

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

**Ciencia y Tecnología de Membranas y los
Objetivos de Desarrollo Sostenible 2030**

**DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU RECEPCIÓN
COMO ACADÉMICA DE NÚMERO POR LA**

EXCMA. SRA. DÑA. INMACULADA ORTIZ URIBE

Y CONTESTACIÓN DEL

EXCMO. SR. D. ARTURO ROMERO SALVADOR

EL DÍA 23 DE FEBRERO DE 2022



MADRID

Domicilio de la Academia: Valverde 22

www.rac.es

ISSN: 0214-9540

ISBN: 978-84-87125-75-1

Depósito legal: M-6892-2022

Indice

	<u>página</u>
AGRADECIMIENTOS	vi
ABREVIATURAS	viii
1. MOTIVACIÓN	1
<i>FUNDAMENTOS DE LA SEPARACIÓN CON MEMBRANAS</i>	3
<i>Membranas isotrópicas</i> (membranas microporosas, membranas densas, membranas con carga eléctrica)	3
<i>Membranas anisotrópicas</i> (cerámicas, metálicas y membranas líquidas)	5
<i>Módulos de membranas</i>	5
<i>Fuerzas impulsoras y tecnologías de separación con membranas</i>	6
2. PROGRESO CIENTÍFICO EN EL DESARROLLO DE MEMBRANAS Y SUS APLICACIONES	9
<i>SEPARACIÓN DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS</i>	9
<i>Separación de mezclas olefina/parafina</i>	13
<i>Separación de CO₂</i>	17
<i>Oxigenación extracorpórea con membranas, ECMO</i>	20
<i>MEMBRANAS SEMIPERMEABLES Y EQUILIBRIO L-V: PERVAPORACIÓN (PV)</i>	22
<i>MEMBRANAS SEMIPERMEABLES Y PRESIÓN OSMÓTICA: ÓSMOSIS DIRECTA, ÓSMOSIS INVERSA Y ÓSMOSIS RETARDADA</i>	27
<i>Ósmosis directa (OD)</i>	27
<i>Ósmosis inversa (OI)</i>	29
<i>Ósmosis retardada (PRO)</i>	42

MEMBRANAS SEMIPERMEABLES BAJO GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN	44
<i>Hemodiálisis</i>	44
<i>Suministro controlado de medicamentos</i>	48
MEMBRANAS MICROPOROSAS	49
<i>Destilación con membranas (MED)</i>	51
MEMBRANAS CON CARGA ELÉCTRICA	53
<i>Membranas de intercambio iónico: Efecto Donnan o Exclusión Donnan</i>	53
<i>Nanofiltración (NF)</i>	56
<i>Electrodialisis (ED) y Electrodialisis inversa (RED)</i>	57
<i>Desionización capacitiva</i>	59
<i>Celdas microbianas</i>	59
<i>Baterías de flujo</i>	59
<i>Pilas de combustible con membranas de intercambio Protónico</i>	61
<i>Membranas líquidas</i>	62
INTEGRACIÓN SEPARACIÓN CON MEMBRANAS -REACCIÓN	65
3. RETOS Y PERSPECTIVAS FUTURAS	68
4. REFERENCIAS	71
DISCURSO DE CONTESTACIÓN DEL EXCMO. SR. D. ARTURO ROMERO SALVADOR	83

DISCURSO DE INGRESO

DE LA

Excma. Sra. Dña. INMACULADA ORTIZ URIBE

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia
Excmas. Sras. Académicas y Sres. Académicos
Apreciadas y apreciados colegas
Familiares, señoras y señores

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a la ilustre Real Academia de Ciencias por haberme aceptado como académica de número, a propuesta de los Excmos. Sres. Académicos D. Miguel Ángel Alario y Franco, D. Jesús Santamaría Antonio y D. Arturo Romero Salvador para ocupar la medalla nº 19 sucediendo al Excmo. Sr. D. Ernesto Carmona Guzmán quien desde el 23 de octubre de 2019 ha pasado a la categoría de Académico Supernumerario. Es para mí un gran honor suceder a tan ilustre personalidad de la ciencia internacional, lo que supone una responsabilidad que espero merecer. Para ellos mi más sincero agradecimiento por su propuesta y para el Profesor D. Arturo Romero Salvador mi gratitud añadida por aceptar contestar a este discurso y efectuar la presentación oficial.

Son muchas las personalidades del mundo científico que han influido en mi trayectoria profesional y a las que me gustaría expresar mi agradecimiento en esta ocasión. Comenzando por los profesores Arturo Romero Salvador y Angel Irabien Gulías quienes me introdujeron en la Universidad del País Vasco en el fascinante campo de investigación enfocado a caracterizar y cuantificar la velocidad de las transformaciones químicas; a la profesora Susana Pérez de Ortiz del Imperial College de Londres que generosamente me hizo partícipe del conocimiento y avances que se habían conseguido en el campo de las membranas líquidas, iniciando lo que sería el trabajo posterior en la separación con membranas; al profesor Ignacio Grossmann de la universidad Carnegie Mellon en Pittsburgh (EEUU) con sus enseñanzas en el diseño óptimo de procesos ofreciendo herramientas imprescindibles para mejorar la sostenibilidad de procesos y productos, y sin lugar a dudas a todas las personas que han trabajado conmigo en las últimas décadas formando parte del grupo Procesos Avanzados de Separación de la Universidad de Cantabria; en este discurso de ingreso, y por simplicidad, aparecen referenciadas bajo la abreviatura Ortiz-Urbe et al. A mi familia: Angel, Angela y Martín, quienes además de ofrecerme apoyo y estabilidad personal han sido fuente constante de inspiración.

Conseguir los Objetivos de Desarrollo Sostenible, ODS, en el horizonte 2030 nos obliga a evolucionar hacia un escenario en que muchas de las tecnologías y procesos actuales deben ser sustituidas, al menos parcialmente, por tecnologías más eficaces, con bajo impacto ambiental y bajo coste¹. Entre las distintas alternativas, la tecnología de membranas, cuyo fundamento es la utilización de una barrera semipermeable, *membrana*, que permite el paso selectivo de determinados componentes de una mezcla alimentación a una segunda fase fluida perfila prometedoras contribuciones a varios ODS. Hasta la fecha, los avances científicos han marcado hitos históricos en las separaciones con membranas; entre otros se puede mencionar la capacidad alcanzada en la provisión de agua potable a partir de agua salada, el riñón artificial o tratamiento de hemodiálisis, la separación eficiente de mezclas de gases dando respuesta a aplicaciones como la oxigenación extracorpórea o la generación de nuevas fuentes renovables de energía entre

otras. Los esfuerzos de investigación están cristalizando en el desarrollo de nuevas membranas, que avanzan en la relación estructura-funcionalidad, mejorando las aplicaciones actuales y perfilando otras nuevas que no solo pueden contribuir a alcanzar los ODS, sino que incluso es previsible que a corto plazo sea posible trasladar nuestro conocimiento a otros planetas^{2,3}.

Todo nuestro trabajo de investigación no se hubiera podido llevar a cabo sin la financiación continua de instituciones públicas como los distintos Ministerios de Educación y Ciencia, la Comisión Europea, los Gobiernos Autónomos del País Vasco y de Cantabria, así como un gran número de empresas privadas, a las que hemos podido transferir el conocimiento generado a través del establecimiento y realización de contratos de investigación.

Para finalizar quiero dedicar unas palabras de agradecimiento a mi antecesor en la medalla nº 19, el excmo. Sr. D. Ernesto Carmona Guzmán; el profesor Carmona ha realizado una brillante actividad en diversas áreas de la química de los compuestos de coordinación y organometálicos que le han hecho merecedor de reconocimiento internacional plasmado entre otros distintivos en el gran número de premios y galardones recibidos; uno de los frutos de la intensa actividad realizada por el profesor Carmona son los más de 30 doctores formados bajo su dirección, quienes constituyen un importante legado y la mejor garantía de transmisión del conocimiento. Reitero mi agradecimiento al profesor Carmona, a todas las Académicas y Académicos de la Real Academia de Ciencias, es un gran honor pertenecer a esta Institución, a todas las personas que han colaborado y compartido conmigo sus esfuerzos y logros científicos, a mi familia, amistades y a todas las personas aquí presentes. Muchas gracias por acompañarme en este acto y por la atención que me han dispensado.

1. Sholl D.S., Lively B.P., Seven chemical separations to change the world, *Nature* 532 (2016) 435-437
2. Nunes S. P. et al, Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes, *J. Membr. Sci.* 598 (2020)117761
3. Bernardo P., Iulianelli A., Macedonio F., Drioli E., Membrane technologies for space engineering, *J. Membr. Sci.*, 626 (2021) 119177

ABREVIATURAS

AFM, Microscopía de Fuerza Atómica
BSA, Seroalbúmina
BWRO, Ósmosis inversa de agua salobre
CA, Acetato de celulosa
COVID-19, Coronavirus 19
CyTM, Ciencia y tecnología de membranas
D2EHPA, Ácido di-2-etil hexil fosfórico
ECMO, Oxigenación extracorpórea con membranas
ED, Electrodialisis
EDAR, Estación depuradora de aguas residuales
EEUU, Estados Unidos de América
IEM, Membrana de intercambio iónico
II, Intercambio iónico
GO, Óxido de grafeno
GPU, Unidades de permeanza de gas
HF, Fibra hueca
MED, Destilación con membranas
MBR, Reactor biológico con membranas
MF, Microfiltración
MFC, Celda microbiana con membranas
MMM, Membrana de matriz mixta
MOF, Estructura metal-orgánico
MP, Membrana plana
MSF, Destilación instantánea multietapa
NF, Nanofiltración
OD, Ósmosis directa
ODS, Objetivos de Desarrollo Sostenible
OI, Ósmosis inversa
Ortiz-Uribe et al, Investigadores del grupo de investigación PAS
PA, Poliamida
PAN, Poliacrilonitrilo
PAS, Grupo de investigación “procesos avanzados de separación” de la universidad de Cantabria
PDMS, Polidimetil siloxano
PE, Polietileno
PEBA, Polímero de bloques éter-amida
PES, Polietersulfona
PI, Poliimida
PIM, Polímero con microporosidad intrínseca
PRO, Ósmosis retardada
PSU, Polisulfona
PTFE Poli(tetrafluoro etileno)
PV, Pervaporación
PVA, Alcohol polivinílico
PVDF, Polivinilideno
RED, Electrodialisis inversa
SEM, Espectroscopía de barrido electrónico
SDI, Índice de ensuciamiento de las membranas

SW, Enrollamiento en espiral
SWRO, Ósmosis inversa de agua de mar
TFC, Membrana compuesta con capa activa delgada
TM, Tecnología de membranas
UF, Ultrafiltración
VOC, Compuestos orgánicos volátiles

1. MOTIVACIÓN

La separación de una mezcla dando valor a sus componentes es una práctica milenaria; inicialmente se llevaba a cabo de forma no controlada, pudiendo catalogarse como un arte; la extracción de metales de menas minerales, de perfumes de flores u obtención de sal a partir de agua de mar son algunos de los ejemplos que la humanidad realiza desde hace siglos. Con la revolución industrial se produjo el desarrollo de los procesos de forma controlada aumentando considerablemente la escala de producción. En el campo de la separación supuso el desarrollo de las tecnologías convencionales entre las que la destilación ocupa un papel sobresaliente. En líneas generales la separación convencional está basada en el cambio de fase de al menos uno de los componentes de la mezcla y el diseño de los equipos se realiza en base a etapas de equilibrio. En la actualidad, se estima que los métodos convencionales de separación y purificación de los componentes de mezclas suponen entre un 10% y un 15% del consumo energético a nivel mundial, lo que conlleva fuerte impacto en el clima y en el uso de los recursos naturales¹

En el año 2015, la Organización de las Naciones Unidas aprobó la Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible, una oportunidad para que los países y sus sociedades emprendan un nuevo camino con el que mejorar la vida de todos, sin dejar a nadie atrás. La Agenda cuenta con 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible, ODS, que incluyen desde la eliminación de la pobreza hasta la acción por el clima, la educación, la igualdad de la mujer, la defensa del medio ambiente o el diseño de nuestras ciudades². El reto de alcanzar los ODS en el horizonte 2030 requiere evolucionar hacia un escenario en que muchas de las tecnologías y procesos actuales sean sustituidas, al menos parcialmente, por tecnologías más eficaces y eficientes, de bajo impacto ambiental y bajo coste. Esto requiere invertir importantes esfuerzos de investigación y desarrollo que generen conocimiento disruptivo y permitan la creación de mejores productos y procesos.

Mejorar la sostenibilidad de los procesos de separación va unido a sustituir o combinar las formas de separación basadas en un cambio de fase por formas más eficientes que fundamenten la separación en la diferencia de propiedades químicas o tamaño de las moléculas. En este contexto la utilización de membranas como barrera selectiva de separación cobra especial importancia.

En relación con los procesos de separación, concentración o purificación “membrana” hace referencia a una barrera que separa dos fases y restringe el transporte de varios componentes de forma selectiva. En otros campos la palabra membrana adquiere diferentes significados; así de acuerdo al diccionario de la Real Academia Española la definición general es piel delgada a modo de pergamino; en biología se define como tejido o agregado de tejidos que en conjunto presenta forma laminar y es de consistencia blanda y en física se define como placa o lámina de pequeño espesor, generalmente flexible. Un uso extendido se le conoce a su término equivalente en inglés “*membrane*” que comenzó a utilizarse con cierta antelación a 1321 en el campo de separación³. Un filtro convencional también se adapta a la definición de *membrana*, aunque en general se utiliza para la separación de suspensiones de partículas con tamaño mayor de 1–10 μm ³.

La evolución que han seguido las aplicaciones de la separación con membranas ha ido acompañada de hitos en el conocimiento científico, entre los que se pueden mencionar,

- La identificación del fenómeno de ósmosis promovido por diferencias de concentración a través de membranas semipermeables, observado por primera vez por Abbe Nollet en 1748,
- La difusión de gases a través de membranas semipermeables cuando se da una diferencia de presión parcial a ambos lados de la membrana, que contribuyó a la formulación de la ley de difusión de gases por Adolf Fick en 1855,
- La utilización de membranas semipermeables para medir la presión osmótica de las disoluciones, cristalizando en la ecuación que permite determinar la presión osmótica. El conocimiento generado formó parte de la motivación del primer premio Nobel de química en 1901,
- La separación selectiva de iones a través de membranas de intercambio iónico bajo gradiente eléctrico en la década de 1930, y la separación de moléculas de pequeño tamaño de la sangre que ha dado lugar al desarrollo de la hemodiálisis o,
- La creación y publicación de la revista Journal of Membrane Science como foro para la difusión de los avances científicos en el campo de la separación con membranas. En la tabla 1 se detallan los principales hitos en la ciencia y tecnología de membranas ⁴⁻¹⁰.

Los avances en el conocimiento en el campo de la CyTM se pueden estructurar en dos aspectos fundamentales, 1) el desarrollo de materiales avanzados, que a través de modificaciones en su composición y estructura incorporan nuevas funcionalidades y propiedades mejoradas respecto a los materiales convencionales incrementando la selectividad de las separaciones; ejemplos motivantes son los polímeros con porosidad intrínseca o las membranas con transportador selectivo y, 2) el desarrollo de procesos más eficientes utilizando fuerzas impulsoras que aumentan la velocidad de la separación con menor consumo energético, así como módulos de membrana más compactos que han posibilitado la extensión y multiplicación de las aplicaciones, como es el caso de los módulos de fibra hueca utilizados en hemodiálisis. La figura 1 esquematiza los fundamentos que intervienen en la separación con membranas.

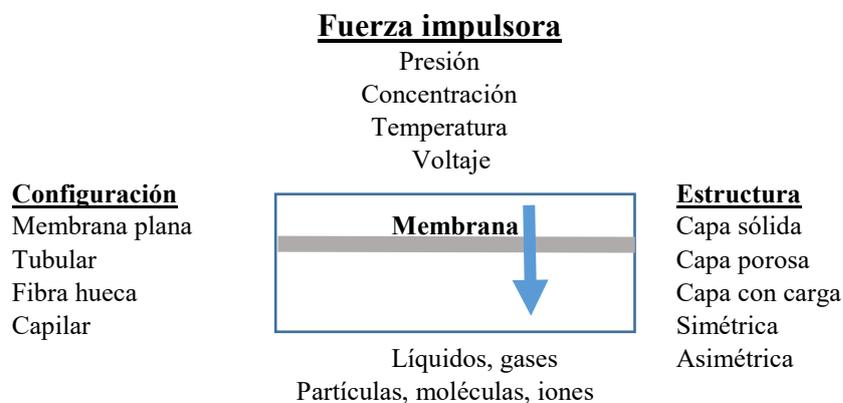


Figura 1. Fundamentos básicos de las membranas y procesos con membranas

Tabla 1. Hitos en el desarrollo de la Ciencia y Tecnología de membranas

Hito	Científico
1748 “Osmosis” permeación de agua a través de vejiga de cerdo	Abbe’ Nollet
1833 Ley de difusión de los gases 1855 Leyes fenomenológicas de difusión	Thomas Graham Adolf Fick
1860–1880s Membranas semipermeables: presión Osmótica	M. Traube (1867), W. Pfeffer (1877), J.W. Gibbs (1878), J.H. van’t Hof(1887)
1907–1920 Membranas microporosas 1920s Prototipo de ósmosis inversa	R. Zsigmondy L. Michaelis (1926), E. Manegod (1929), J.W. McBain (1931)
1930s Membranas de electrodiálisis, Electroodos de membrana modernos	T. Teorell (1935), K.H. Meyer and J.F. Sievers (1936)
1950s Membranas de electrodiálisis, microfiltración Hemodiálisis e intercambio iónico	Varios
1963 Membranas de ósmosis inversa libres de defectos, elevado flujo y anisotrópicas	S. Loeb and S. Sourirajan
1968 Fundamentos de pervaporación Módulo de enrollamiento en espiral	P. Aptel, and J. Neel J. Westmorland
1977 Membranas compuestas de capa delgada	J. Cadotte
1970–1980 Ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, electrodiálisis	Varios
1980s Procesos industriales de separación de gases con membranas (1980)	J.M.S. Henis and M.K. Tripodi
1989 Membranas sumergidas (bio-reactor)	K. Yamamoto
1976- Journal of Membrane Science varios	H.K. Lonsdale (primer editor),

FUNDAMENTOS DE LA SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

Para entender los avances que se han producido en el campo de la separación con membranas es conveniente comenzar con una breve exposición de los fundamentos y componentes de dicha separación. En lo relativo a las membranas, una clasificación generalizada y ampliamente utilizada clasifica las **membranas en isotrópicas y anisotrópicas**.

