a agentes oxidantes y capacidad de ser configurada en diferentes geometrías. Las membranas se fabrican de acuerdo al método de inversión de fases, cuyo procedimiento comienza típicamente con una solución polimérica que se convierte en gel, preparado en forma de películas delgadas para ser usadas posteriormente como capas en las membranas (lo que las define como *asimétricas*); esto ya sea como proceso batch o continuo, permitiendo obtener material de diferentes características de selectividad y permeabilidad, modificando la formulación química y las condiciones de síntesis del filtro.

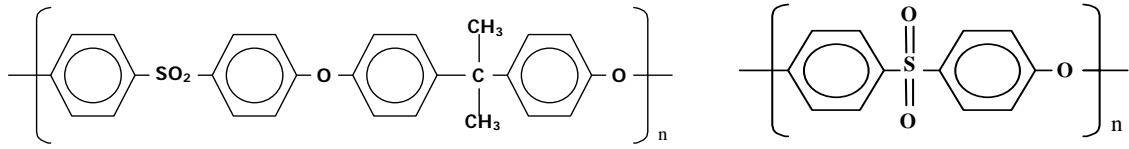


Figura 7. Estructura básica de polisulfona y polietersulfona.

Otros materiales con los cuales se confeccionan membranas de ultrafiltración son de tipo inorgánico, entre los que se cuentan óxido de zirconio, alúmina y otros materiales cerámicos.

5.1 TRANSPORTE DE MATERIA EN UNA MEMBRANA DE ULTRAFILTRACIÓN

El transporte de materia en membranas de ultrafiltración corresponde a flujo viscoso a través de un medio poroso. La siguiente figura muestra un esquema del tipo de transporte en la membrana.

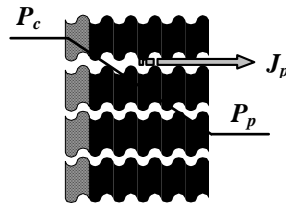


Figura 8. Definición de variables para ΔP_T .

La viscosidad, μ , de la fase líquida afecta directamente en la productividad de la membrana UF. Este comportamiento es similar en el proceso de microfiltración. Es importante destacar que tales procesos operan como filtración tangencial.

El flujo a través de una membrana UF puede modelarse mediante la ley de Hagen-Poiseuille modificada, para el flujo de permeado, J_p :

$$J_p = \frac{\Delta P \cdot \varepsilon^3}{2\mu(1-\varepsilon)^2 S_{(v)}^2 \tau \delta}$$

donde:

- ΔP : diferencia de presión transmembrana
- μ : viscosidad del permeado
- ε : porosidad de la membrana
- $S_{(v)}$: superficie específica
- τ : tortuosidad
- δ : espesor de la membrana

Algunas suposiciones que han sido tomadas para aplicar la ecuación anterior son:

- El flujo a través de los poros es laminar, suposición válida considerando el pequeño tamaño de éstos y su distribución en la membrana.
- Densidad del fluido constante, por tanto incompresible.
- Flujo independiente del tiempo (operación en estado estacionario).
- Fluido Newtoniano.
- Ausencia de perfiles en el área cercana a la membrana.

Los diferentes parámetros característicos de membrana de la ecuación anterior pueden resumirse en una constante de permeabilidad hidráulica de la membrana, κ , obteniéndose la conocida ley de Darcy para flujo unidimensional:

$$J_p = \frac{\kappa}{\mu} \cdot \Delta P = \frac{\Delta P}{R_M}$$

donde R_M es la resistencia del medio filtrante (membrana). Esta ecuación es aplicable para flujo de solvente, en ausencia de otros fenómenos tales como polarización por concentración, incrustaciones de solutos, etc.

La diferencia de presión transmembrana no es constante a lo largo del módulo de ultrafiltración, puesto que la presión por el lado de la alimentación disminuirá a causa de las pérdidas de carga a lo largo del ducto. Para efectos prácticos, se define una magnitud representativa de la diferencia de presión transmembrana como:

$$\Delta P = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p$$

donde:

- ΔP : diferencia de presión transmembrana
- P_a : presión de ingreso de la alimentación
- P_c : presión de salida del concentrado
- P_p : presión de salida del permeado

Acumulación de solutos e incrustación

Los solutos que se acumulan en la superficie de la membrana provocarán una disminución del flujo de permeado. La adsorción de solutos e incrustación de la membrana adicionarán una nueva resistencia al transporte de materia, denominada resistencia de incrustación (“fouling”) R_f que puede ser más significativa que la resistencia de membrana, R_M . De esta manera, la ecuación de Darcy adopta la siguiente forma:

$$J_p = \frac{\Delta P}{R_M + R_f}$$

La disminución del flujo debido a la incrustación se verificará hasta un valor límite de la presión. Más allá de este valor el flujo de permeado se independizará de la diferencia de presión ejercida. Bajo tales condiciones es posible aumentar el flujo sólo si se incrementa la velocidad de flujo de alimentación. Es claro que la presión sólo puede aumentarse hasta un cierto valor debido a consideraciones de resistencia mecánica del equipo y también por consideraciones de transporte de materia en el líquido debido a que un mayor flujo de permeado aumenta la compactación de

materiales depositados en la membrana, induciendo su gelificación. En la Figura 10 se muestran estos mecanismos.