Membranas isotrópicas (membranas microporosas, membranas densas, membranas con carga eléctrica)

Membranas microporosas

Una membrana microporosa presenta una estructura y función similar a un filtro convencional. Tiene una estructura rígida, con muchos poros distribuidos al azar e interconectados. El tamaño de los poros es menor que el de los filtros convencionales 0.01–10 μm de diámetro, de manera que todas las partículas de tamaño superior al diámetro de poro son rechazadas; las partículas cuyo tamaño se encuentra entre los poros de mayor y los de menor diámetro son rechazadas parcialmente y las de menor tamaño que los poros más pequeños pasan a través de la membrana. Este tipo de membranas se utiliza fundamentalmente en micro- y ultrafiltración

Membranas densas (no porosas)

Consisten en una capa densa a través de la que difunden los compuestos cuando son sometidos a una diferencia de presión, de concentración o de potencial eléctrico

La separación de los distintos componentes de una mezcla está relacionada con la velocidad relativa de transporte a través de la membrana, que a su vez es función de la difusividad y de la solubilidad en el material. Este tipo de membranas se utiliza en separación de gases, pervaporación y ósmosis inversa.

Membranas con carga eléctrica

Pueden ser densas o microporosas, aunque la mayoría tienen poros pequeños en cuya pared se encuentran los iones positivos, en membranas aniónicas, o negativos, en membranas catiónicas. La separación es debida a la exclusión de los iones con la misma carga que los iones fijos a la membrana y en menor medida al tamaño de los poros. La carga de los iones presentes en la disolución también influye en la separación, así los iones divalentes son excluidos más fácilmente que los iones monovalentes. Este tipo de membranas se utiliza en electrodiálisis y en tecnologías con menor grado de desarrollo como la desionización capacitiva.

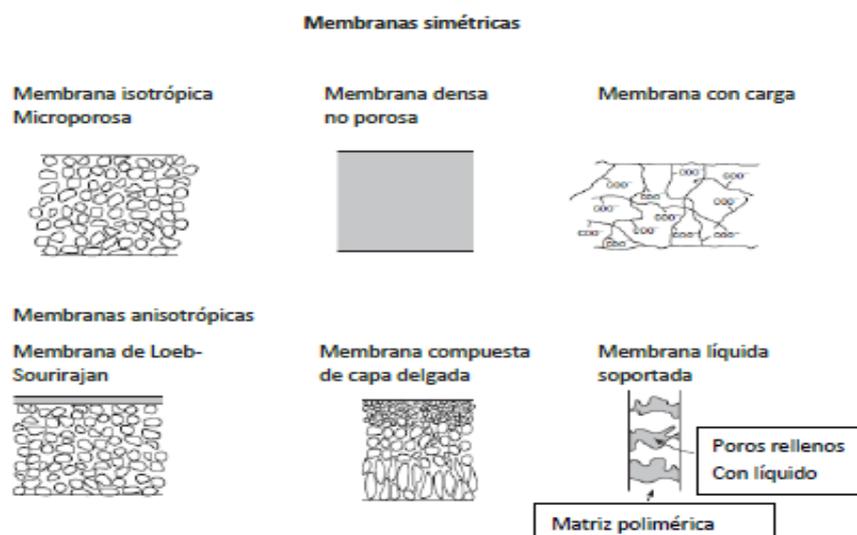


Figura 2. Esquema de los principales tipos de membranas

Membranas anisotrópicas

La velocidad de transporte es inversamente proporcional al espesor de la membrana; por lo tanto, cuanto menor es el espesor mayor es la velocidad de transporte o flujo del componente objetivo. Con el fin de mantener la suficiente resistencia mecánica, la tecnología convencional limita la fabricación de capas de polímero sin defectos a 20 micras; por ello la capacidad de fabricar membranas anisotrópicas constituyó uno de los mayores hitos en el desarrollo de la tecnología de membranas. Estas consisten en una capa delgada soportada en una estructura porosa de mayor espesor. La separación y velocidad de permeación dependen únicamente de la capa activa delgada; el elevado flujo que permiten obtener ha extendido su uso a prácticamente todos los procesos comerciales de membranas.

Membranas Cerámicas, Metálicas, y Membranas líquidas

Las membranas cerámicas son un tipo de membranas microporosas cuyo uso en microfiltración y ultrafiltración está aumentando gracias a la mayor resistencia química y térmica de los materiales cerámicos en comparación con la de los materiales poliméricos. Por su parte, las membranas metálicas densas, particularmente de paladio, son adecuadas para aplicaciones tales como la separación de hidrógeno de mezclas de gases y las membranas líquidas están especialmente indicadas en las separaciones basadas en transporte facilitado ⁵.

Módulos de membranas

Una de las primeras configuraciones de los módulos de membranas fue la de placas y marcos. Esta configuración se utiliza sobre todo en electrodiálisis y en pervaporación y en un número limitado de aplicaciones de OI y UF en las que debido a las características de la alimentación existe mayor riesgo de ensuciamiento de las membranas. Alternativamente, las membranas pueden adoptar configuración cilíndrica. Las membranas tubulares, han disminuido su tamaño desde 2-3 cm inicialmente a 0,5-1,0 cm de diámetro, lo que permite incorporar de 5 a 7 tubos dentro de una carcasa aumentando el área disponible; aún así su uso está limitado a aplicaciones a pequeña escala.

Las membranas planas se pueden incorporar en módulos enrolladas alrededor de un tubo central, figura 3. Estos módulos, conocidos como módulos con enrollamiento en espiral, comenzaron a utilizarse en hemodiálisis, pero su pleno desarrollo se consiguió en aplicaciones industriales de la tecnología de OI a cargo de la empresa Gulf General Atomic. En la actualidad se comercializan módulos de distintos tamaños, desde módulos pequeños de 0,2-1,0 m² para su colocación en puntos de consumo doméstico de agua con objeto de eliminar calcio y otros iones divalentes mediante nanofiltración, NF, hasta módulos que pueden proporcionar un área de membrana de 150 m² y que se utilizan principalmente en aplicaciones de la OI de gran escala. La configuración que proporciona mayor relación área de membrana/volumen de módulo es la ofrecida por la configuración de fibra hueca. Las fibras pueden tener diámetros internos de 50 µm y diámetro externo de 100-200 µm para soportar la diferencia de presión hidrostática. Realizando una breve comparación entre la configuración de enrollamiento en espiral y los módulos de fibra hueca, se determina que, para módulos de dimensiones similares, ej. 20,3 cm (8 pulgadas) de diámetro interno de la carcasa y 101.6 cm (40 pulgadas) de longitud, un módulo que utilice fibras de 100 µm de diámetro puede ofrecer hasta 300 m² de área, sin embargo, el

módulo equivalente con enrollamiento en espiral ofrece entre 20 y 40 m² dependiendo de la densidad de empaquetamiento. El primer módulo de fibras huecas fue construido por Mahon en Dow Chemical en la década de 1960 con membranas poliméricas; desde entonces esta configuración ha extendido su uso a la gran mayoría de las tecnologías de membrana, micro/ultra/nanofiltración, ósmosis directa e inversa, separación de gases, pervaporación, destilación con membranas y hemodiálisis. En la actualidad, a medida que se dispone de membranas de elevada permeabilidad, los factores limitantes en la eficacia de estos módulos son debidos a la aparición de los fenómenos de polarización de la concentración y ensuciamiento de las membranas. Además de los diseños de módulos mencionados, mayoritariamente utilizados, se han diseñado sistemas que incorporan mecanismos de vibración o rotación; en estos casos la membrana se mueve a velocidad mayor que la del fluido que atraviesa su superficie, con el objetivo de amortiguar la polarización de la concentración¹¹.

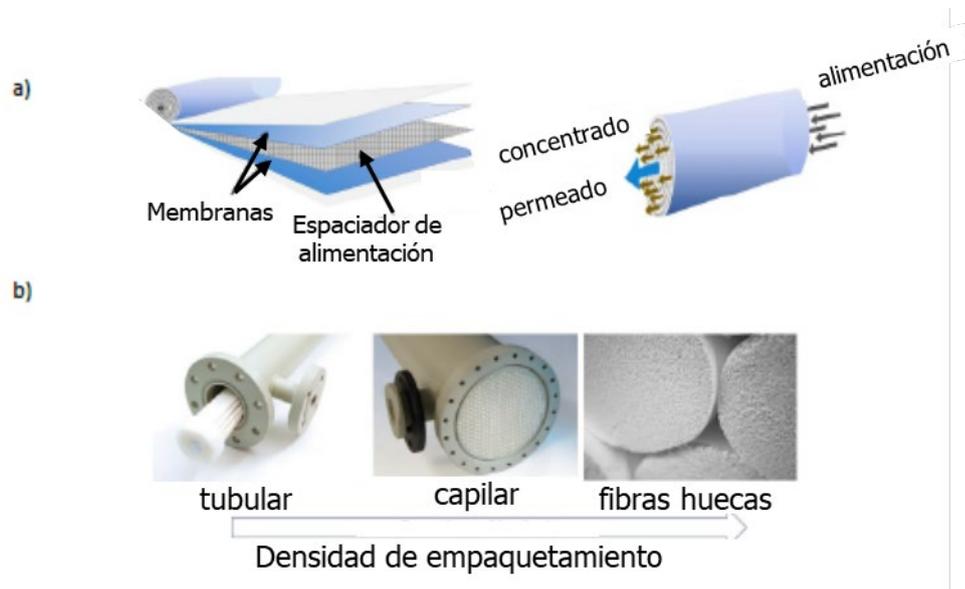


Figura 3. a) membranas de configuración plana y módulos con membranas enrolladas y b) membranas con configuración cilíndrica: tubular y fibra hueca

Fuerzas impulsoras y tecnología de separación con membranas

La separación con membranas ha experimentado una creciente expansión en sus aplicaciones industriales gracias a los avances producidos en el desarrollo de materiales constituyentes de las membranas con composición y propiedades estructurales adaptadas a las necesidades de separación, así como a los avances en la tecnología de membranas y el diseño de procesos. Una clasificación de las operaciones con mayor grado de desarrollo comprende i) ósmosis, que implica el transporte de disolvente debido a un gradiente de concentración del soluto a través de una membrana semipermeable hacia una disolución soluto-disolvente, ii) ósmosis inversa, transporte de disolvente en dirección contraria a la ósmosis, siendo necesario ejercer presión externa sobre la fase de alimentación, iii) Diálisis, transporte de pequeñas moléculas (solute) a través de una membrana semipermeable debido a un gradiente de concentración, iv) microfiltración y ultrafiltración, transporte convectivo de agua a través de membranas porosas y retención de solutos con tamaños entre 0,02 y 10 μm en MF y de 1 a 20 nm en UF, v) pervaporación, transporte de solutos a través de una membrana densa y evaporación en la

interfase membrana-permeado, vi) permeación de gases a través de membranas semipermeables utilizando diferencia de presión a ambos lados de la membrana y, vii) membranas líquidas, transporte de solutos a través de un líquido inmiscible, impulsado por la diferencia de concentración ¹². A esta lista es necesario añadir viii) la separación con membranas de intercambio iónico, que pueden actuar bajo gradiente eléctrico en electrodiálisis y electrodiálisis inversa, en la conversión de energía química en energía eléctrica en baterías de flujo o celdas de combustible con membrana de intercambio protónico, bajo gradiente de presión en nanofiltración o con gradiente de concentración en desionización capacitiva, ix) la destilación con membranas basada en el acoplamiento del equilibrio L-V y transporte del vapor a través de membranas hidrófobas y, x) la ósmosis retardada con su aplicación en la obtención de energía. La tabla 2 recoge las principales aplicaciones industriales indicando el tipo de membrana, mecanismo y equipo mayormente utilizado ¹⁵

En el apartado siguiente se va a realizar la presentación de separaciones cuyo progreso ha estado estrechamente relacionado con la generación de nuevo conocimiento en la CyTM. La exposición se ha estructurado en función del tipo de separación/gradiente impulsor detallando los principales descubrimientos y aplicaciones derivadas. Así se incluyen, 1) aplicaciones a la separación de gases, incluyendo los desarrollos conseguidos en aplicaciones como la oxigenación extracorpórea de la sangre asistida por membranas o el potencial de las membranas de transporte facilitado para la purificación de olefinas en fase gas o captura de CO₂; 2) separaciones en que la diferencia de presión osmótica a ambos lados de membranas semipermeables determina el flujo a través de las mismas, con aplicaciones como la desalación, imprescindible en la sociedad actual para satisfacer las necesidades de agua de la creciente población mundial o la recuperación de la energía de gradiente salino; 3) separaciones basadas en la exclusión cinética de moléculas de menor tamaño con aplicaciones disruptivas como la hemodiálisis; 4) separaciones a través de membranas con carga como la electrodiálisis o con elevado potencial en el panorama energético tales como las pilas de combustible, baterías de flujo o celdas microbianas; así como 5) otras aplicaciones que continúan siendo objeto de investigación y recibiendo continuos aportes científicos como son las basadas en la integración separación- reacción, tales como los reactores biológicos de membrana o los reactores fotocatalíticos de membrana, ambos con enorme potencial en el tratamiento y remediación de aguas. Así mismo, en cada caso se indica el estado actual de conocimiento y las perspectivas futuras.

Tabla 2. Aplicaciones industriales de la tecnología de membranas

Aplicación	Separación	Materiales	Configuración
Hemodiálisis ^a	ultrafiltración/exclusión por tamaño	PSU	HF
Desalación de agua de mar ^b MP(SW)/HF	Osmosis inversa/exclusión por Tamaño/disolución-difusión	PA/PSU/CA	
Desalación de agua salobre	Osmosis inversa/exclusión por Tamaño/ disolución-difusión	PA/PSU/CA	MP
Agua ultrapura (microelectrónica)	Membranas densas con carga/ intercambio iónico	polímeros de intercambio y resinas catiónicas y anion	MP
Tratamiento de agua: eliminación Coloides, bacterias, virus, sílice Color, microcontaminantes	MF, UF: exclusión por tamaño NF	PES, PVDF PA/PSU	MP, HF, MP
Filtración de estériles	UF, MF, exclusión por tamaño	PSU/PVDF/PTFE/PP	MP
Procesado de alimentos y bebidas MP/HF/tubular	MF, UF, NF, mayormente exclusión	PSU/PES/PVDF	
	Membranas densas con carga/ Intercambio Iónico	polímeros intercambio iónico	MP
Electrolisis cloro-sosa	Membranas densas cargadas/ exclusión Donnan	Nafion	MP
Separación gases /HF	membranas con capa densa selectiva Disolución/difusión	CA/PSU/PDMS	MP(SW)
Electrolisis de agua	membranas densas con carga Interc. Iónico/exclusión Donnan	Nafion	MP
Celdas de combustible	membranas densas con carga Interc. Iónico/exclusión Donnan	Nafion	MP
Baterías	Membranas porosas, en ocasiones rellenas con electrolitos	PP/PE/PTFE/cerámicas	MP
Efluentes de bioprocesos	MF/UF/NF/ mayormente Exclusión por tamaño	PSU/PVDF	MP
Diagnóstico en biomedicina ^a	Mayormente porosas/ en general se usan como andamios y para flujo capilar de los analitos	derivados de la celulosa	MP
Terapia en biomedicina	Membranas mayormente porosas. Eliminación de toxinas/ liberación de fármacos etc	PSU	MP/HF

Tamaño de poro, MF: >100 nm; UF: 2-100 nm; OI < 1 nm

PSU: polisulfona; PES, polietersulfona; PP, polipropileno; PE, polietileno; PVDF, polivinilideno difluoruro; PTFE, poli(tetrafluoro etileno); CA, acetato de celulosa; PA, poliamida; PDMS, polidimetil siloxano; los polímeros de intercambio iónico en general están funcionalizados con grupos de amonio cuaternario o ácido sulfónico^a, típicamente de un solo uso; ^b, la vida con funcionamiento continuo > 5 años.

2. PROGRESO CIENTÍFICO EN EL DESARROLLO DE MEMBRANAS Y SUS APLICACIONES

SEPARACIÓN DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS

La primera referencia existente sobre la separación de gases a través de membranas es debida a Mitchell, quien en 1831 observó que gases diferentes atravesaban membranas de caucho natural a velocidades diferentes¹⁶. Thomas Graham formuló el concepto de “disolución-difusión” dando explicación al transporte de los gases por primera vez; llevó a cabo experimentos para separar el oxígeno del aire, realizó los primeros intentos para desarrollar membranas basadas en materiales compuestos y llevó a cabo experimentos de permeación de hidrógeno a través de membranas inorgánicas en 1860^{17,18}. En las décadas de 1930 y 1940, R.M. Barrer llevó a cabo importantes experimentos de permeación de gases y definió las unidades del coeficiente de permeabilidad utilizado en la actualidad, 1 Barrer = 10^{-10} cm³ (STP) cm/(cm² s cmHg) y en unidades del Sistema Internacional 1 Barrer = 0.33×10^{-15} mol m/m² s Pa¹⁹⁻²⁰.

En 1945 se puso en marcha la primera aplicación a gran escala de la separación de gases con membranas; en este caso el objetivo era separar isótopos de uranio con fines militares y aplicaciones nucleares²¹. Sin embargo, a pesar de que la selectividad de los materiales no porosos es mucho mayor que la de los materiales porosos, los bajos flujos obtenidos dieron lugar a que los primeros solo alcanzaran competitividad comercial a partir de la década de 1970, gracias a los avances en el desarrollo de membranas asimétricas integrales debidos a Loeb y Sourirajan en 1962. En la separación de gases, la membrana mantenía la integridad entre la capa densa selectiva y la capa porosa.