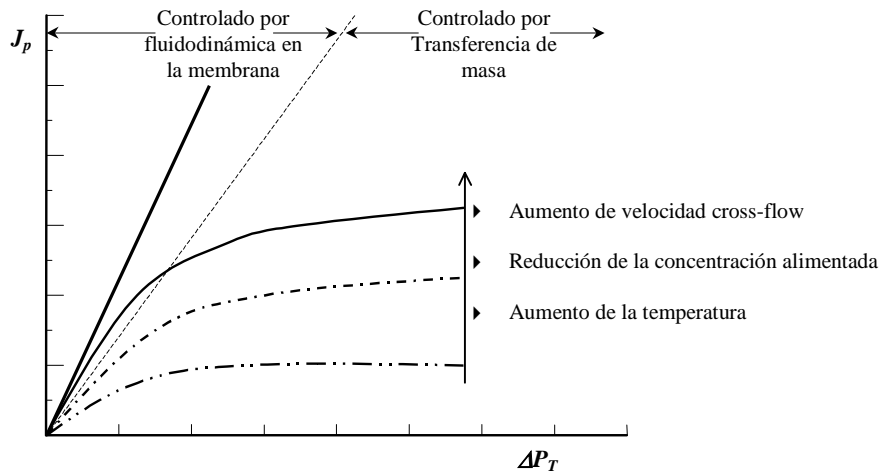


Figura 10. Funcionalidad de J_p con la presión transmembrana, ΔP_T , y otras variables operacionales.

Diversas soluciones de macromoléculas, tales como proteínas y polisacáridos, pueden gelificar a concentraciones entre 3 y 10% en peso, dependiendo del tipo de sustrato. Bajo tales condiciones se adiciona una nueva resistencia hidráulica de la capa gelificada, R_C . Bajo tales circunstancias el flujo obtenido ya no depende de la permeabilidad de la membrana. Los procesos de incrustación y de gelificación pueden literalmente anular la productividad de la membrana, momento en el cual se recomienda detener el proceso de filtración y lavar adecuadamente las membranas.

5.2 SELECTIVIDAD DE UNA MEMBRANA DE ULTRAFILTRACIÓN

La selectividad de una membrana de ultrafiltración se cuantifica a través de la curva de corte molecular o “cut-off”. Es importante indicar que en una solución con especies de diferentes pesos moleculares, se deberá cuantificar el rechazo para cada especie en particular. Los fabricantes utilizan el concepto de “cut-off” (*NMWC*O) para caracterizar sus membranas UF, El cut-off es definido como aquel peso molecular que es rechazado por la membrana en un 90%. Por ejemplo, una membrana de cut-off igual a 40.000 rechazará en un 90% a los solutos cuyo peso molecular sea mayor que 40.000 Daltons. La Figura 11 muestra una comparación esquemática entre una membrana de cut-off de curva cerrada y otra de cut-off de curva difusa, de donde se puede inferir que mientras más aguda (“cerrada”) resulte la curva obtenida, mejor será calidad de separación de la membrana.

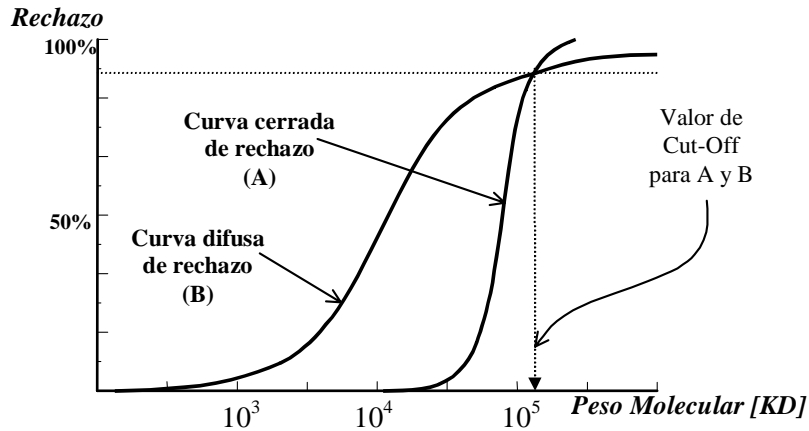


Figura 11. Curvas de rechazo “cerrada” y “difusa” en membranas UF.

5.3 CARACTERIZACION DE MEMBRANAS DE UF

En la Tabla 4 se muestran algunas propiedades de membranas porosas y su método de determinación.

Tabla 4. Propiedades y Métodos de Caracterización de Membranas.

Propiedad	Método de Determinación	Importancia
Tamaño de poro y su distribución	Porosimetría de Hg, Punto de burbuja, Microscopía electrónica	Propiedad crítica de la membrana
Porosidad de superficie		Flujo de permeado
Retención, Rechazo	Pruebas de permeación de macrosolutos	Capacidad de separación
Flujo de permeado	Medición de razones de flujo	Economía del proceso
Estabilidad ante la temperatura	Exposición a altas temperaturas	Flujo de permeado, esterilización
Esterilidad	Pruebas de esterilidad	Producto libre de microorganismos
Resistencia a solventes	Pruebas de compatibilidad	Estabilidad, limpieza, vida útil
Grosor	Instrumento adecuado de medición	Resistencia mecánica

Los métodos más comunes para caracterizar una membrana se clasifican en dos grandes grupos:

a) Métodos relacionados con el funcionamiento

Incluyen la permeación de solventes puros (agua, alcohol u otro líquido) para la determinación de la constante de permeabilidad de la membrana (ecuación 2), permeación con gases y selectividad a solutos de diferentes pesos moleculares. La obtención de K_m se logra operando en condiciones isotérmicas y variando la presión de operación, tal como se muestra en la Figura 12.

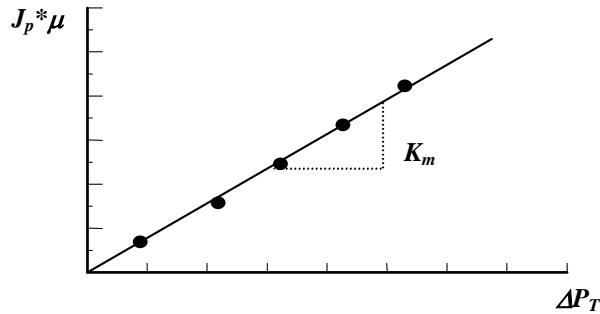


Figura 12. Obtención de la constante de permeabilidad, K_m .

Además, es posible obtener la relación entre el coeficiente K_m y el corte nominal de la membrana, pues de la relación dada por Hagen-Poiseuille se deduce que:

$$Q \propto r_c^4$$

donde Q es el flujo de permeado que pasa a través de un ducto de radio r_c . Para el caso en estudio, entonces, " Q " corresponderá al flujo de permeado, J_p , atravesando una membrana de "radio de poro efectivo" r (Figura 13).

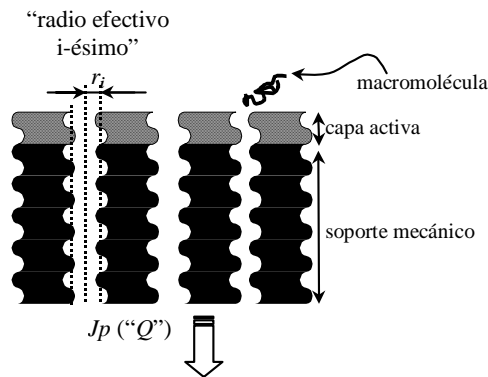


Figura 13. Esquematación de una membrana de UF como medio poroso.

El radio efectivo (promedio de los "radios efectivos i-ésimos", mostrados en la Figura 13), r , puede relacionarse -de forma aproximada- con el peso molecular de la sustancia que pasa a través de él, según una ecuación del tipo potencial:

$$PM = a * r^b, \quad b \cong 2$$

Por lo tanto, es posible decir que:

$$r \propto (PM)^{1/b}$$

es decir:

$$J_p \propto (PM)^{4/b}$$

Por último, basándose en la definición del parámetro cut-off explicado anteriormente es posible obtener una relación tipo ley de potencia entre K_m y el valor de corte molecular nominal de la membrana:

$$K_m \propto (NMWCO)^n, \quad n > 1$$

Al caracterizar la membrana, debe considerarse el fenómeno de polarización por concentración. El método puede mejorarse tomando como sustrato de prueba a aquellos con una amplia distribución de peso molecular y relativamente baja tendencia a la adsorción, tal como los dextrans. Utilizando cromatografía gel de exclusión molecular (CGEM) o técnicas como HPLC, puede determinarse la distribución de peso molecular tanto de la alimentación como del permeado, mostrándose resultados como indica la Figura 14.

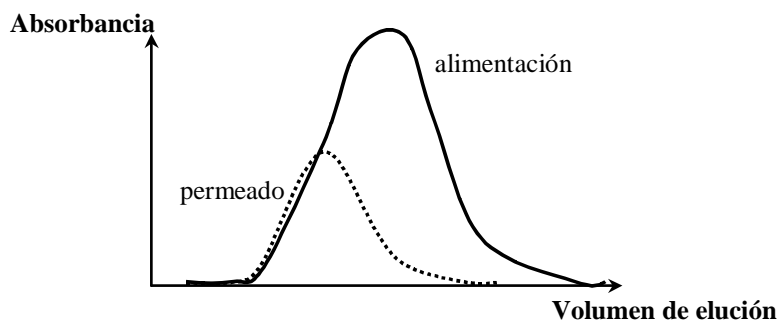


Figura 14. Típica distribución de peso molecular para un dextrano.

b) Métodos relacionados con la morfología

Entre éstos se encuentran la distribución de tamaño de poros, espesor de la capa filtrante y porosidad superficial. Estos parámetros son posibles de determinar mediante técnicas de microscopía electrónica (técnica *directa* de observación), en que es necesario cubrir la muestra con una capa muy fina de oro/paladio o carbono a fin de obtener un buen contraste al momento de observarla. Sin embargo, las membranas de ultrafiltración tienen diámetro de poros que van de 1 a 30 nm, lo que dificulta la medición para un equipo convencional de escaneo, cuya resolución queda limitada al rango de 5-10 nm (y esto para un objeto perfecto de observación y una máquina en excelentes condiciones). Por otra parte, esta técnica es útil para la observación de las dos capas que conforman a

una membrana asimétrica de UF: una microporosa, que tiene la función de dar soporte mecánico a la estructura; y la capa activa.