El gradiente impulsor para el transporte de un compuesto a través de una membrana es la diferencia de potencial químico a ambos lados de la membrana, de manera que el flujo J_i (g/cm²·s), del compuesto i que permea se puede expresar como

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

siendo $\frac{d\mu_i}{dx}$ el gradiente de potencial químico del compuesto i y L_i es un coeficiente de proporcionalidad que relaciona la fuerza o gradiente impulsor con el flujo. En el caso en que la fuerza impulsora esté generada por una diferencia de presión y/o concentración el potencial químico se determina como,

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + \vartheta_i dp \quad (2)$$

siendo n_i la fracción molar del componente i , γ_i es el coeficiente de actividad, p es la presión, y ϑ_i es el volumen molar del componente i . En el caso de fases no compresibles, como sólidos y líquidos, el volumen no cambia con la presión. Al integrar la ec. (2) respecto a la concentración y presión se obtiene

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + \vartheta_i (p - p_i^0) \quad (3)$$

siendo μ_i^0 el potencial químico del compuesto i puro a la presión de referencia p_i^0 .

En gases, fluidos compresibles, el volumen molar cambia con la presión. Incorporando la ecuación de los gases ideales e integrando la ec. 2 se obtiene

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_i^0} \quad (4)$$

Para asegurar que el potencial químico de referencia μ_i^0 es el mismo en las ecs. (3) y (4), la presión de referencia p_i^0 se define como la presión de vapor de saturación de i , p_{isat} . Las ecs. 3 y 4 quedan,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + \vartheta_i (p - p_{isat}) \quad (5)$$

para líquidos no compresibles y para la membrana, y como,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i n_i) + RT \ln \frac{p}{p_{isat}} \quad (6)$$

para gases.

En los modelos de permeación se consideran varias hipótesis; la primera es que los fluidos a ambos lados de la membrana están en equilibrio con el material de la membrana en las interfases; esta hipótesis implica que el gradiente de potencial químico de un lado de la membrana al otro es continuo; así mismo está implícito en la hipótesis que los equilibrios de adsorción y desorción en las interfases fluido-membrana tienen lugar a mucha mayor velocidad que la difusión a través de la membrana²². Aunque la última hipótesis se cumple en la mayoría de los casos puede haber situaciones como cuando participan reacciones químicas tal y como es el caso del transporte facilitado o en la difusión de gases a través de superficies metálicas en que la absorción (en líquidos)/adsorción interfacial puede ser lenta. La segunda hipótesis hace referencia a la forma de expresar el gradiente de potencial químico; el modelo de disolución-difusión considera que la presión a través de la membrana es uniforme y que el compuesto permea debido a una diferencia de concentración; sin embargo el modelo de flujo convectivo a través del poro considera que la concentración del compuesto que permea es uniforme a través de la membrana y el gradiente de potencial químico corresponde a una diferencia de presión, tal como se representa en la figura 4.

En el modelo de disolución-difusión el flujo viene dado como,

$$J_i = \frac{RT L_i}{n_i} \cdot \frac{dn_i}{dx} \quad (7)$$

Teniendo en cuenta que la concentración del compuesto i se puede expresar en función del número de moles, masa y densidad a través de la ecuación,

$$c_i = m_i \rho n_i \quad (8)$$

El flujo se puede determinar a partir de la siguiente expresión,

$$J_i = \frac{RT L_i}{c_i} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (9)$$

Ecuación que tiene la misma forma que la ley de Fick sustituyendo el término $\frac{RT L_i}{c_i}$ por la difusividad D_i ,

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (10)$$

e integrando al espesor de la membrana se tiene,

$$J_i = \frac{D_i (c_{i0(m)} - c_{il(m)})}{l} \quad (11)$$

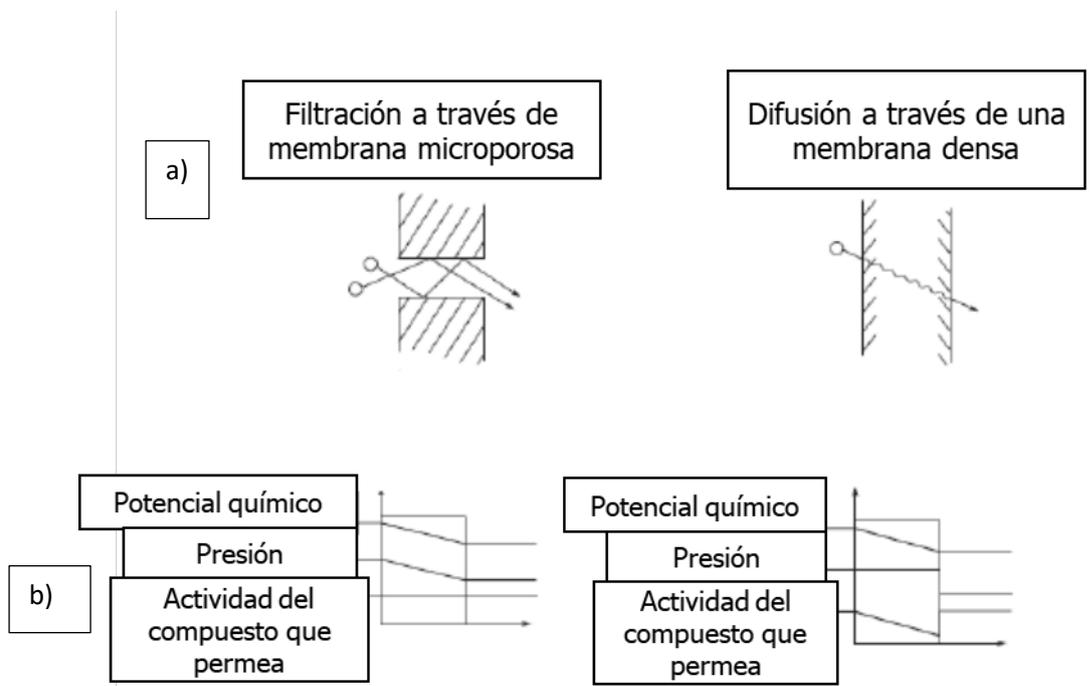


Figura 4. Fuerzas impulsoras sobre una disolución de un soluto que permea a) según el mecanismo de flujo convectivo a través del poro, b) por el mecanismo de disolución-difusión

Además de en la permeación de gases, el modelo de disolución-difusión, basado en la ley de difusión de Fick, es ampliamente utilizado para describir el transporte de solutos en otras separaciones a través de membranas como diálisis, ósmosis inversa²³ y pervaporación. Una de las limitaciones de la ley de Fick es que su validez se restringe a sistemas de 2 componentes, membrana y compuesto que difunde, sin embargo, a pesar de esta restricción, describe muy bien los resultados cuando las concentraciones del compuesto que permea en la membrana son bajas.

A partir de la década de 1970, tuvo lugar la expansión de la tecnología de membranas en separación de gases y su penetración en distintos sectores industriales, comenzando con la primera aplicación debida a la empresa Permea/Monsanto en 1979. Baker estimó en el año 2014 que el mercado de la separación de gases con membranas era superior a 1 billón de dólares/año²², con un crecimiento anual entre el 8-10%. Las proyecciones de crecimiento continuo se basaban en las características que ofrece la separación con membranas: i) no se necesitan productos químicos para realizar la separación, dado que es un proceso físico; ello implica que no haya generación de residuos al margen de las propias membranas una vez que han alcanzado su vida útil, ii) la separación se realiza de forma continua con elevada eficiencia energética siempre y cuando el proceso haya sido diseñado correctamente, iii) la tecnología de membranas facilita la intensificación de procesos a diferencia de otras técnicas tales como la absorción, iv) el arranque y parada son rápidos y sencillos; se puede trabajar de forma flexible a demanda de la producción y v) el cambio de escala es sencillo debido a la naturaleza modular de la tecnología, lo que permite adaptarla a cambios en la capacidad de producción. Sin embargo, a pesar de las características positivas y ventajosas mencionadas, el número de membranas comerciales es muy limitado²². En la tabla se presenta un resumen de las principales aplicaciones en funcionamiento y sus características²⁴. En la actualidad continúa la investigación generando nuevo conocimiento con potencial aplicación en separaciones de elevado interés. Se van a destacar por su trascendencia dos aplicaciones, 1) la separación de mezclas olefina-parafina en fase gas y 2) la separación de CO₂ de sus mezclas de gases.

Tabla 3. Principales aplicaciones en fase comercial de la tecnología de membranas en la separación de gases²⁴⁻²⁸.

Aplicación	membrana	selectividad	Modulo	Nº unidades
O ₂ /N ₂	Poliimida	4-6	Fibra hueca	>100.000
H ₂ /N ₂	Polisulfona, poliimida	Ap. 100	Fibra hueca	Ap. 500
CO ₂ /CH ₄	Acetato celulosa, poliimida	15-40	Espiral o fibra hueca	Ap. 500
VOC/N ₂	Caucho silicona	10-30	Espiral	Ap. 2500
H ₂ O/aire	Poliimida, polisulfona	>200	Capilar en el lado alimentación	>10.000

Separación de mezclas olefina/parafina en fase gas

La separación más eficiente de las olefinas en fase gas (etileno y propileno) de sus mezclas con la parafina correspondiente ha sido incluida por Sholl y Lively en el grupo de las 7 separaciones que van a cambiar el mundo¹ y ha recibido gran atención en los trabajos de *Ortiz-Uribe et al*^{29-43,55}. Las olefinas ligeras, etileno y propileno, son los monómeros básicos en la fabricación de un amplio número de polímeros y plásticos, ej. polietileno, polipropileno etc. La producción mundial sobrepasa los 200 millones de toneladas/año. La obtención de las olefinas requiere una etapa de separación de sus mezclas con la parafina correspondiente, que debido a la semejanza de las moléculas se lleva a cabo a través de procesos intensivos en energía basados en general en torres de destilación que trabajan a elevada presión y baja temperatura (-160°C); se estima que la producción de etileno y propileno consume el 0,3% de la energía mundial¹.

La tecnología de membranas, en la que no es necesario realizar la separación a través de un cambio de fase y de forma específica los procesos híbridos en los que se combina la destilación con unidades de separación de membranas (para afinar la purificación del producto) se espera que reduzcan la intensidad energética entre 2 y 3 veces sobre el proceso actual de fabricación^{1,56}. Este contexto ha dado lugar a numerosos esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales que han demostrado un comportamiento excepcional en experimentos de laboratorio tales como, tamices moleculares con matriz de carbono⁴⁴⁻⁴⁶, estructuras zeolíticas con ligandos de imidazolato⁴⁷⁻⁴⁹ o membranas de transporte facilitado incorporando sales de plata⁵⁰⁻⁵² y nanopartículas de plata^{53,54} junto con líquidos iónicos, así como a propuestas de sistemas híbridos optimizados^{56,57}.

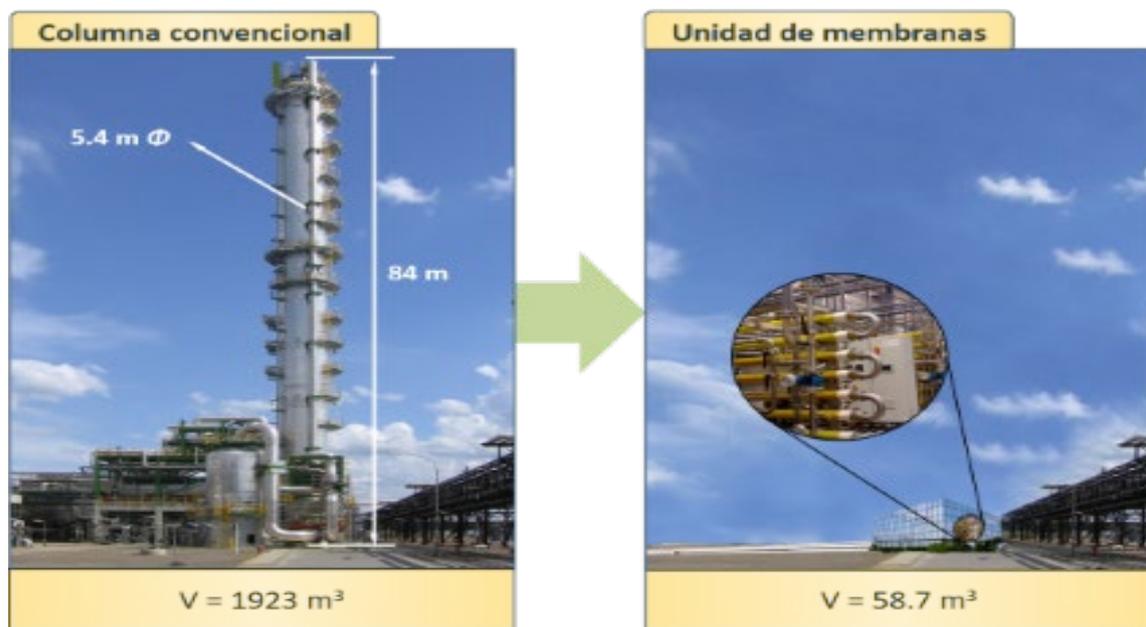


Figura 5. Escenario de la intensificación potencial en la separación propano/propileno utilizando membranas selectivas.

La utilización de sales de Ag^+ como agente transportador, se basa en la afinidad de los iones Ag^+ para formar enlaces π con la olefina que pueden romperse de forma sencilla cuando la membrana es sometida a diferencias de presión³⁰⁻³⁴. En este caso el mecanismo de transporte a través de la membrana conjuga los fenómenos de a) disolución-difusión, b) transporte facilitado a través de los iones Ag^+ anclados en sitios fijos de la membrana y, c) transporte facilitado a través de los iones Ag^+ con libertad para moverse en la membrana, figura 6. Utilizando la sal AgBF_4 disuelta en el líquido iónico BMImBF_4 para el transporte selectivo del propileno, los resultados de permabilidad-selectividad obtenidos por *Ortiz-Uribe et al* superaron los publicados anteriormente trabajando bajo la configuración de membranas líquidas soportadas; posteriormente se sintetizó la membrana polimérica $\text{PVDF-HFP/BMImBF}_4/\text{AgBF}_4$, que en ensayos efectuados a lo largo de 3 meses demostró mantener su estabilidad en la separación propano-propileno^{35, 37-43}.

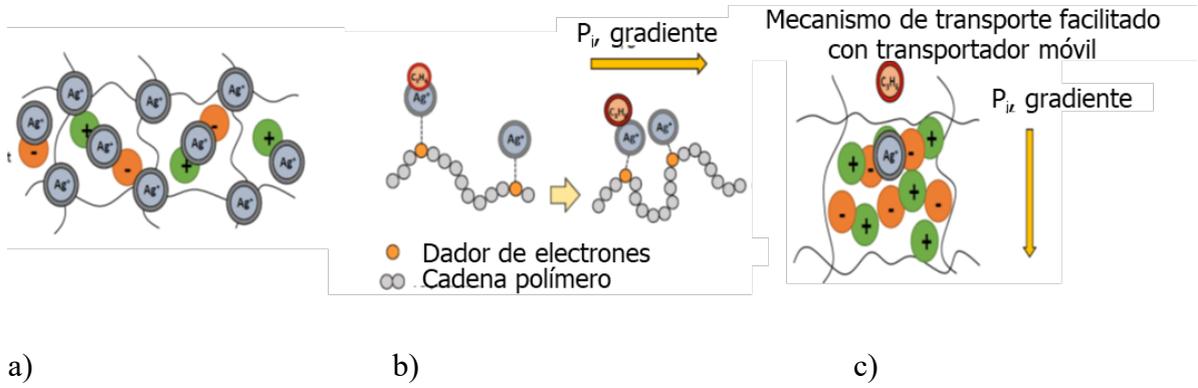


Figura 6. Mecanismos de transporte facilitado en la separación de mezclas propano-propileno en fase gas, a) anclaje del transportador en las cadenas de polímero, b) mecanismo con transportador fijo, c) mecanismo con transportador móvil

El flujo total de la olefina, propileno, es el resultado de la contribución de los 3 mecanismos,

$$J_{C_3H_6} = -D_{C_3H_6,m} \frac{dC_{C_3H_6}}{dx} - A \frac{dC_{C_3H_6}}{dx} - B \frac{dC_{C_3H_6}}{dx} \quad (14)$$

siendo A y B la difusividad eficaz del complejo organometálico en los mecanismos con transportador fijo y móvil respectivamente. La ec. (14) se puede integrar al espesor de la membrana resultando,

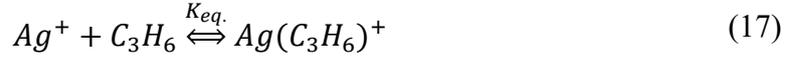
$$J_{C_3H_6} = D_{C_3H_6,m} \frac{C_{C_3H_6}^0 - C_{C_3H_6}^L}{L} + A \frac{C_{C_3H_6}^0 - C_{C_3H_6}^L}{L} + B \frac{C_{C_3H_6}^0 - C_{C_3H_6}^L}{L} \quad (15)$$

donde los superíndices 0 y L hacen referencia a la alimentación y permeado respectivamente. Para este sistema se ha considerado ampliamente equilibrio en la interfase, resultando,

$$J_{C_3H_6} = D_{C_3H_6,m} \cdot S_{C_3H_6,m} \frac{p_{C_3H_6}^0 - p_{C_3H_6}^L}{L} + P_{comp} \frac{p_{C_3H_6}^0 - p_{C_3H_6}^L}{L} + K_{FC} \frac{p_{C_3H_6}^0 - p_{C_3H_6}^L}{L} \quad (16)$$

Siendo P_{comp} la permeabilidad de la olefina y K_{FC} representa una permeabilidad eficaz o “parámetro de salto” a través de los sitios fijos de transportador.