Igualmente, existen las técnicas *indirectas* de observación, tales como porosimetría de mercurio y punto de burbuja. Ambos se utilizan para caracterizar la membrana mediante un radio promedio de poro, r_p , como función de una serie de parámetros:

$$r_p = \frac{2 * \sigma \cos \Omega}{P_L}$$

donde:

r_p	:	Radio promedio de poro de la membrana
P_L	:	Presión del líquido penetrante en el poro
σ	:	Tensión superficial de líquido
Ω	:	Angulo de contacto membrana-fluido

6. ASPECTOS OPERACIONALES EN SEPARACION CON MEMBRANAS

Algunos problemas que se producen en osmosis inversa y ultrafiltración son los siguientes.

- a) **Compactación de la membrana UF.** Normalmente se requiere aumentar la presión a fin de mantener el flujo de permeado a un nivel aceptable. Esto determina el aumento en la compresión de poros de la membrana, reduciendo la velocidad de permeado. Este problema es de características irreversibles.
- b) **Polarización por Concentración.** La polarización por concentración, fenómeno anteriormente comentado, provoca los siguientes problemas:
 - Aumento de la presión osmótica en la zona adyacente a la membrana, y una consecuente disminución del gradiente impulsor del proceso (OI).
 - Disminución de la eficiencia de separación de la membrana debido al aumento de la concentración de solutos en la capa límite (UF y OI)
 - Incrustación en la superficie de la membrana debido a la precipitación de sales que exceden el límite de solubilidad (OI).
- c) **Ensuciamiento de la Membrana.** Se presenta tanto como resultado de la polarización por concentración, como también por la afinidad entre compuestos de la alimentación y la membrana, tales como aceites, grasas, proteínas, compuestos orgánicos, iones metálicos, etc.
- d) **Deterioro químico.** Las membranas deben ser químicamente compatibles con los fluidos a tratar. Por ende se debe considerar su tolerancia a agentes oxidantes (cloro, yodo, peróxidos), ácidos y bases, solventes orgánicos e hidrocarburos. A modo de ejemplo, la baja resistencia al cloro de membranas de osmosis inversa fabricadas con poliamidas es un gran obstáculo para su empleo en la depuración de aguas previamente cloradas. Las membranas fabricadas con ésteres de celulosa (acetato y triacetato) son más clorotolerantes, aunque no pueden operar en condiciones de pH extremos, además de sufrir degradación por ataque bacteriano.

El término "compatibilidad química" incluye todas las consideraciones anteriormente mencionadas y muchas más. Cada tipo de membrana tiene sus propias debilidades inherentes a ella, por lo que ninguna es útil para todas las aplicaciones.

7. CONFIGURACION DE MEMBRANAS Y EQUIPOS DE MEMBRANAS

A nivel comercial, se encuentran disponibles membranas configuradas con diversas geometrías, a saber:

- Membranas planas
- Membranas tubulares
- Membranas de fibra hueca o capilares
- Membranas espiraladas

La Tabla 5 muestra un resumen comparativo de las características principales de las distintas configuraciones de membranas fabricada con polímeros orgánicos. En ella se han incorporado aspectos técnicos y económicos.

- a) La configuración de membranas planas es muy similar a un filtro convencional de placas y marcos. La membrana y sus soportes forman una estructura que trabaja en serie, siendo la separación entre las membranas de 1 a 10 mm. Tal configuración tolera alimentaciones con sólidos en suspensión, es fácil de limpiar y desarmar. Su densidad de empaque (relación área/volumen) es baja y comparable a la configuración tubular. Las membranas defectuosas pueden detectarse fácilmente, y reemplazarse sin que haya necesidad de desechar las que no presentan problemas.

En la figura siguiente se muestra un equipo consistente en un módulo de ultrafiltración plano. Consiste en una placa soporte sobre la que, por ambos lados, va una membrana plana (Figura 15, *izq*). Una tela similar a una red dispuesta entre la membrana y la placa, para proveer de un canal al paso del flujo de permeado. Las membranas quedan selladas a las orillas, considerando dejar un ducto para la salida del permeado. El grupo membrana-placa-membrana puede ir ensamblado uno sobre el otro (o al lado del otro, dependiendo de si se requiere de una disposición vertical u horizontal) separados por un espaciador en la periferia del plato, quedando sujetos entre sí para formar un módulo o cartridge (Figura 15, *der*).

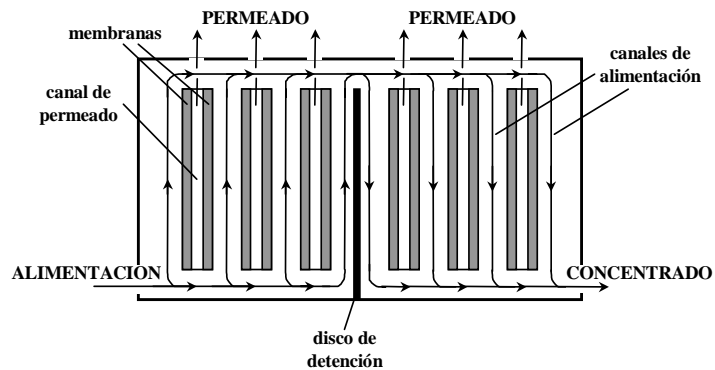
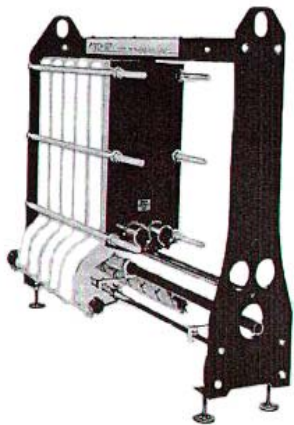


Figura 15. (*izq*) Esquema de una unidad típica de placas y marcos; (*der*) Módulo industrial de placas y marcos.

La máxima presión de operación es de unos 6 bar, siendo su caída de presión aproximada entre 0,4 y 0,8 bar, dependiendo de las condiciones de operación reinantes en el sistema. Si se

incluye un espaciador en el canal de alimentación, se aumenta la turbulencia dentro del módulo, aunque a costa de un aumento en la energía de bombeo. Sin embargo, en consideración al aumento del flujo de permeado que esto provoca, la inserción del espaciador se torna económicamente viable. Una ventaja de estos dispositivos es su facilidad con que se pueden desarmar, limpiando y/o reemplazando las láminas de membrana, en caso de existir daño o incrustación en ellas. Sin embargo, en la práctica toma bastante tiempo el realizar estas tareas, pues se debe tener cuidado de reinsertar correctamente las unidades a fin de no dejar fugas en los canales. A pesar de este problema, son adecuados si se aplican en pequeña escala, tal como en la industria farmacéutica y biotecnológica.

- b) Las membranas tubulares son capaces de manejar alimentaciones altamente viscosas. Son fáciles de limpiar sin necesidad de desarmar el módulo y toleran altas concentraciones de sólidos en suspensión. Estas ventajas se deben a su configuración abierta, que permite el libre paso de la alimentación. La mayor desventaja que presenta es la pequeña relación área de membrana por unidad de volumen de equipo.
- c) La denominación de membranas de fibra hueca (hollow fiber) proviene del tamaño extremadamente pequeño, entre 1 y 3 mm, de los tubos de membrana. Las membranas están contenidas en un módulo o elemento cilíndrico, y cada elemento está compuesto de miles de fibras huecas. Debido a esto, la configuración es muy compacta y posee una alta densidad de empaque, 10 a 20 veces más que el diseño espiral.
- d) Las membranas espiraladas (spiral wound) están formadas por 2 hojas o láminas de membrana separadas por una malla que cumple la doble función de servir como soporte mecánico de las membranas y como espaciador permitiendo el libre paso del permeado. El conjunto de las dos membranas más el soporte, se enrolla en torno a un tubo central que sirve como colector del permeado. La configuración espiral permite trabajar a altas presiones (hasta 70 bar para aplicaciones de osmosis inversa) sin producir daño en la membrana. Estos elementos tienen una gran área efectiva por unidad de volumen. La densidad de empaque es alta y puede modificarse según el tipo de espaciador usado, para aplicaciones en alimentaciones que requieran una configuración más abierta, por ejemplo de mayor viscosidad y/o contenido de sólidos. Los espaciadores usados en las membranas espirales varían entre 0,7 y 2 mm de espesor (o altura de canal). En la Figura 16 se muestra un módulo de configuración espiral. Una desventaja de este tipo de configuración es su deficiente capacidad de operación en presencia de alimentaciones con alta suspensión de sólidos, que provocan el bloqueo del canal de flujo de alimentación. Este problema puede controlarse en parte, con una apropiada prefiltración ($<100\ \mu\text{m}$ en UF y $<5\ \mu\text{m}$ en OI) de la alimentación.

En la Tabla 5 se resumen las principales características de las diferentes configuraciones comerciales de membranas.

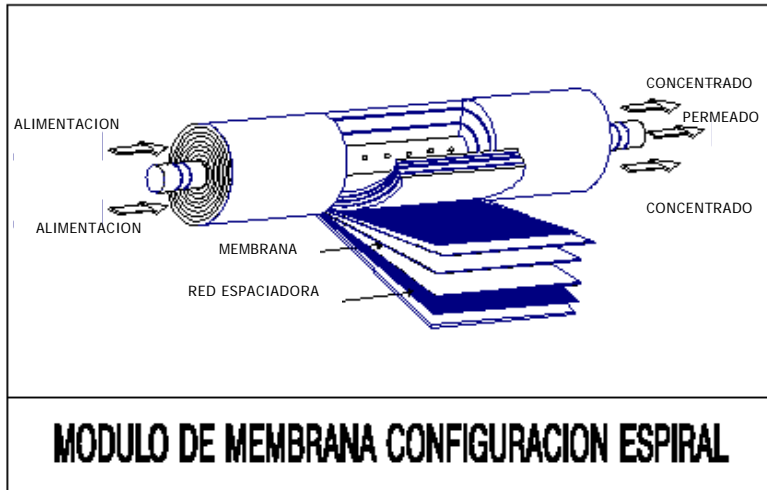


Fig.16. Membrana de Configuración Espiral.