La permeabilidad del complejo organometálico “plata-olefina” en el mecanismo de transportador móvil es el producto de su difusividad en la membrana por la solubilidad; este último parámetro se puede obtener a partir de los equilibrios de complejación:



Relacionando la concentración de las especies de la ec. (17) a través de una constante,

$$K_{eq} = \frac{[Ag(C_3H_6)^+]}{[Ag^+][C_3H_6]} \quad (18)$$

Donde la concentración del catión plata libre está dada por,

$$[Ag^+] = [Ag^T] - [Ag(C_3H_6)^+] \quad (19)$$

De las ecuaciones (18) y (19) resulta,

$$[Ag(C_3H_6)^+] = \frac{K_{eq}[Ag^T][C_3H_6]}{1 + K_{eq}[C_3H_6]} \quad (20)$$

Incorporando la relación establecida en la ec. (20) y relacionando la concentración de propileno absorbido físicamente en la membrana con la presión parcial en el gas a través de la ley de Henry se obtiene el flujo global del propileno a través de la membrana con transportador selectivo expresado como la contribución de los 3 mecanismos de transporte,

$$J_{C_3H_6} = J_{C_3H_6,SD} + J_{C_3H_6,MC} + J_{C_3H_6,FC}$$

siendo

$$J_{C_3H_6,SD} = D_{C_3H_6,m} \cdot S_{C_3H_6,m} \frac{p_{C_3H_6}^0 - p_{C_3H_6}^L}{L} \quad (21)$$

$$J_{C_3H_6,MC} = \frac{k_{eq} \cdot [Ag] \cdot H_{C_3H_6}}{1 + k_{eq} \cdot p_{C_3H_6}^P \cdot H_{C_3H_6}} D_{comp} \frac{p_{C_3H_6}^0 - p_{C_3H_6}^L}{L} x_{1L} \quad (22)$$

$$J_{C_3H_6,FC} = K_{FC} \cdot \frac{p_{C_3H_6}^0 - p_{C_3H_6}^L}{L} (1 - x_{1L}) \quad (23)$$

Las ecuaciones (21)-(23) representan las contribuciones al flujo debidas al mecanismo de disolución-difusión, transporte facilitado con transportador móvil y transporte facilitado con transportador fijo respectivamente. En los primeros estudios se utilizaron

disoluciones acuosas de AgNO_3 en el contacto con la fase gas^{38,42}, pero la inestabilidad de la sal y la evaporación del medio acuoso dieron paso a sistemas que incorporaban medios más estables en los que la sal de plata, ej, AgBF_4 se encuentra disuelta en medios no volátiles tales como el líquido iónico BMImBF_4 .

La selectividad en la separación de ambos gases está definida como,

$$\alpha = \frac{p_x}{p_y} \quad (24)$$

y hace referencia a la eficacia de la separación. Por su lado, la permeabilidad refleja la velocidad a la que las moléculas de gas se transportan a través de la membrana. Ambos parámetros dependen de las propiedades intrínsecas de la membrana y de los factores que puedan afectar a las mismas (tales como temperatura, presión, tipo de gas etc). En líneas generales, al aumentar la permeabilidad de un gas a través de una membrana disminuye la selectividad de la separación, lo que hace necesario buscar el intervalo en el que no se comprometan excesivamente ninguno de los 2 objetivos. La primera referencia para estructurar los datos de distintas membranas se debe a Robeson, quien en 1991 definió el límite superior en un diagrama en el que se representa $\log(\alpha)$ frente a $\log(P_x)$ del gas que permea a mayor velocidad, y posteriormente lo actualizó en 2008⁵⁸.

Los resultados obtenidos de *Ortiz-Uribe et al* han supuesto un avance revolucionario en términos del binomio permeabilidad-selectividad sobrepasando el límite superior del diagrama de Robeson para la separación propano/propileno, figura 7^{29,40,43}. También son destacables los trabajos sobre el diseño óptimo de procesos híbrido en colaboración con el profesor Biegler^{56,57}.

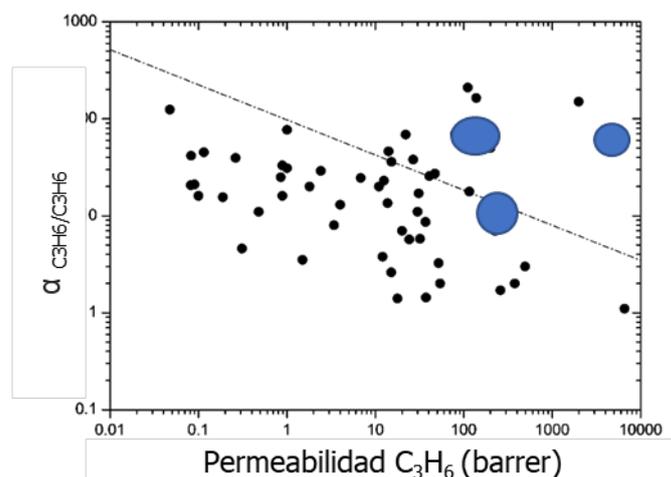


Figura 7. Diagrama de Robeson para la separación propano/propileno. En azul resultados con membranas de transporte facilitado conteniendo $\text{BMImBF}_4/\text{AgBF}_4$

El conocimiento generado por *Ortiz-Uribe et al* en la separación de mezclas olefina/parafina a través de la utilización de membranas de transporte facilitado ha sido utilizado para mejorar la separación de otros gases residuales industriales con potencial energético; así se pueden citar las mejoras en la separación de hidrógeno⁵⁹⁻⁶¹ y de

monóxido de carbono de gases residuales procedentes de la fabricación de negro de humo con membranas basadas en el mecanismo de transporte facilitado que incorporan sales de cobre monovalente⁶²⁻⁶⁶.

Separación de CO₂

Las emisiones de CO₂ resultantes de la combustión de combustibles fósiles y de procesos industriales suponen un 65% del total de emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero a nivel global⁷³; a medio y corto plazo las previsiones de utilización de combustibles fósiles requieren reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente de CO₂. La tecnología de membranas, más específicamente la relacionada con la separación de mezclas de gases, ofrece una perspectiva interesante en la captura de CO₂ entre otras cosas por los beneficios ambientales, bajo consumo energético y fácil cambio /aumento de escala. La separación de CO₂, tal y como se refleja en la tabla 3, ha recibido constante atención plasmándose en la comercialización de membranas selectivas.

En la figura 8 se muestra el diagrama de Robeson correspondiente a la separación CO₂/N₂⁶⁷

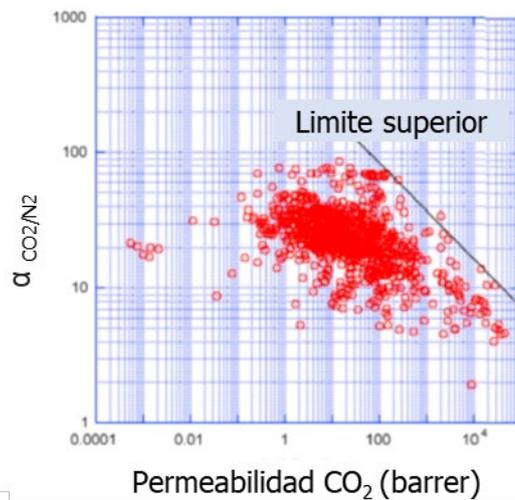


Figura 8. Selectividad de la separación CO₂/N₂ frente a la permeabilidad del CO₂

De esta gráfica se puede deducir el comportamiento general de la separación por membranas que se traduce en que aquellos materiales que permiten trabajar con permeabilidades altas, es a costa de disminuir la selectividad de la separación y viceversa. El límite superior inicialmente se estableció para polímeros vítreos, posteriormente se extendió a polímeros de caucho y en la actualidad, para una aplicación concreta, permite comparar el comportamiento de distintos materiales. El objetivo en el desarrollo de nuevas membranas consiste en sobrepasar el límite superior del diagrama de Robeson.

En aplicaciones industriales es frecuente utilizar la denominada “permeanza”, G_x , directamente relacionada con la velocidad de transporte de las moléculas de gas. Se expresa en unidades de permeanza, GPU y se define como,

$$G_x = \frac{P_x}{d(\mu m)} = 10^{-6} \cdot \frac{V (cm^3, STP)}{A(cm^2) \cdot t(s) \cdot (p_1 - p_2)(cmHg)} \quad (25)$$

La permeancia incluye en su definición el espesor de la membrana al que es inversamente proporcional; de esta manera las membranas con capa activa delgada tienen mucha mayor permeancia que las membranas densas de mayor espesor lo que las hace más atractivas para aplicaciones industriales.

La mayor parte de las membranas utilizadas en la separación CO₂/N₂ funcionan de acuerdo al mecanismo de disolución-difusión. Para un gas determinado y una membrana específica la permeabilidad P_x es el producto del coeficiente de difusión, D_x por el parámetro de solubilidad, S_x,

$$P_x = D_x S_x \quad (26)$$

y por lo tanto la selectividad viene dada por,

$$\alpha = \frac{D_x S_x}{D_y S_y} \quad (27)$$

En la separación CO₂/N₂⁶⁷, la solubilidad tiene mayor contribución que la difusividad, debido sobre todo a que el CO₂ es una molécula de gas más condensable que el N₂ y sus interacciones con grupos funcionales de la membrana tales como grupos amino y grupos éter son mucho más fuertes; la investigación de nuevos polímeros y polímeros modificados que den lugar a membranas que ofrezcan resultados situados sobre la diagonal del diagrama de Robeson para la separación de CO₂ de sus mezclas con otros gases es continua e intensa; a modo de ejemplo se puede mencionar la reciente revisión sobre el comportamiento de polímeros perfluorados amorfos que ofrecen elevados coeficientes de permeabilidad debido a la estructura rígida de las cadenas principales y al elevado volumen libre⁶⁸. Además de las membranas que realizan la separación del CO₂ mediante el mecanismo de disolución-difusión también se han sintetizado membranas que funcionan de acuerdo al mecanismo de transporte facilitado; en este caso la membrana incluye transportadores que reaccionan selectiva y reversiblemente con el CO₂ tales como aminas primarias, secundarias y terciarias y grupos carboxilato; en estos casos, ambos mecanismos, disolución-difusión y transporte facilitado, contribuyen al transporte de CO₂, figura 9, mientras que el resto de los gases presentes en la alimentación se transportan únicamente debido al mecanismo de disolución-difusión. Entre los nuevos desarrollos de membranas basadas en el mecanismo de transporte facilitado destacan las que incorporan líquidos iónicos y membranas con líquidos iónicos polimerizados en los que los grupos orgánicos sirven de transportadores del CO₂. Retos que quedan por resolver se dirigen a evitar la plastificación inducida por el CO₂ y el envejecimiento de la membrana, así como los efectos adversos de la polarización de la concentración que se presentan más pronunciadamente en membranas con elevada permeancia.

A pesar de la intensa investigación en la síntesis de nuevas membranas para la separación de CO₂, a nivel industrial existen escasos ejemplos de módulos y plantas piloto; en la tabla 4 se recogen las características de las membranas ensayadas en planta piloto, y en la figura 10 se muestran imágenes de módulos con enrollamiento en espiral, y del sistema piloto en 2 etapas desarrollado en 2015 por MTR (Membrane Technology and Research

Inc.) con una capacidad de tratamiento de 1 t/día de gas residual procedente de una central termo-eléctrica con combustión de carbón; una de las principales limitaciones es que la planta alcanza una pureza del CO₂ del 62,6% (lejos de los objetivos establecidos por el departamento de energía de EEUU que requieren 95% de pureza de CO₂ y 90% en la eficacia de captura de CO₂)⁷³

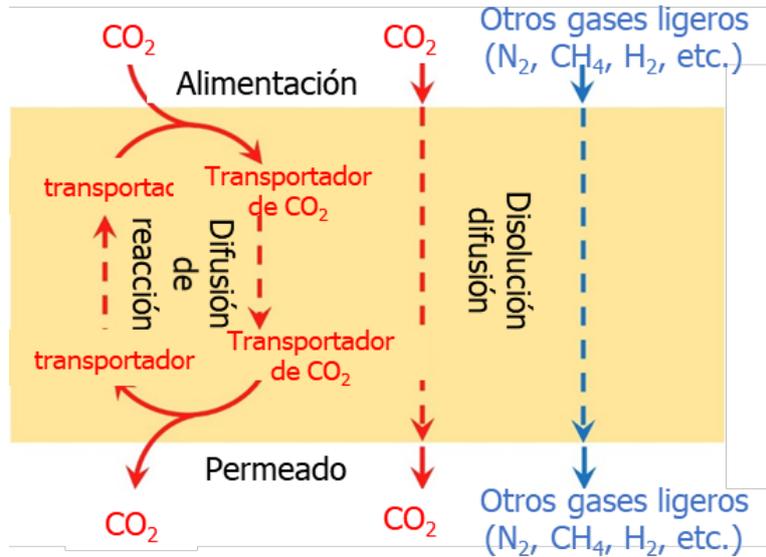


Figura 9. Transporte de CO₂ a través de membranas basado en el mecanismo de transporte facilitado⁶⁷



a)

b)

Figura 10. a) Membranas enrolladas en espiral, b) máquina de procesamiento de las membranas



Figura 11. Planta piloto de membranas en 2 etapas para la captura de CO₂ de gases residuales sintéticos⁷³

Tabla 4. Características de las membranas utilizadas en la separación de CO₂ en planta piloto⁶⁹⁻⁷³

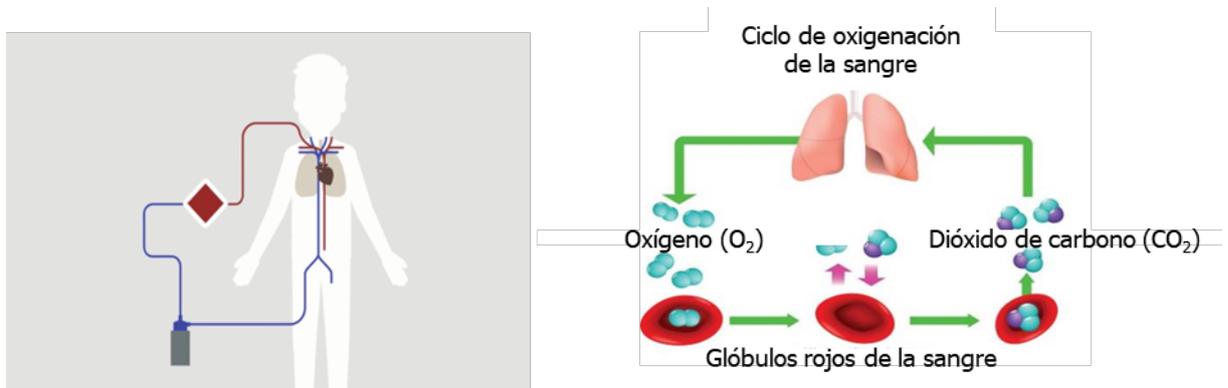
membrana	País	Módulo	Permeancia de CO ₂ (GPU)	Selectividad CO ₂ /N ₂	Alimentación	T(°C)	Presión alimentación (bar)	Presión permeado (bar)
Transporte facilitado con transportador fijo	Noruega	Fibra hueca	74-230	80-300	Mezcla	45	1,0	0,1-0,2
Polyactive @	Alemania	Espiral	1062	43	Mezcla	20	1,1	0,1
Polaris	Estados Unidos	Espiral	1000	50	Gas puro	30	4,4	0,2
Transporte facilitado con transportador fijo	China	Espiral	1013	96	Mezcla	25	2,0	1,0

Oxigenación extracorpórea con membrana, ECMO

El sistema de Oxigenación por Membrana Extracorpórea o ECMO, por sus siglas en inglés, es un equipo de ventilación mecánica que permite realizar la función respiratoria y limpiar la sangre, mientras los pulmones permanecen menos activos. Además de la alta demanda de ventiladores avanzados, la lucha contra el coronavirus COVID-19 también ha aumentado la necesidad del uso de ECMO. Los síntomas graves de la COVID-19 a menudo producen fallo respiratorio y neumonía. Cuando los pulmones ya no son capaces

de proporcionar suficiente oxígeno al cuerpo, incluso con la ayuda de ventilación mecánica, el uso de ECMO es recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como tratamiento para contribuir en la recuperación en los casos más graves de COVID-19. Este método también se ha empleado en anteriores epidemias graves de gripe, como la gripe porcina. Dependiendo de la configuración, la ECMO se puede emplear para el soporte pulmonar (como en el caso de la COVID-19) y para el soporte cardíaco además del soporte pulmonar

El funcionamiento de la ECMO consiste en extraer la sangre desde una vena del paciente, con ayuda de una cánula o tubo específico. Después, se dirige a un circuito en el que el elemento fundamental es el módulo de membranas, que es externo al cuerpo, para su oxigenación y limpieza. Mediante una bomba centrífuga, la sangre es transportada a un oxigenador, donde se le aporta oxígeno y se elimina el exceso de CO₂.



a) *Circuito del equipo ECMO* b) *Ciclo normal de oxigenación de la sangre*

Figura 12. Esquema de la oxigenación extracorpórea con membranas

La membrana en los oxigenadores separa la fase gas de la sangre. La ley de Fick, que establece que la velocidad de difusión es proporcional al gradiente de presión parcial del gas en la dirección de la difusión, es decir, a la diferencia de presión parcial del gas a uno y otro lado de la membrana por unidad de distancia, es el principio en el que se basa el funcionamiento de los oxigenadores ⁷⁴

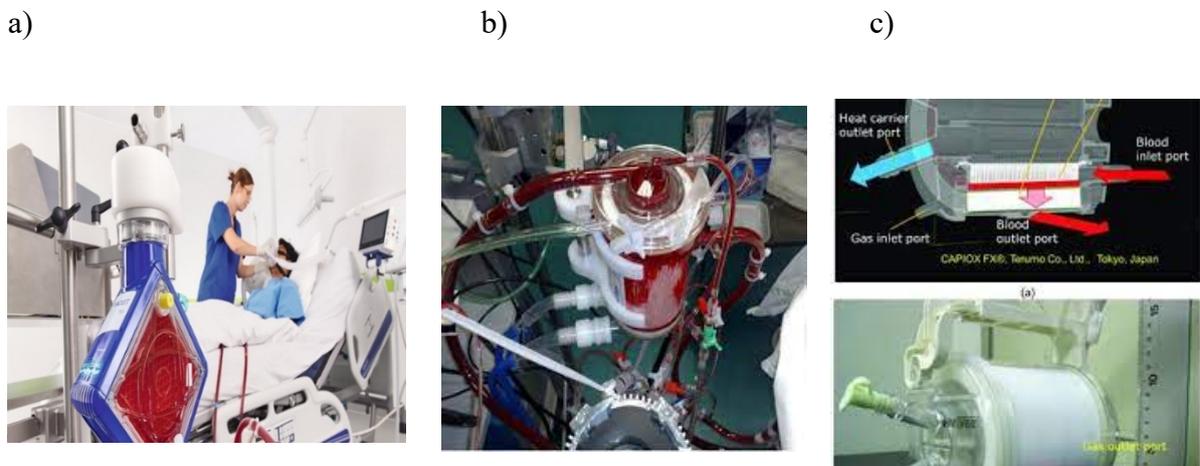


Figura 13 a) Tratamiento ECMO b) oxigenación de la sangre con módulo de membranas, c) diseño de un módulo de membranas para ser utilizado en el tratamiento ECMO

Los oxigenadores que se utilizan actualmente en ECMO son de larga duración y están provistos de fibras de polimetilpenteno, impermeables al plasma, Figura 13. Estas fibras permiten una utilización muy prolongada del oxigenador, incluso de varias semanas, manteniendo el transporte de los gases de forma adecuada. Algunos oxigenadores comerciales son: Medos Hilite LT 7000 (volumen de cebado 275ml), Jostra Quadrox PLS (Maquet Cardiopulmonary AG, Hirrlingen, Germany) (volumen de cebado 250ml) y Dideco EOS ECMO (Sorin Group MR, Saluggia, Italia) (volumen de cebado 150ml)

MEMBRANAS SEMIPERMEABLES Y EQUILIBRIO L-V: PERVAPORACIÓN

(PV)

La pervaporación es un proceso de separación L-V en que la alimentación en fase líquida se pone en contacto con una membrana semipermeable^{75-77,79}. En el lado del permeado se genera vapor mediante la utilización de vacío o de un gas de arrastre, de manera que la fuerza impulsora es la diferencia de potencial químico a ambos lados de la membrana. La separación de los compuestos de la alimentación se debe a la solubilidad preferencial y difusión del compuesto disuelto/absorbido a través de la membrana, por lo que esta forma de separación puede superar el límite termodinámico del equilibrio L-V y consume menos energía que la destilación, dado que solo se requiere el calor latente de evaporación del permeado. También es una separación indicada para mezclas y compuestos sensibles a la temperatura tales como determinados compuestos orgánicos, ej. aromas de la industria alimentaria.