TABLA 5. Características principales de las distintas configuraciones de membranas.

CARACTERISTICAS	ESPIRAL	FIBRA HUECA	TUBULAR	PLANAS
<i>COSTO /m²</i>	BAJO	BAJO	MEDIO	ALTO
<i>DENSIDAD DE EMPAQUE (m³/m²)</i>	ALTA	MODERADA	UF-ALTA OI-MUY ALTA	MODERADA
<i>PRESION OPERACIÓN</i>	ALTA	ALTA	UF-BAJA OI-ALTA	ALTA
<i>OPCION DE POLIMEROS</i>	MUCHOS	MUCHOS	POCOS	MUCHOS
<i>RESISTENCIA AL ENSUCIAMIENTO</i>	ADECUADA	MEDIANA	UF-ADECUADA OI-ESCASA	ADECUADA
<i>FACILIDAD DE LIMPIEZA</i>	ADECUADA	MEDIANA	UF-ADECUADA OI-ESCASA	ADECUADA

8. COMPONENTES Y SISTEMAS DE CONTROL DE EQUIPOS DE MEMBRANAS

Las unidades de filtración con membranas se encuentran equipadas con diversos componentes, sistemas de medición y control. La labilidad de las membranas frente a altas temperaturas, presiones de trabajo, altas viscosidades y cambios de pH, hacen necesaria su protección. Para la medición y control de caudales de alimentación, presión, pH y temperatura, se emplean sistemas estándares. Un equipo de membranas está dotado típicamente de sistemas de limpieza del tipo CIP (“cleaning in place”), el cual puede ser parte integral y permanente del sistema de membranas o bien una unidad móvil que se conecte al equipo. En aplicaciones para la industria alimentaria y farmacéutica la construcción del equipo debe ser sanitaria. En la Figura 17 se muestra un esquema de los sistemas de control e instrumentación de un equipo de osmosis inversa.

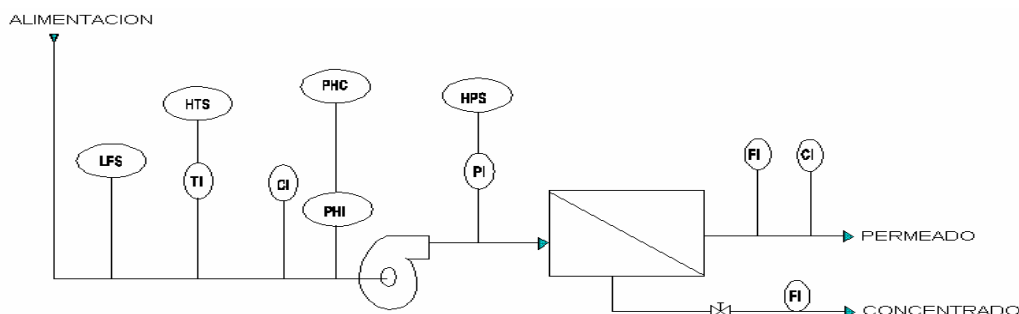


Fig.17. Sistema de Control e Instrumentación para un Equipo de Osmosis Inversa

donde:

- PI** : Indicadores de presión para la alimentación y concentrado.
- FI** : Medidores de flujo de permeado y concentrado.
- TI** : Indicador de temperatura de alimentación.
- CI** : Medidor de conductividad eléctrica de alimentación y concentrado.
- PHI, PHC** : Controlador e indicador de pH de la alimentación.
- HTS** : Alarma para alta temperatura de alimentación.
- HPS** : Alarma para alta presión de alimentación.
- LFS** : Alarma para bajo flujo de alimentación.

9. PROCESAMIENTO CONTINUO Y DISCONTINUO EN MEMBRANAS

9.1 SISTEMA DISCONTINUO (BATCH).

Mediante este método se recircula continuamente el concentrado (retenido) hasta obtener el grado de concentración deseado, mientras se retira continuamente el permeado. Se parte con un cierto volumen inicial de producto que se va recirculando y concentrando en el equipo. Este sistema es simple de construir y de controlar puesto que el proceso termina cuando el producto alcanza las características finales deseadas. Durante la operación la membrana está expuesta a una concentración variable, pequeña al comienzo y gradualmente mayor a medida que avanza el proceso. La principal desventaja radica en que el sistema se presuriza y despresuriza en cada pasada, lo que energéticamente resulta poco económico.

Otra alternativa es el sistema por lotes con recirculación interna. Este es un sistema difícil de controlar y técnicamente más sofisticado, puesto que se requiere una bomba de recirculación del tipo “booster” que permita mantener la presión de operación dentro del sistema. Se forman dos circuitos con distintas concentraciones, cuidando de no tener una concentración muy alta en el circuito interno ya que esto haría bajar la capacidad de filtración. En la Figura 18 se muestra un equipo operando con el sistema de recirculación interna del concentrado.