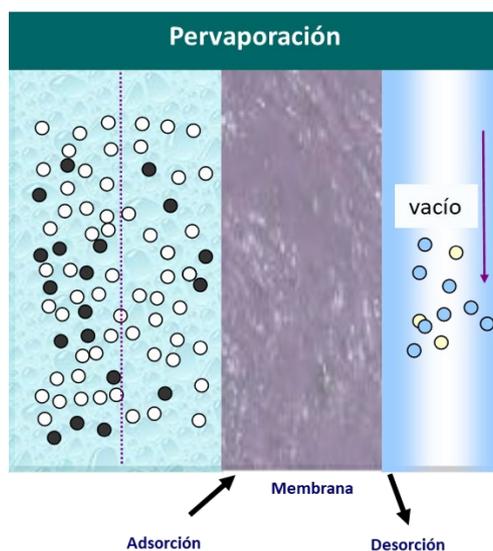


Figura 14. Esquema de una membrana de pervaporación

Los orígenes de la PV se remontan a la década 1910-20 cuando Kober acuñó el término pervaporación como contracción de permeación y evaporación. La tecnología comenzó a comercializarse por la empresa Gesellschaft für Trenntechnik (GFT), perteneciente en la actualidad a Sulzer Chemtech⁷⁸⁻⁸⁷. Membranas de PV preparadas extendiendo una capa de alcohol polivinílico (PVA) formada por entrecruzamiento sobre un soporte sólido poroso de poliacrilonitrilo (PAN) se utilizaron con éxito en la deshidratación de etanol. En la última década Sulzer ha comercializado más de 200 plantas de pequeño tamaño sobre todo para la deshidratación de disolventes orgánicos tales como etanol e isopropanol (disolvente utilizado en el sector farmacéutico)⁸⁰⁻⁸⁶.

Los trabajos de *Ortiz-Uribe et al* han aportado nuevo conocimiento al desarrollo de membranas de pervaporación y a la definición de la relación propiedades de la membrana-funcionalidad. Destacan la separación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) de agua^{77,78}, la separación de mezclas orgánico/orgánico^{90,91} y la recuperación de bio-álcohol de medios acuosos (bio-etanol y bio-butanol) utilizando membranas hidrófobas⁹²; en esta aplicación además de conseguir aumentar la concentración del alcohol en el permeado, disminuye el efecto inhibitor que el alcohol ejerce sobre el crecimiento microbiano, mejorando la productividad de alcohol en los procesos de fermentación.

El transporte de compuestos se realiza a través del mecanismo de disolución-difusión, definiendo la permeabilidad de un compuesto (P_i) como el producto del coeficiente de solubilidad (S_i) por la difusividad (D_i) a través de la membrana: $P_i = S_i \times D_i$, de la misma manera que lo visto anteriormente en separación de gases. La selectividad (α) se determina como la relación de permeabilidades (P) o permeancias (P/l) entre los componentes i y j : $\alpha = P_i/P_j = (P_i/l)/(P_j/l)$ ⁹³. Tanto la permeabilidad como la selectividad dependen de las propiedades de los materiales que constituyen las membranas. Uno de los objetivos en la fabricación de membranas es seleccionar las propiedades químicas (ej. la afinidad de los grupos funcionales) y morfológicas (ej. Tamaño de poros, espesor de la membrana) adecuadas para obtener los valores de permeabilidad y selectividad deseados en cada aplicación. El efecto de exclusión por tamaño en las membranas de PV facilita la selectividad por difusión de los compuestos de menor tamaño (ej. agua) sobre los compuestos de mayor tamaño (ej. disolventes) en la aplicación a la deshidratación. La afinidad y el tamaño de poro constituyen 2 criterios fundamentales en la selección de las membranas de PV. En la figura 15 se muestra una clasificación de los grupos de membranas de PV incluyendo membranas poliméricas, inorgánicas, mixtas y las membranas emergentes constituidas por materiales en 2 dimensiones.



Figura 15. Clasificación de las membranas de pervaporación⁸⁷

Membranas poliméricas. En el campo de la PV dominan los materiales poliméricos de bajo coste y fácil cambio de escala. Los materiales de referencia son las membranas hidrofílicas de alcohol polivinílico (PVA) utilizadas para la permeación preferencial de agua cuando es el compuesto minoritario, e hidrófobas de polidimetil siloxano (PDMS)

para la permeación preferencial de compuestos orgánicos. En la síntesis de membranas hidrófilas se utiliza gran variedad de polímeros, tales como alcohol polivinílico, PVA, polielectrolito, PEC, poliamida, PA y poliimida, PI. En cambio, el número de membranas hidrófobas es menor debido a la existencia más restringida de materiales hidrófobos; así hay membranas de polidimetilsiloxano, PDMS, y poli (éter-amida) PEBA (polímero de bloques éter/amida). Los principales retos en el desarrollo de nuevas membranas se dirigen a estabilizar la estructura de la membrana sin perder productividad y reducir el espesor de la capa fina libre de defectos; así mismo continúa el desarrollo de nuevas membranas como las membranas hidrofílicas de PVA que incorporan un catalizador durante el proceso de síntesis para ser utilizadas en procesos integrados de separación y reacción química; estas membranas han sido aplicadas a reacciones de esterificación y a la vez que se favorece la reacción de esterificación en la superficie de la membrana debido a la presencia del catalizador, se facilita la permeación de agua, subproducto de la reacción, a través de la membrana, desplazando el equilibrio químico y aumentando la conversión de la reacción, figura 16⁸⁷.

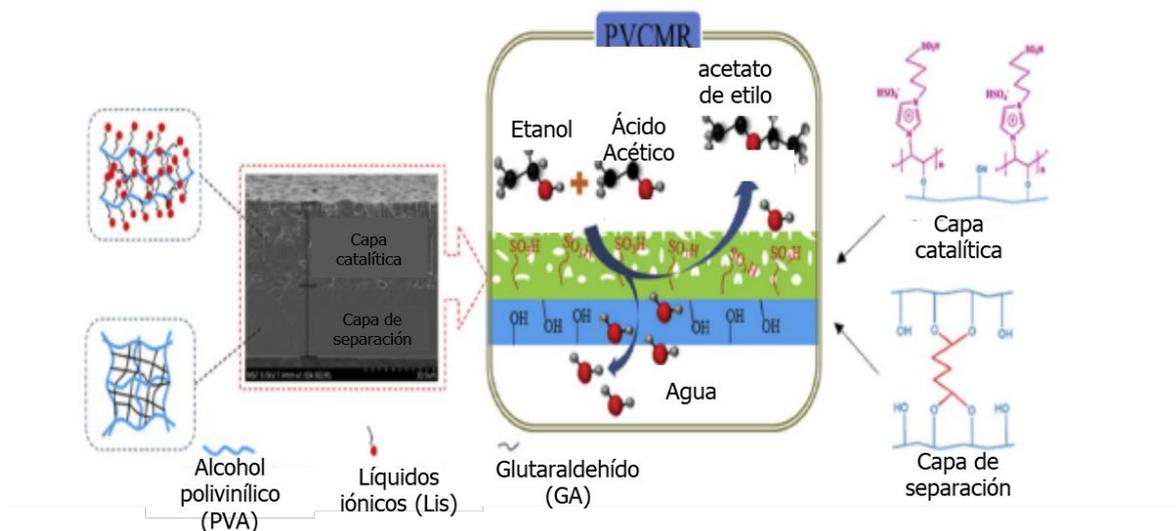


Figura 16. Membranas de PV incorporando un catalizador en la capa activa

Membranas inorgánicas. Se han utilizado algunos materiales inorgánicos altamente porosos y con estructura relativamente rígida en la fabricación de membranas de PV consiguiendo mayores permeancias y selectividad que las obtenidas con las membranas poliméricas^{79,84}. Los materiales inorgánicos ofrecen mayores resistencias química y térmica, mayor resistencia al hinchamiento promovido por los disolventes orgánicos y mejores propiedades mecánicas.

El grupo de las zeolitas es el más estudiado dentro de los materiales inorgánicos. Las primeras zeolitas comerciales NaA en configuración de fibra hueca y con un proceso de siembra optimizado han sido utilizadas en procesos de deshidratación consiguiendo elevados rendimientos. El mayor problema es la baja resistencia a los ácidos que ha llevado a fabricar materiales con mayor relación Si/Al tal como se muestra en la figura 17.

Entre las principales limitaciones de los materiales inorgánicos se debe mencionar la dificultad de formar la capa activa, elevada fragilidad y por lo tanto mayor dificultad para fabricar membranas libres de defectos. Una alternativa es la fabricación de membranas

de matriz mixta, MMM, que incorporan rellenos inorgánicos en la matriz polimérica combinando las propiedades de los polímeros y de los materiales inorgánicos⁹⁴. Si bien la relación permeabilidad-selectividad sobrepasa el límite superior del diagrama de Robeson de las membranas poliméricas, los métodos de fabricación son similares a los de estas últimas y por lo tanto más económicos y de más fácil aumento de escala que las membranas inorgánicas. El mecanismo de transporte en las MMM es el de disolución-difusión, siendo el papel de los materiales de relleno el de aumentar la adsorción preferencial del agua sobre las moléculas orgánicas en la membrana. Por otra parte, la difusión preferencial se puede favorecer a través de la mayor permeabilidad y de los canales para el transporte proporcionados por los materiales de relleno en la matriz polimérica, lo que necesita una dispersión homogénea de estos últimos evitando la formación de huecos interfaciales. El desarrollo de las MMMs ha conocido un gran auge entre 1990 y 2010; las primeras membranas incorporaban zeolitas hidrófilas MFI en una matriz de PDMS consiguiendo aumentar el flujo de agua en la separación etanol/agua; sin embargo, conseguir la dispersión uniforme de los materiales de relleno y eliminar la formación de huecos interfaciales seguían siendo retos que en muchos casos limitaban el rendimiento de las membranas. A partir de 2010 la síntesis de nuevas membranas ha incorporado nuevos materiales, ej. MOFs y materiales 2D con amplia funcionalidad y estructuras de poro; estos materiales capaces de cambiar los grupos orgánicos muestran mayor compatibilidad con los polímeros y mejoran la dispersión y la morfología interfacial de las MMMs.

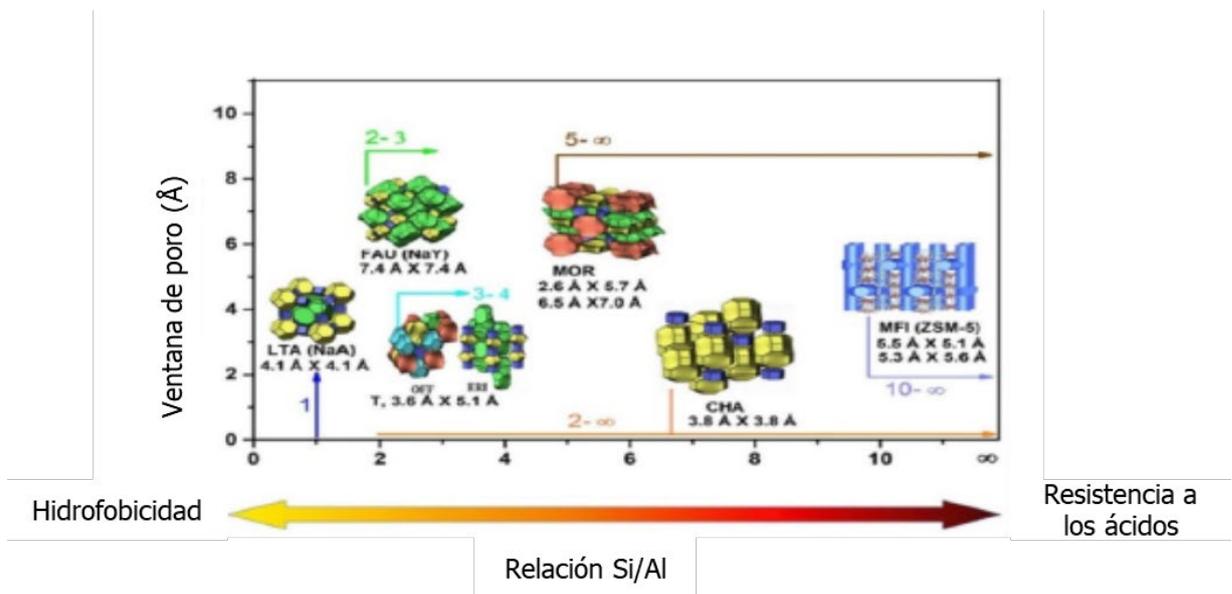


Figura 17. Características de algunas estructuras de zeolitas porosas: hidrofiliidad y resistencia a ácidos

Membranas con materiales 2D: La primera membrana de PV y más representativa de este grupo está constituida por láminas de óxido de grafeno, GO en las que la permeación selectiva del agua se basa en la adsorción preferencial y la rápida difusión a través de los canales existentes entre capas. El entrecruzamiento es eficaz para cambiar el efecto tamiz entre capas y estabilizar la estructura laminar de las membranas de GO, a la vez que se proporcionan lugares para la adsorción del agua tanto en la superficie como en la zona intercapa; entre las aplicaciones de estas membranas destaca la deshidratación del

butanol. Entre los principales retos se puede mencionar la necesidad de generar conocimiento sobre los mecanismos de transporte y mejorar la estabilidad con el tiempo.

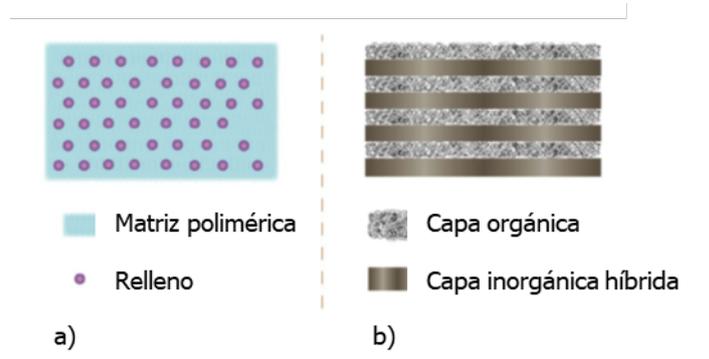


Figura 18. Configuración de MMM, a) estructura tipo bloque de cemento, b) tipo sandwich

Recientemente Liu y Jin⁸⁷ han presentado la comparación de resultados de distintas membranas de PV para la deshidratación de etanol/agua tal y como se muestra en la figura 19; considerando la mayor facilidad en el procesado y menor coste respecto de las membranas inorgánicas y membranas 2D se puede concluir las buenas perspectivas de las MMMs.

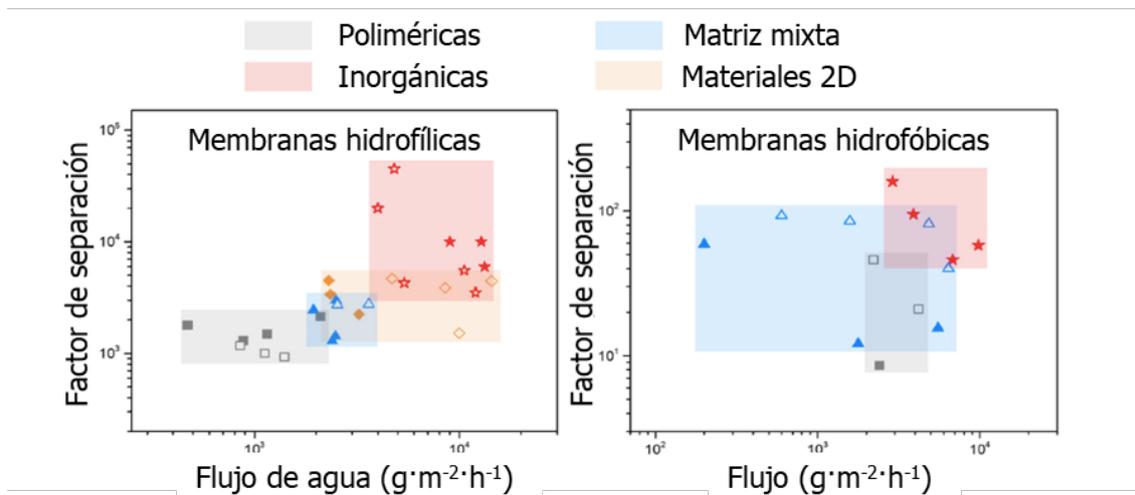


Figura 19. Resultados de los distintos tipos de membranas de pervaporación en la deshidratación de alcohol (membranas hidrofílicas) y en la recuperación de alcohol (membranas hidrofóbicas)

MEMBRANAS SEMIPERMEABLES Y PRESIÓN OSMÓTICA: ÓSMOSIS DIRECTA, ÓSMOSIS INVERSA Y ÓSMOSIS RETARDADA

El fenómeno de ósmosis se realiza desde hace millones de años y varias veces al día en el cuerpo humano, pero fue en 1748 cuando en ensayos realizados en el laboratorio se puso de manifiesto la difusión de un fluido (normalmente agua) a través de una membrana semipermeable desde una disolución con baja concentración de soluto hacia una disolución con mayor concentración de soluto hasta alcanzar el equilibrio de concentración a ambos lados de la membrana, éste es el fenómeno espontáneo de ósmosis. La diferencia de presión entre ambos lados de la membrana es igual a la presión osmótica de la disolución y el gradiente de potencial químico entre ambos lados de la membrana actúa como fuerza impulsora para el transporte de agua.