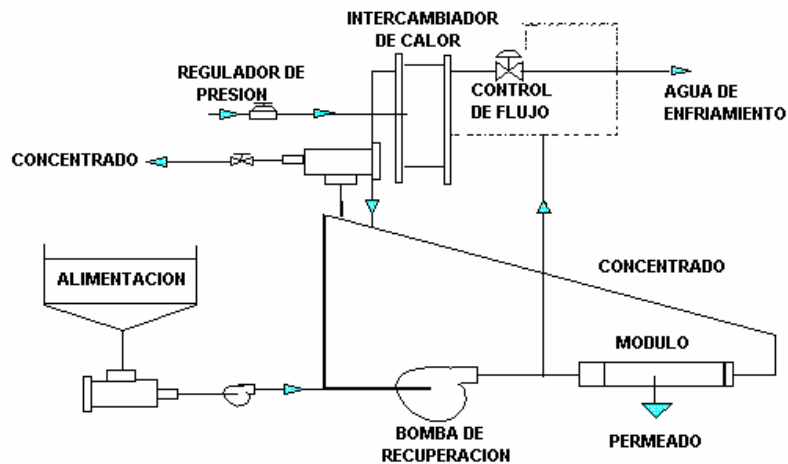


Figura 18. Esquema de Operación con Recirculación Interna.

9.2. SISTEMA CONTINUO.

En esta modalidad la alimentación pasa sólo una vez por el módulo. Para lograr un nivel de concentración determinada, se instalan varios módulos dispuestos en arreglos serie-paralelo. Como el caudal de alimentación va disminuyendo a lo largo del equipo debido a la permeación, se disminuye el número de módulos en paralelo, para así mantener el flujo a un nivel adecuado en cada etapa. Este tipo de configuración se emplea cuando no se requieren altos factores de concentración, como es el caso de las plantas desalinizadoras de agua de mar por osmosis inversa. En la Figura 19 se muestra un esquema de operación continua mediante el método de simple paso o continuo.

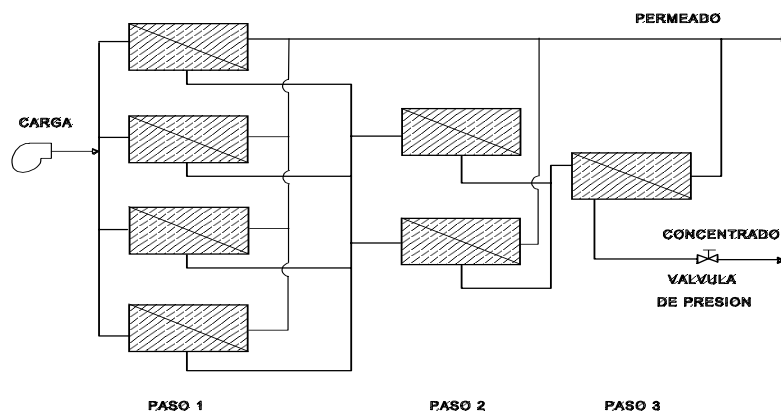


Figura 19. Esquema de Operación Continua

9.3. SISTEMA DISCONTINUO CON DIAFILTRACION.

Este sistema considera dos etapas de proceso. La primera es similar a la batch, y en la segunda se adiciona agua con el objeto de purificar las moléculas retenidas en el concentrado o bien agotar la extracción de sustancias permeantes que quedan en el concentrado. Este método es utilizado en la recuperación de proteína láctea y en la clarificación de jugos de fruta.

10. ESTIMACIONES ECONOMICAS DE PROCESOS DE MEMBRANAS

A continuación se analizan algunas aplicaciones de filtración con membranas, comparándose costos de operación e inversiones de dicha tecnología frente a operaciones convencionales.

10.1. ULTRAFILTRACION VERSUS FILTRACION CONVENCIONAL

Muchos productos comerciales provienen de la fermentación, entre ellos el ácido cítrico, ácido acético, antibióticos y aminoácidos. Tales productos de fermentación tienen pesos moleculares entre 500 y 2000 daltons, lo que posibilita su purificación con membranas de ultrafiltración de corte (cut-off) 10.000 a 30.000 Daltons. En la Tabla 6 se comparan los costos de la clarificación de caldos fermentados utilizando la ultrafiltración vs. filtración a vacío. En la Tabla 7 se comparan los costos de la clarificación de jugo de manzana utilizando la ultrafiltración vs. clarificación mediante sedimentación y filtración convencional. En ambos casos se entregan los costos por m³ de producto final.

TABLA 6. Comparación de costos de operación en clarificación de caldos fermentados.
UF: Ultrafiltración, FV: Filtración al vacío.

TIPO DE COSTO	Costo UF (US\$/m ³)	Costo FV (US\$/m ³)
Ayuda filtrante	--	5.00
Reemplazo de membranas	2.10	--
Energía	0.22	0.08
Mano de obra	0.10	0.25
Mantenimiento	0.15	0.15
Limpieza con químicos	0.40	--
Costos totales de operación (US\$/m³)	2.97	5.48

TABLA 7. Comparación de costos en la clarificación de jugo de manzana.