Ósmosis Directa (OD)

La ósmosis directa se puede catalogar entre las tecnologías de membrana emergentes; sus campos de aplicación incluyen la industria alimentaria, ej. concentración de zumos de frutas, aprovechamiento de recursos, remediación de aguas residuales y desalación, fundamentalmente en combinación con otras tecnologías^{95,96}. En la ósmosis directa el transporte de agua se realiza a través de una membrana semipermeable que se coloca entre dos disoluciones de diferente concentración, la disolución osmótica “draw” y la disolución más diluida de alimentación. El flujo de agua depende de la diferencia de presión osmótica a ambos lados de la membrana, no siendo necesaria la aplicación de presión externa,

$$C_H > C_L \implies \pi_H > \pi_L \implies J_w \propto \Delta\pi = \pi_H - \pi_L$$

La figura 20 esquematiza los perfiles de presión osmótica de la disolución osmótica y del agua de alimentación en una celda de OD diferenciando el funcionamiento en corrientes paralelas y en contracorriente. Tras la operación de OD es necesario un tratamiento posterior de la disolución osmótica para recuperar el agua limpia, lo que puede realizarse mediante tecnologías de membrana impulsadas por diferencia de presión o por procesos térmicos.

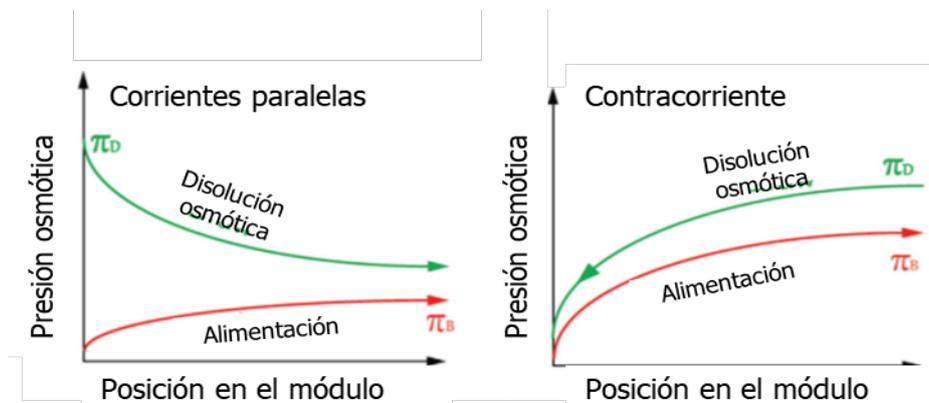


Figura 20. Perfiles de presión osmótica de la alimentación y de la disolución osmótica en una celda de OD diferenciando el funcionamiento en corrientes paralelas y en contracorriente

En los procesos de separación con membranas, una de las caras de la membrana está en contacto con la alimentación y la otra cara está en contacto con el permeado enriquecido en uno de los componentes. Como los distintos compuestos de una mezcla difunden a distintas velocidades, esto da lugar a gradientes de concentración en los fluidos a ambos lados de la membrana; a estos gradientes de concentración se les denomina polarización de la concentración, figura 21. Respecto del compuesto con mayor velocidad de transporte a través de la membrana, la polarización de la concentración tiene un efecto negativo tanto en el flujo del mismo como en la selectividad. La polarización de la concentración tiene importancia sobre todo en las operaciones de OI, aunque a nivel industrial se ha conseguido controlar, OD, MF y UF, ED y en algunos procesos de pervaporación⁷⁶. Una aproximación muy utilizada para describir el efecto que la polarización de la concentración tiene sobre el flujo de un componente es la denominada aproximación de resistencias en serie, tiene su origen en el análisis dimensional en la transferencia de calor y considera que el flujo global de un compuesto *i* se puede describir como,

$$J_i = K_{ov}(c_{ib} - c_{ip}) \quad (28)$$

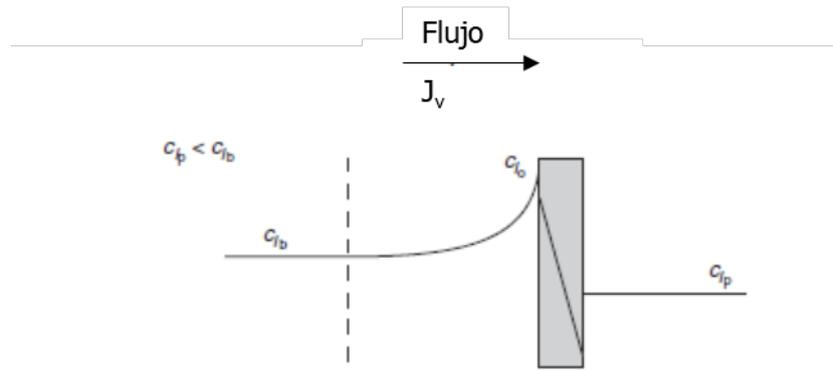
siendo K_{ov} el coeficiente global de transporte de materia, relacionado con los coeficientes individuales en la membrana y capas límite de alimentación y permeado a través de la ecuación (29),

$$\frac{1}{k_{ov}} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_{bl}} + \frac{1}{k_{bp}} \quad (29)$$

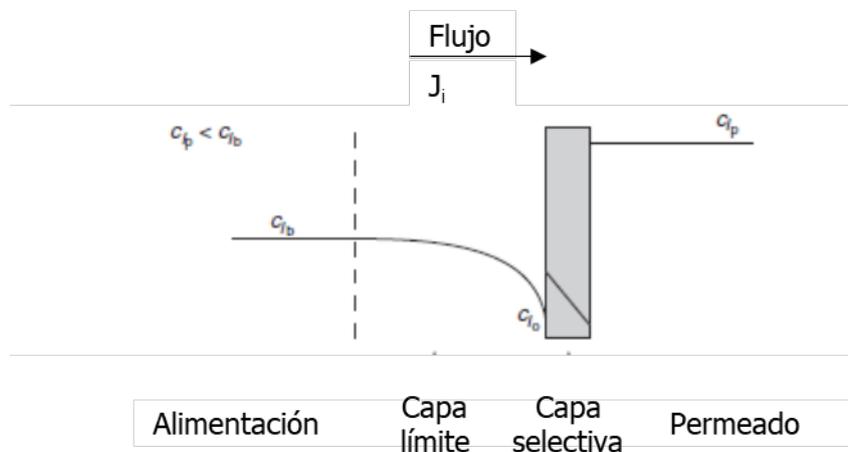
siendo k_m el coeficiente de transporte a través de la membrana, k_{bl} a través de la capa límite de la alimentación y k_{bp} a través de la capa límite del permeado.

A medida que se desarrollan membranas que proporcionan mayor flujo y selectividad para una aplicación dada el fenómeno de polarización de la concentración se agudiza; a escala de laboratorio una alternativa ampliamente utilizada consiste en aumentar la turbulencia de los fluidos disminuyendo de esta manera el espesor de las capas límite fluidodinámicas, sin embargo a escala industrial esta aproximación es limitada debido al consumo energético que conlleva (ej. bombas para la recirculación de fluidos); otras alternativas ampliamente utilizadas para aumentar la turbulencia consisten en aplicar burbujeo de aire o alimentación con pulsos.

Uno de los factores limitantes en el desarrollo de la OD es la aparición del fenómeno de polarización interna de la concentración debido a la resistencia ejercida por el soporte poroso de la membrana. A medida que el agua atraviesa la membrana hacia la disolución osmótica el gradiente impulsor disminuye y el flujo de agua también. La dilución de la disolución osmótica en parte se ve frenada por la difusión del soluto de esta disolución hacia el soporte; esto da lugar a que la concentración del soluto osmótico sobre la capa activa de la membrana sea menor que en la disolución osmótica disminuyendo la fuerza impulsora para el transporte de agua. Con objeto de amortiguar este efecto adverso (polarización interna de la concentración y disminución del flujo de agua) se debe minimizar la resistencia del soporte al soluto de la disolución osmótica. Los esfuerzos en el desarrollo de nuevas membranas se tradujeron en la comercialización de membranas compuestas de capa fina de poliamida (TFC) para OD que proporcionan elevado flujo y selectividad⁹⁵.



a) Aumento de la concentración en la superficie de la membrana del componente rechazado, ej. Sal en desalación



b) Disminución de la concentración del componente que permea en la capa límite, ejemplo agua en la deshidratación de etanol mediante pervaporación

Figura 21. Representación de los perfiles de concentración, a) cuando el componente es retenido por la membrana, ejemplo sal en desalación de agua, b) cuando la concentración del componente que permea disminuye en la capa límite, ejemplo agua en la deshidratación de etanol mediante pervaporación

Ósmosis inversa (OI)

Al aplicar una presión superior a la presión osmótica en el lado de la disolución concentrada se invierte el flujo y el agua fluye desde la disolución concentrada a la más diluida; este proceso es el inverso al fenómeno de ósmosis y de ahí recibe el nombre de ósmosis inversa. La membrana que separa las 2 fases líquidas es una membrana semipermeable que permite el paso de agua y rechaza los solutos, Figura 22.

La mayor parte de las aplicaciones de la ósmosis inversa se han dirigido al tratamiento y purificación de agua. Algo más del 70% de la superficie del planeta está ocupada por mares y océanos, constituyendo un recurso extraordinario para proveer de agua a la creciente población mundial. Sin embargo, el contenido salino de estas aguas obliga a la depuración antes de su uso. A gran escala la desalación de agua de mar comenzó a realizarse mediante procesos térmicos que por su elevada intensidad energética han sido

mayormente desarrollados en los países del Golfo Pérsico, apoyados por la mayor disponibilidad de petróleo; los avances conseguidos en la tecnología de fabricación de las membranas de ósmosis inversa han convertido esta alternativa en la tecnología dominante en la actualidad, figura 23. La electrodiálisis, la nanofiltración, la destilación con membranas y en menor extensión la desionización capacitiva son otras alternativas que utilizan membranas como agente separador, aunque por el volumen e importancia en el abastecimiento es la ósmosis inversa la que ocupa el primer lugar; aproximadamente el 70% del agua desalada se obtiene en la actualidad mediante OI. La mayor parte del agua desalada (62,3%) se destina a consumo humano directo y otro tercio a uso industrial, ya que muchos procesos necesitan agua con baja concentración de sales. En cuanto a las fuentes de procedencia, se estima que aproximadamente dos tercios del agua se obtienen del mar y otra cuarta parte de aguas salobres de interior ⁹⁷.

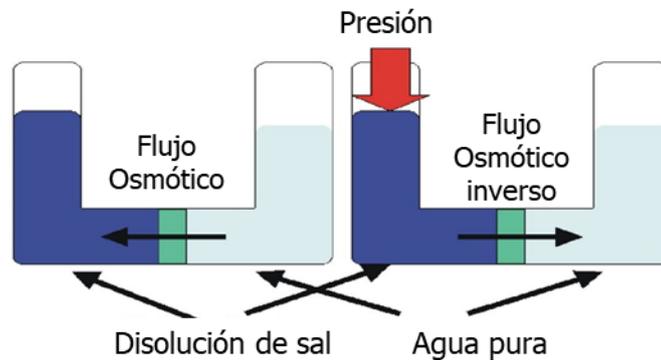


Figura 22. Esquema de la ósmosis inversa

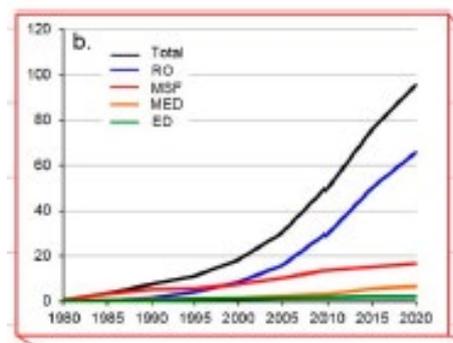


Figura 23. Tendencia y capacidad de desalación en millones de m³/día en el periodo 1980-2020

Hasta mediados del siglo XX la ósmosis continuaba siendo un fenómeno observado en el laboratorio. En 1949 en la universidad de California, EEUU, se realizaron los primeros ensayos para separar sal de agua de mar utilizando membranas semipermeables. Sidney Loeb y Srinivasa Sourirajan fabricaron en 1959 la primera membrana de OI en acetato de celulosa⁹⁸; esta membrana rechazaba selectivamente NaCl y sólidos disueltos totales trabajando bajo presión a la vez que permitía el paso de agua. Tras los primeros ensayos piloto en 1977, el municipio Cape Coral en Florida fue el primero en Estados Unidos en utilizar la tecnología de OI a gran escala, con una capacidad de 3.000 galones por día (1

galón= 3,5874 litros). Además de la provisión de agua a ciudades y municipios, las centrales eléctricas comenzaron a utilizar membranas de OI de acetato de celulosa en la desalación de agua para el suministro de agua de proceso, lo que impulsó el desarrollo de este tipo de membranas capaces de trabajar en el intervalo de pH entre 4 y 7, a temperatura inferior a 35°C y presiones relativamente altas, 350-450 psi (1 atm =14,6959 psi).

Posteriormente, en 1972 John Cadotte en la empresa FilmTec Corporation lideró el desarrollo de membranas que permitían trabajar con elevados flujos de agua y alto rechazo de sal a través de la polimerización interfacial de m-fenilendiamina y cloruro de mesitileno (1,3,5- triacetil clorobenceno). Hacia finales de la década de 1970 Cadotte había desarrollado una membrana compuesta aromática patentada en 1978 por Filmtec (en la actualidad Dow) como FT30, que sirvió de base a las membranas de OI que se utilizan a escala industrial en la actualidad, Figura 24.

En 2001 había instaladas más de 5000 plantas desaladoras que prácticamente se triplicaron para 2019 (15.906 plantas desaladoras operativas incluyendo las que estaban en construcción). Sumadas, ofrecían una capacidad teórica de generar agua potable de unos 95 millones de metros cúbicos al día (m³/día), unos 34.000 millones de metros cúbicos al año¹⁰⁰. En la figura 25 se muestra la tendencia creciente de la desalación en el periodo 2000-2020¹⁰¹



Figura 24. Primeras membranas de ósmosis inversa. a) Membrana de OI de acetato de celulosa, b) membrana densa compuesta con capa activa de poliamida⁹⁸

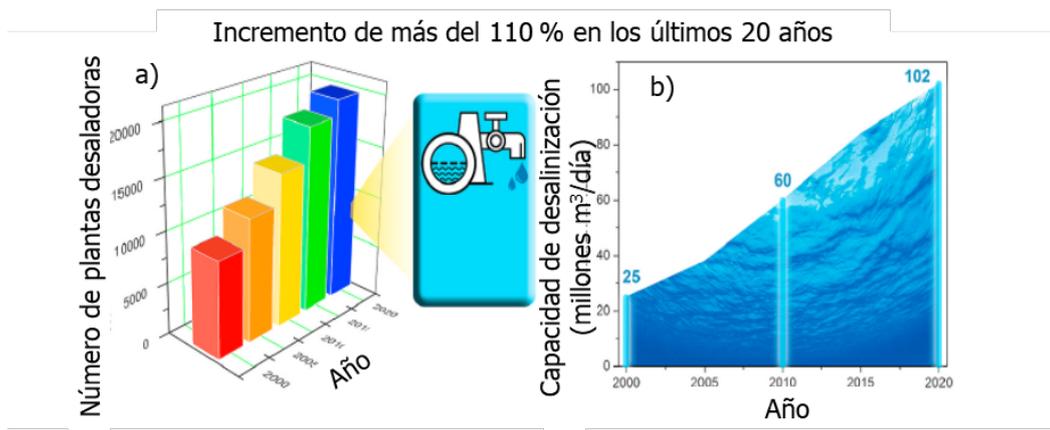


Figura 25. Crecimiento de la desalación de agua de mar y salobre en el periodo 2000-2020, a) número de plantas de desalación, b) capacidad de desalación⁹⁹

En cuanto a su localización destaca que el 70% de las plantas desaladoras se encuentra en países desarrollados mientras que solo el 0,1% se localiza en los 100 países menos desarrollados⁹⁹. Entre los primeros destacan EE UU con el 10% o España con el 5,7%

(más de la mitad de las desaladoras que hay en Europa). Pero la mayor concentración se encuentra en el golfo Pérsico: Arabia Saudí, Emiratos Árabes, Kuwait y Catar acaparan un tercio de las instalaciones Figura 26⁹⁷.

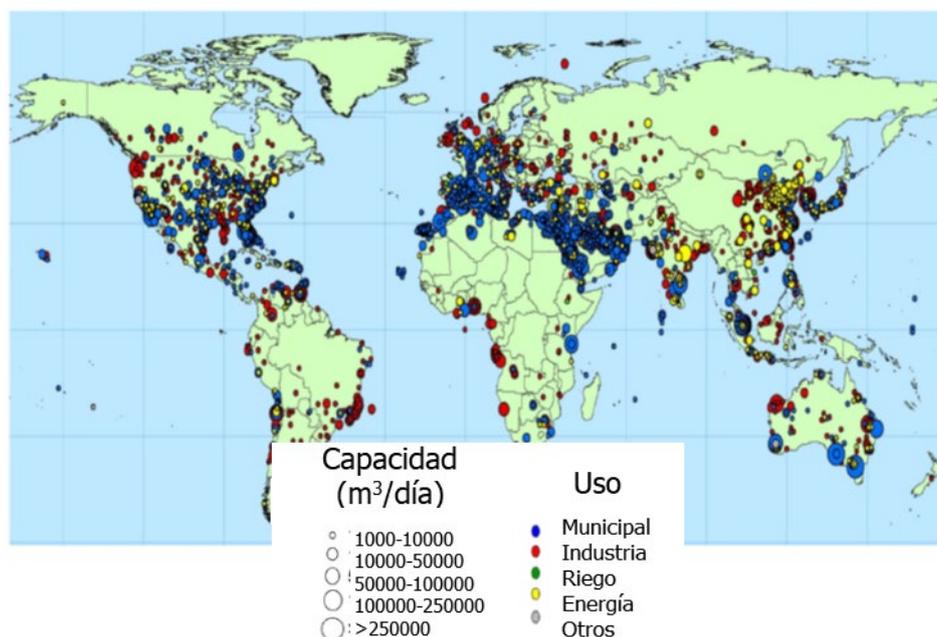


Figura 26. Distribución de plantas desaladoras de $> 1000 \text{ m}^3/\text{día}$ de capacidad.

En la figura 27 se muestra la capacidad instalada de las distintas tecnologías de desalación y en la tabla 5 se presentan características importantes en su funcionamiento^{102,104}. Se deduce de estos datos, que para lograr un metro cúbico de agua desalada las plantas térmicas necesitan 10 veces más energía que una planta desaladora por ósmosis inversa operando en España. Aunque en la relación de conversión también interviene el origen del agua (las aguas marinas tienen mayor concentración de sales que la salobres o de río) y no solo la tecnología, las plantas de Oriente Medio tienen relaciones de conversión que rara vez superan el 0.25, la mitad que su equivalente en Europa y hasta la décima parte de la de algunas de las plantas que depuran agua para uso industrial.

En la actualidad la ósmosis inversa es considerada la tecnología clave para realizar la desalación de forma eficiente desde el punto de vista energético y con menor coste que otras alternativas¹⁰⁴. Para el desarrollo de la tecnología ha sido y es fundamental el papel de las membranas compuestas de capa activa delgada (TFC), que posibilitan obtener elevado rendimiento en la permeación de agua de forma estable.

La estructura básica de una membrana TFC para ósmosis inversa de agua de mar consiste en tres capas, figura 28, una tela de poliéster que proporciona integridad estructural (aprox. $120 \mu\text{m}$), un soporte microporoso (aprox. $50 \mu\text{m}$) y una capa activa extremadamente delgada (100-300nm). El material más utilizado como soporte es la polisulfona debido a la resistencia química y a la compactación. El método más utilizado para fabricar la capa fina de poliamida consiste en una polimerización interfacial basada en la reacción de Schotten-Baumann; los monómeros de m-fenildiamina migran a la interfase agua-fase orgánica para entrecruzarse con el cloruro de mesitileno y formar la capa de poliamida, Figura 28.

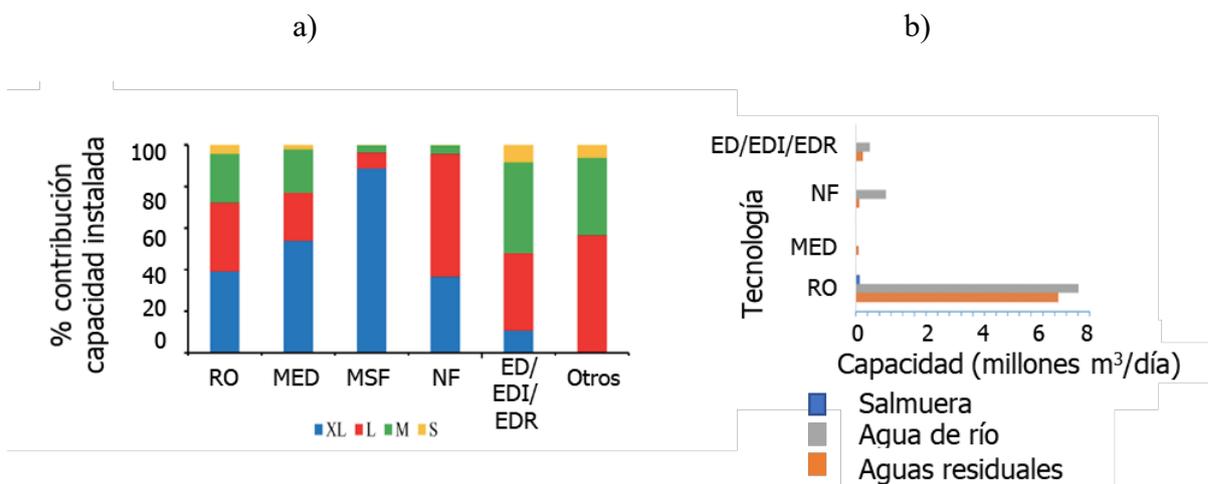


Figura 27. a) Contribución porcentual del tamaño de la planta a la capacidad instalada de cada tecnología incluyendo plantas térmicas b) Principales tecnologías de membranas utilizadas en desalación incluyendo fuentes convencionales como agua de mar y agua salobre y fuentes no convencionales¹⁰⁰

Tabla 5. Características de las plantas desaladoras¹⁰⁴

Propiedades	MSF	MED	SWRO	BWRO	ED
Tamaño de la planta, x 1000m ³ /día	50-70	5-15	Hasta 624	Hasta 98	2-145
% recuperación	30-45	30-45	35-50	50-90	50-90
Tolerancia de salinidad (ppm)	Sin restricciones	Sin restricciones	30.000-60.000	500-10.000	<5000
Temperatura de salmuera, °C	90-120	50-90	Igual a la de la entrada	Igual a la de la entrada	<45
Energía eléctrica (kW.h/m ³)	2,5-5	2-2,5	4-6 con EDR, 7-13 sin EDR	0,5-2,5	0,7-5,5
Energía térmica (MJ/m ³)	190-282	145-230	---	----	----
Energía total (kW.h/m ³)	18,3-28,5	14,2-21,6	4-6	1,5-2,5	2,64-5,5; 0,7-2,5 si TDS es bajo
Calidad del agua (ppm)	2-10	<10	300-500 en un solo paso	200-500	150-500

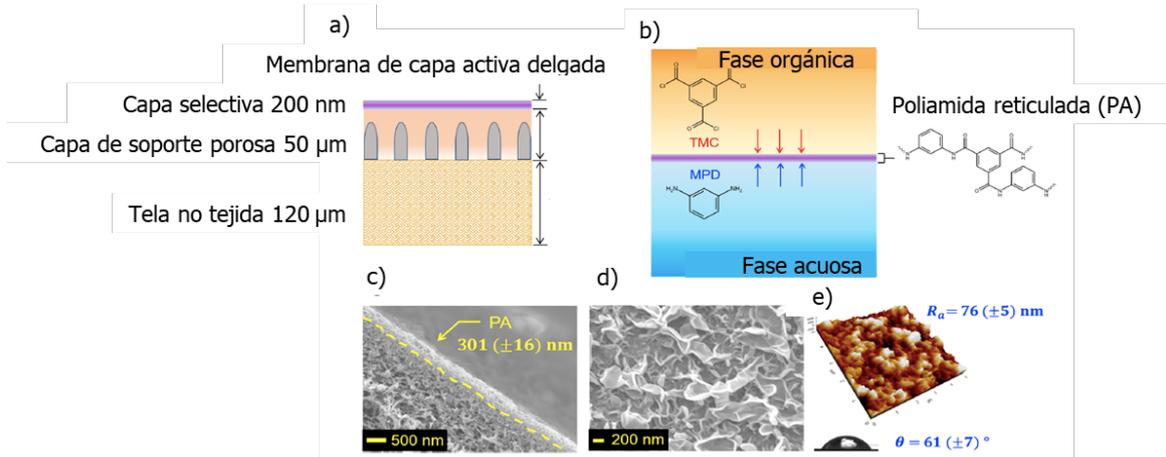


Figura 28. a) Estructura de una membrana compuesta TFC, b) polimerización interfacial en la obtención de poliamida, c) fotografía SEM transversal de la capa de poliamida, d y e) morfología de la superficie por SEM y por AFM, y ángulo de contacto

El transporte de agua y solutos a través de una membrana densa de poliamida se puede describir a partir del modelo de disolución-difusión. Lonsdale et al publicaron el primer trabajo en 1965 en el que se aplicó este modelo a la ósmosis inversa²³.

$$J_{agua} = A (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (30)$$

$$J_{soluto} = B \Delta C \quad (31)$$

siendo J_{agua} y J_{soluto} son el flujo de agua y de soluto, respectivamente, ΔP , $\Delta \Pi$ y ΔC son las diferencias de presión hidráulica, presión osmótica y concentración de soluto a través de la membrana respectivamente. El coeficiente de permeabilidad del agua A (también denominado permeanza) y el coeficiente de permeabilidad del soluto B están relacionados con las propiedades intrínsecas de la membrana,

$$A = \frac{D_w \cdot K_w \cdot V_w}{lRT} = \frac{P_m V_w}{lRT} \quad (32)$$

y

$$B = \frac{D_s \cdot K_s}{l} = \frac{P_s}{l} \quad (33)$$

Siendo D_w y D_s las difusividades del agua y soluto en la membrana; K_w y K_s las solubilidades de agua y soluto, V_w es el volumen molar del agua, R la constante de los gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T temperatura absoluta (K), l es el espesor de la capa activa de la membrana; en general este es un parámetro desconocido por lo que resulta conveniente trabajar con el cociente A/B que determina la denominada *permselectividad* (selectividad asociada a la permeabilidad) de una membrana,

$$\frac{A}{B} = \frac{P_m V_w}{P_s RT} \quad (34)$$

Por otra parte, el rechazo de sales de una membrana se define como,

$$R = \frac{C_b - C_p}{C_b} \quad (35)$$

Siendo C_b y C_p la concentración de sal en el agua alimentada y en el permeado respectivamente.

De forma similar al uso del diagrama de Robeson en separación de gases para llevar a cabo la comparación de la eficacia de distintas membranas para una separación objetivo, Yang et al¹⁰³ recogieron el comportamiento de distintas membranas utilizadas en desalación por ósmosis inversa, y con el elevado número de datos publicados hasta la fecha definieron el límite superior en la relación permselectividad-permeanza. En la figura 29 se representa la capacidad de separación dada por el cociente A/B definido en la ec. (34) de membranas comerciales para ósmosis inversa de agua de mar (SWRO), ósmosis inversa de aguas salobres (BWRO) y membranas de nanofiltración de poliamida en función de la permeanza del agua A; la línea continua corresponde al denominado “límite superior” en la relación selectividad-permeanza. El límite superior es la referencia para una aplicación dada a la que deben tender y superar las nuevas membranas y materiales. Se distinguen 3 zonas, con los límites de rechazo de sal del 99% y 90% para un flujo de agua de 20 Lm⁻²h⁻¹. La mayoría de las membranas SWRO presentan rechazos superiores al 99%, mientras que la mayoría de las membranas NF presentan rechazos inferiores al 90%. Sin embargo, mientras que las membranas NF y BWRO están próximas al límite superior definido en la gráfica, las membranas SWRO se encuentran alejadas de esta línea, lo que implica que existe un amplio margen de mejora en estas membranas.

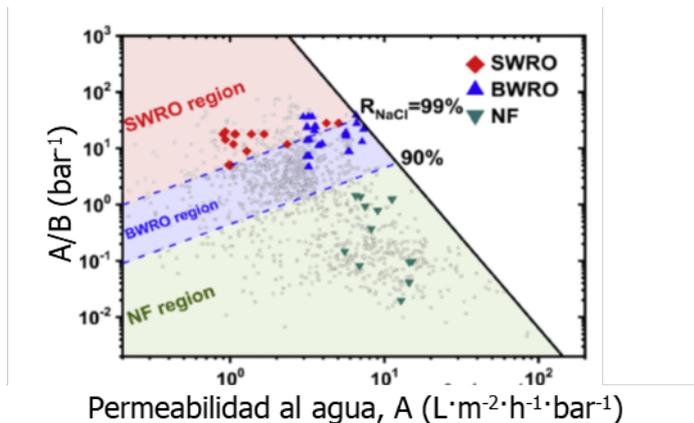


Figura 29. Selectividad en el rechazo de sales frente a la permeanza de membranas comerciales utilizadas en desalación. Los datos corresponden a un flujo de 20 L m⁻² h⁻¹

El desarrollo de nuevas membranas con mayor permselectividad se ha dirigido a actuar sobre los cuatro parámetros que tienen mayor incidencia en el rendimiento: 1) espesor, 2) rugosidad, 3) grado de entrecruzamiento y 4) carácter hidrofílico de la capa de poliamida. La concentración de monómero es fundamental, dado que determina la velocidad y extensión de la reacción de polimerización. En la figura 30 se representa gráficamente la situación favorable de los parámetros anteriores en la columna de la izquierda y la más desfavorable en la columna de la derecha.

En el campo de la desalación de agua de mar los avances e innovación han venido de la mano de las empresas que comercializan las membranas y la tecnología; en la tabla 6¹⁰⁰ se incluyen los fabricantes de membranas junto con los últimos productos del mercado y en la figura 31 se muestra la evolución de las membranas SWRO en términos de

permeabilidad del agua y rechazo de sales desde las primeras membranas sintetizadas por Loeb y Sourirajan hasta nuestros días.

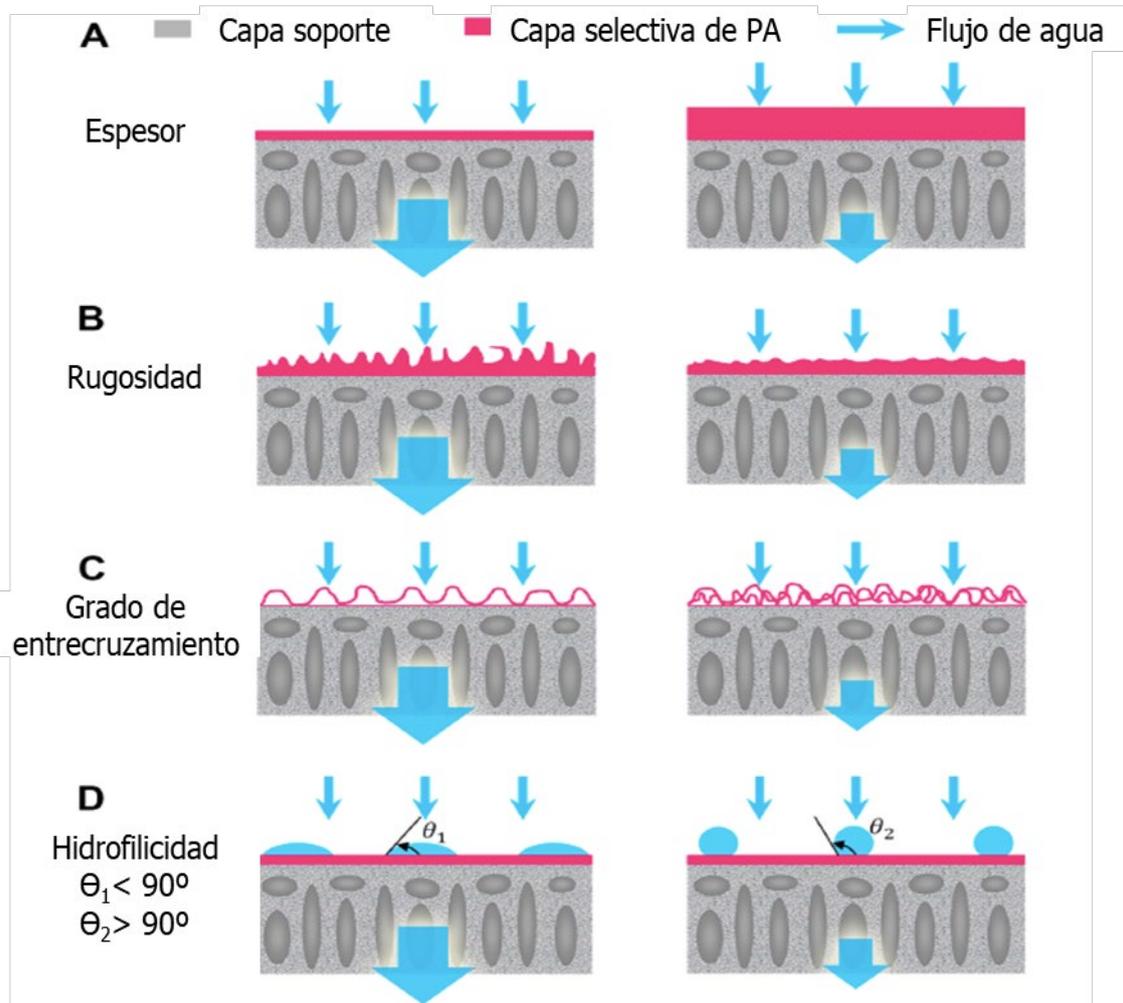


Figura 30. Parámetros de las capas activas de poliamida que influyen en la permselectividad de las membranas de ósmosis inversa a) espesor, b) rugosidad, c) grado de entrecruzamiento y d) hidrofiliicidad. La columna de la izquierda muestra los parámetros más favorables al flujo en la desalación de agua de mar con membranas de ósmosis inversa¹⁰¹

Tabla 6. Características de las membranas comerciales para ósmosis inversa de agua de mar. Membranas planas para enrollamiento en espiral con área eficaz de 33-41 m²

Empresa	Nombre comercial	Tipo	Permeabilidad de agua, (Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹)	Rechazo de sal	Rechazo de boro	Plantas ejemplo
Dupont Filmtec	SW30XHR	TFC	0,85	99,8	93	Perth, Australia Hadera, Israel
	SW30XHRLE		1,08	99,8	92	
	SW30XLE		1,28	99,8	92	
	SW30XFR		1,06	99,8	92	
	Seamaxx		2,2	99,7	89	
Hydranautics (Nitro Denko)	SWC3+	TFC	1,00	99,8	--	Valdelentisco (España), Carlsbad (California)
	SWC4-LD		0,93	99,8	93	
	SWC5-LD		1,29	99,8	91	
	SWC6-LD		1,77	99,8	91	
Toray Industries	TM820M	TFC	1,00	99,8	95	Tuaspring (Singapur), Mar Rojo (Arabia Saudí)
	TM820V		1,29	99,8	92	
	TM820K		0,83	99,9	96	
	TSW-LE		1,68	99,8	90	
KOCH	2822 SS	TFC	0,87	99,8	--	Kalealooa, Hawaii
	8040-SW		1,05	99,7	--	
GE Osmonics (Suez)	AD-365	TFC	0,94	99,8	93	Masdar (Emiratos Arabes Unidos)
	AD-440 LE		1,06	99,8	--	
	AE-440		1,28	99,8	90	
NanoH2O (LG Chemicals)	LG SW SR	TFN	0,85	99,9	93	Pembroke, Malta
	LG SW GR		1,06	99,9	93	
	LG SW R		1,26	99,9	93	
	LG SW ES		1,97	99,8	89	

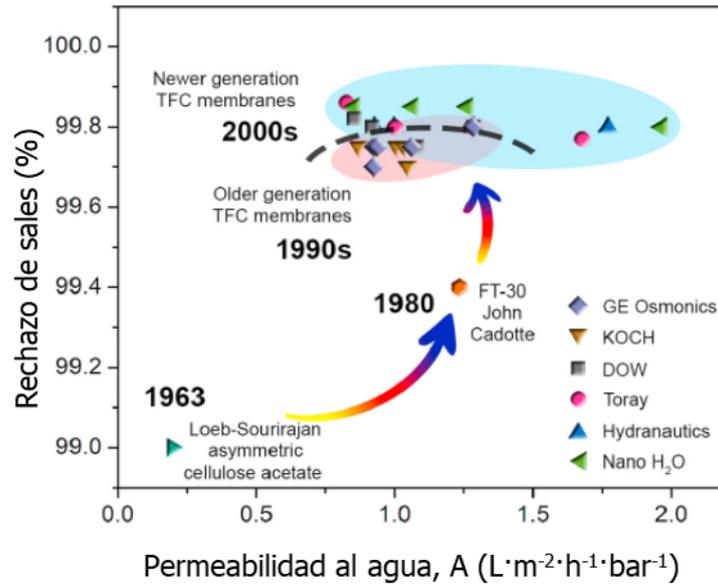


Figura 31. Evolución del desarrollo de las membranas de ósmosis inversa para la desalación de agua de mar en términos de rechazo de sales y permeabilidad del agua¹⁰¹

Adicionalmente a la revolución que ha supuesto la ósmosis inversa en el campo de la desalación, los avances y conocimiento generado han permitido su extensión a un gran número de sectores; a modo de ejemplo se pueden citar:

1) El tratamiento de agua de alimentación a calderas de vapor. En aquellas industrias en las que se utiliza vapor para impulsar turbinas, como fuente de calor se necesita agua libre de sólidos suspendidos y disueltos para alimentar el generador de vapor. Si se alimenta agua de baja calidad, el consumo energético es mayor, la calidad del vapor generado es peor y disminuye la producción global y calidad del producto. La incorporación de módulos de ósmosis inversa en el circuito de agua de alimentación, sustituyendo o como pretratamiento al intercambio iónico, ha demostrado reducir considerablemente los costes de operación y mantenimiento.