(a) Método de Ultrafiltración, (b) Sedimentación- Filtración convencional.

TIPO DE COSTO	Costo (a) (US\$/m ³)	Costo (b) (US\$/m ³)
Energía	0.25	0.10
Químicos	0.25	2.50
Mantenimiento	0.10	0.10
Mano de obra	0.30	0.80
Membranas	0.80	--
Ayuda filtrante	--	3.00
Costos totales de operación (US\$/m³)	2.78	11.62

Finalmente, en la Tabla 8 se entregan algunas estimaciones de costos de purificación de agua a partir de agua de mar empleando tecnologías comerciales. Para la estimación se ha considerado una alimentación de agua de mar con 4% NaCl, con un producto de 500 ppm NaCl. Se observa que la osmosis inversa resulta más competitiva cuando no se dispone de fuentes de energía de bajo costo (por ejemplo calor de baja entalpía de una termoeléctrica) que pudiera ser empleada en las tecnologías de purificación por destilación.

TABLA 8. Costos de producción de las tecnologías más competitivas de desalinización de agua de mar

TIPO DE COSTO	COSTOS PRODUCCION (US\$/m ³)		
	DEST. MULT.EFECTO BAJA TEMP. (1)	DEST. COMPR. VAPOR (2)	OSMOSIS INVERSA (3)
Energía			
1. Eléctrica	0,20 (a)	1,05 (b)	0,61
2. Vapor	1,11	0,20	-
Mano de obra	0,02	0,02	0,02
Productos químicos (pretatamiento y limpieza del equipo)	0,05	0,09	0,10
Repuestos			
1. Piezas equipo	0,07	0,08	0,10
2. Membranas	-	-	0,11 (c)
Prefiltración del Agua de mar	0,02	0,02	0,02
TOTAL (US\$/m³)	1,47	1,46	0,96

Notas: (a) Potencia eléctrica de 2,1 Kwh/m³. Energía por vapor de 267.000 BTU/m³
 (b) Potencia eléctrica de 12,6 Kwh/m³. Energía por vapor de 43.600 BTU/m³
 (c) Tiempo de vida de las membranas de 3 años

CONCLUSIONES

1. Los procesos de filtración por membranas se han demostrado competitivos técnica y económicamente, para su aplicación como alternativas a diversas operaciones unitarias convencionales.
2. La osmosis inversa y la ultrafiltración han logrado una madurez tecnológica. Los últimos avances se han traducido en la formulación de membranas de mayor selectividad y productividad. En los equipos de osmosis inversa a gran escala (producción superior a los 5000 m³/día de agua producto) se han desarrollado sistemas recuperadores de energía (turbinas) que permiten ahorrar incluso el 40% de la energía requerida para el proceso.
3. En la actualidad se encuentran disponibles en el mercado membranas de materiales inorgánicos, tales como alúmina, óxido de zirconio, metales sinterizados, etc, las cuales son literalmente inalterables y pueden operar en condiciones extremas de temperatura, pH. Por ende, las posibilidades de aplicación han crecido notablemente.

BIBLIOGRAFIA

1. Amjad, Z., **Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry and Industrial Applications**, Edit: Chapman & Hall, New York (1993).
2. Bamberis I. y Neely K., **Ultrafiltration as a Competitive Unit Process**, Chemical Engineering Progress (Noviembre 1986).
3. Fariñas, M., **Osmosis Inversa: Fundamentos, Tecnologías y Aplicaciones**, Edit. Mc Graw – Hill (1999).
4. Gutman R.G., **Membrane Filtration**, The Technology of Pressure-Driven Crossflow Process. Adam Hilger, Bristol, England (1987).
5. Lynn E., Applegate E. y du Pont de Nemours, **Membrane Separation Process**. Chemical Engineering (Junio 1984).
6. Murkes J. y Carlsson C-G., **Crossflow Filtration (Theory and Practice)**, John Wiley & Sons, Great Britain (1988).
7. Phelps B., **Spiral-Wound Crossflow Membrane Element Design for Processing High-Fouling Solutions**, Food Technology (Diciembre 1991).
8. Rautenbach R. y Albrecht R., **Membrane Processes**, J.Wiley & Sons, New York (1989).
9. Saavedra A. y Petit-Breuilh X., **Transporte de Materia en Membranas de Osmosis Inversa**, Anales XII Jornadas de Transferencia de Calor y Materia, Universidad de Santiago de Chile (Agosto 1994).
10. Saavedra A., Moraga N., Díaz G. y Marchese J., **Modelación Matemática del Fraccionamiento de Carbohidratos en un Módulo de Ultrafiltración con Membranas Planas**, Anales Simposium Internacional de Aplicación de Membranas en la Industria Agroalimentaria Latinoamericana, Quito, Ecuador (13-15 Octubre 1999).
11. Soltanieh M. y Gill W., **Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models**, Chem. Eng. Commun Vol 12: 279-363. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. USA (1981).
12. Zall R., **Membrane Processing of Milk on the Dairy Farm**, Food Technology (Diciembre 1984).