2) Para suministrar agua ultrapura en los sectores de microelectrónica y farmacia; estos sectores necesitan agua con calidad superior al agua de la red municipal; las especificaciones de los productos requieren que el agua esté libre de microorganismos y de materia orgánica y que el nivel de sólidos disueltos sea 10.000 veces inferior al contenido en el agua potable. Utilizando módulos de ósmosis inversa en la primera etapa del tratamiento se consigue reducir el contenido inicial de sales un 98%; esta agua requiere



posteriormente un tratamiento mediante intercambio iónico o desionización para alcanzar los requisitos del agua de calidad ultrapura.

Uno de los problemas cuando se trabaja con aguas naturales es el ensuciamiento de las membranas. En líneas generales el ensuciamiento de las membranas puede ser de 4 tipos: formación de precipitados, ensuciamiento por partículas y limos, origen biológico o bio-fouling y ensuciamiento debido a compuestos orgánicos.

La formación de precipitados es debida a la presencia de sales inorgánicas disueltas presentes en el agua de alimentación que al sobrepasar la solubilidad precipitan sobre la superficie de la membrana; en estas aguas las sales con mayor tendencia a la formación de precipitados son en orden, carbonato de calcio, sulfato de calcio, complejos de sílice, sulfato de bario, sulfato de estroncio, fluoruro de calcio. Los métodos utilizados, sobre todo en el control del carbonato de calcio, son acidificación del agua, utilización de resinas de intercambio iónico o adición de productos anti-incrustantes.

Cuando existen partículas de cualquier tipo (ej. limos) se pueden acumular en la superficie de la membrana ensuciándola. Los coloides de naturaleza orgánica, precipitados de hidróxido de hierro, algas, partículas finas están entre las fuentes frecuentes de este tipo de ensuciamiento (silt); una forma de predecir este tipo de ensuciamiento es caracterizando el índice silt, SDI (ASTM Standard D-4189-82, 1987)⁵ en el agua a tratar y en función del valor diseñando el esquema de pre-tratamiento más adecuado (ej. Coagulación-floculación).

El ensuciamiento de origen biológico es debido al crecimiento de poblaciones microbianas sobre la superficie de la membrana; la naturaleza de la membrana es un factor determinante en esta forma de ensuciamiento; así las membranas de acetato de celulosa proporcionan el nutriente ideal para las bacterias y pueden ser destruidas en semanas si no se controla el ataque. Las membranas compuestas de capa fina son más resistentes al ataque bacteriano. Una forma extendida de prevenir este ensuciamiento es mediante la aplicación de métodos de desinfección previo a la unidad de membranas. A modo de ejemplo se puede citar la cloración con eliminación del cloro residual (en general mediante metabisulfato de sodio) para impedir la oxidación de la membrana.

El ensuciamiento por compuestos orgánicos es debido a la presencia de aceites y grasas que se adhieren a la superficie de la membrana; en general requiere un pre-tratamiento mediante adsorción en carbón activo.

Además de los sistemas de pre-tratamiento diseñados en función del tipo de ensuciamiento previsible es necesario llevar a cabo un protocolo de limpieza y mantenimiento de las membranas. En el caso de la operación de ósmosis inversa un protocolo extendido consiste en circular a elevada velocidad permeado limpio, seguido de un tiempo en que la membrana se mantiene mojada, un segundo periodo de bombeo, lavado etc. Como agentes para la limpieza química (una o dos veces al año) se utilizan ácidos, bases, agentes quelantes, detergentes y surfactantes y productos antimicrobianos.

Considerando los impresionantes avances que se han producido en la desalación de agua mediante la tecnología de ósmosis inversa, en la actualidad aún es necesario hacer frente a cuatro retos que permitan la expansión de la tecnología para proveer el necesario volumen de agua de calidad a la creciente población, 1) Mejora en el binomio flujo-

selectividad (límite superior en la figura 29), 2) mejora del rechazo al boro, 3) control del ensuciamiento de la membrana y 4) resistencia al cloro; adicionalmente es importante hacer frente y buscar alternativas de gestión sostenible de las salmueras hipersalinas generadas en el proceso²⁰⁸.

Los esfuerzos de investigación en el desarrollo de nuevas membranas están ofreciendo materiales con permeabilidades al agua extraordinarias; dos de las alternativas que han despertado mayor interés son 1) la inclusión de nanomateriales, ej. Zeolitas, materiales derivados del carbono tales como óxido de grafeno, grafito y nanotubos de carbono y estructuras metal-orgánico (MOFs), en la capa de poliamida, figura 32. La incorporación de materiales de relleno, además de aumentar la permeabilidad y dar lugar a valores que sobrepasen el límite superior de las membranas comerciales, actúa de forma positiva sobre el rechazo al boro, resistencia al cloro y al ensuciamiento²¹⁰ y, 2) desarrollo de membranas biomiméticas, que se basan en la incorporación de canales biológicos para agua, ej. acuaporinas o nanocanales sintéticos con capas bilipídicas, o copolímeros anfífilicos, figura 33; la incorporación de acuaporinas se espera que consiga aumentar tanto el flujo de permeación del agua como la selectividad y rechazo de sales²⁰⁹.

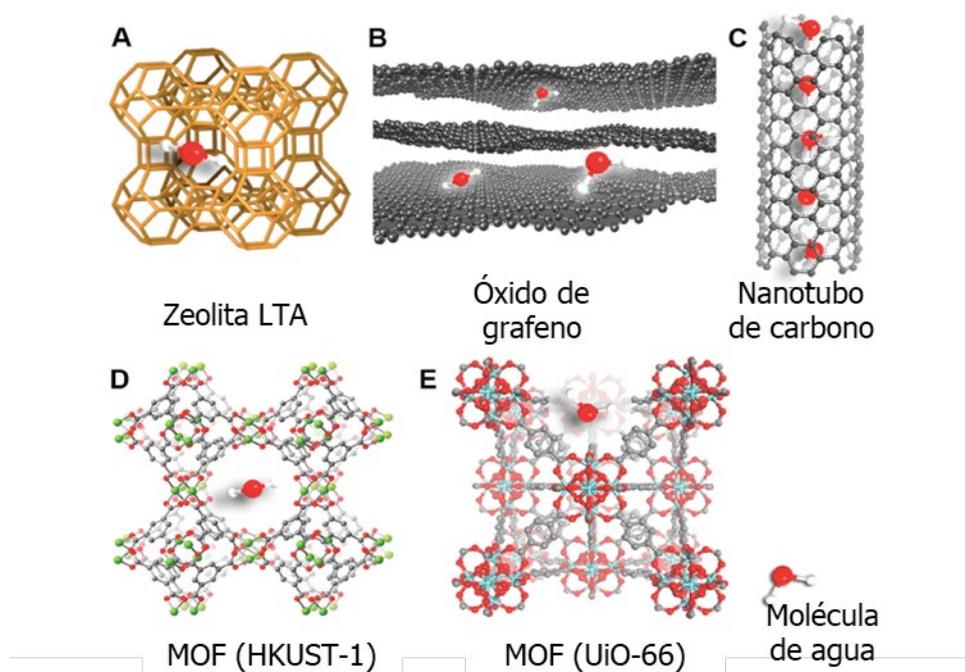


Figura 32. Materiales utilizados como relleno en las membranas de ósmosis inversa, a) zeolita LTA, b) nanocapas de óxido de grafeno, c) nanotubos de carbono, d y e) estructura metal-orgánico.

A corto plazo, la nueva generación de membranas, como las que incluyen nanotubos de carbono alineados verticalmente y membranas con capa de grafeno ofrecen altos rendimientos, en términos del binomio permeabilidad-rechazo de sales, pero implican elevado coste de producción y baja viabilidad comercial; por su parte las membranas compuestas de capa fina TFC ofrecen las características opuestas. Las membranas biomiméticas se enfrentan a dificultades en su fabricación y aumento de escala. Por ello las membranas de TFC modificadas incorporando aditivos o modificando la superficie se

espera que tengan un comportamiento intermedio y constituyen la mejor alternativa a corto plazo^{101,103}.

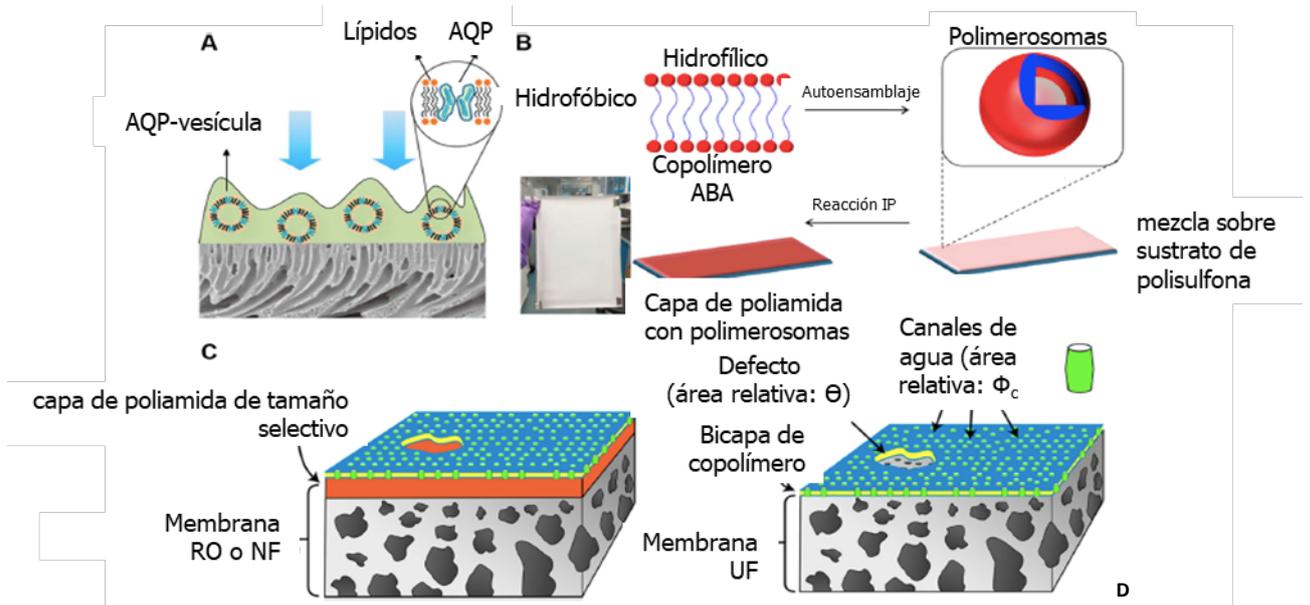


Figura 33. a) Incorporación de acuoporinas en la capa activa, b) proceso de fabricación de la membrana de OI con polimerosomas, c) capa biomimética formada sobre la capa activa, d) capa biomimética sobre el soporte de UF

Otro aspecto de interés, especialmente en el campo de la desalación, es el diseño de procesos híbridos combinando las características ventajosas de la OD y OI. En la figura 34 se muestra un proceso para la desalación de agua de mar; por una parte se rebaja la salinidad del agua de mar con agua tratada en el primer módulo de OD, permitiendo trabajar a menor presión externa en la OI, y se reduce el residuo final en el segundo módulo de OD

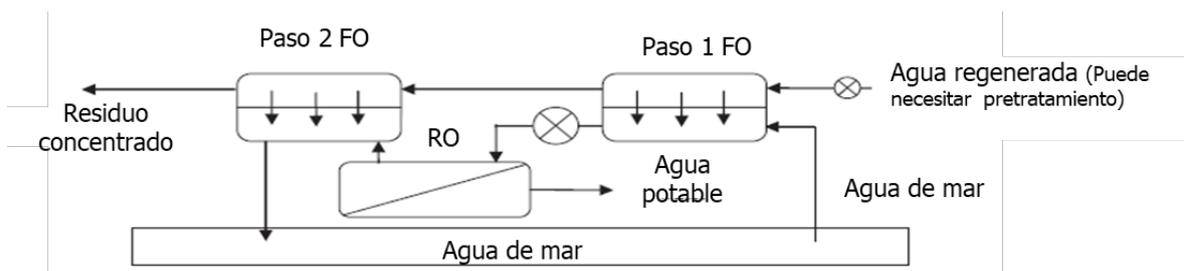


Figura 34. Proceso híbrido combinando las tecnologías de ósmosis directa y ósmosis inversa en desalación de agua de mar

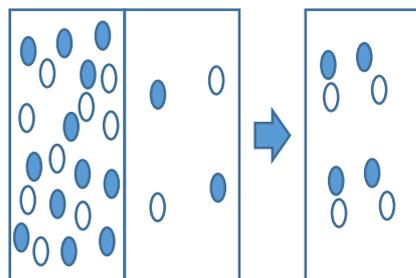
A pesar de que la OD se ha considerado en diversos estudios como alternativa a la OI, bien utilizando la tecnología de forma individual o en procesos híbridos, en trabajos recientes se ha puesto de manifiesto que el análisis del consumo energético no justifica la sustitución, en la aplicación a la desalación de agua de mar, teniendo en cuenta los avances producidos en las membranas y tecnología de OI⁹⁶. Entre las ventajas de la OD en su comparación con la OI destaca la menor propensión y mayor reversibilidad del ensuciamiento, lo que junto con las características de la tecnología presenta como

principal nicho de aplicación el tratamiento de agua de elevada salinidad o con gran tendencia y potencial de ensuciamiento o aguas que contengan contaminantes específicos tales como boro; estas aplicaciones se presentan especialmente atractivas utilizando disoluciones osmóticas fácilmente recuperables mediante métodos térmicos, de manera que se minimice el consumo energético de esta etapa.

Ósmosis retardada

La situación actual en la que es necesario hacer frente a la crisis energética y a las crecientes emisiones de gases de efecto invernadero es el principal motor de desarrollo de nuevas fuentes sostenibles de energía renovable¹⁰⁵. Al conjunto de las fuentes de energía renovable con mayor nivel de desarrollo, fotovoltaica, eólica, biomasa, geotérmica e hidroeléctrica, se puede añadir la energía de gradiente salino; esta energía se libera en el proceso de mezcla de dos corrientes de agua de diferente salinidad, agua dulce y agua salada, y puede recuperarse utilizando la tecnología de membranas. La máxima energía que es posible extraer de forma teórica oscila entre 0,75kWh/m³ a 14,1 kWh/m³ de la corriente de baja salinidad¹⁰⁶; así mismo se ha estimado la cantidad global de energía que se puede obtener en los estuarios (desembocadura de agua dulce en agua salada) en 2000 TWh/año frente a los 10000 TWh/año que se pueden producir con todas las fuentes de energía renovable¹⁰⁷

La ósmosis retardada y la electrodiálisis inversa, son las tecnologías de membrana que han recibido mayor atención en la recuperación de esta energía y en menor medida existen estudios que evalúan el potencial de la desionización capacitiva.



$$\Delta G_{mix} = G_b - (G_c + G_d)$$

Corriente concentrada corriente diluida corriente salobre

Figura 35. Membranas semipermeables y gradiente salino

La ósmosis retardada, PRO, por sus siglas en inglés, recupera la energía de gradiente salino utilizando membranas semipermeables que permiten el paso de agua desde una corriente de baja salinidad (ej. río, agua salobre o efluente de una EDAR) hacia una corriente de agua con mayor concentración de sales (ej. agua de mar). La figura 36 esquematiza la relación entre el flujo de agua a través de membranas semipermeables, el gradiente de presión externa aplicado y el gradiente de presión osmótica originado por la diferencia en la concentración en sales de las dos disoluciones situadas a ambos lados de la membrana, ubicando las zonas de operación de la ósmosis directa, ósmosis retardada y ósmosis inversa.

En la PRO el flujo de agua viene dado por,

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta p) \tag{36}$$

y el trabajo originado por este flujo como,

$$W = J_w \Delta P = A(\Delta\pi - \Delta p) \Delta P \quad (37)$$

ecuación de la que derivando se puede obtener el máximo trabajo posible y el ΔP que es necesario aplicar para obtener el máximo trabajo,

$$W_{max} = A \frac{\Delta\pi^2}{4} \quad (38)$$

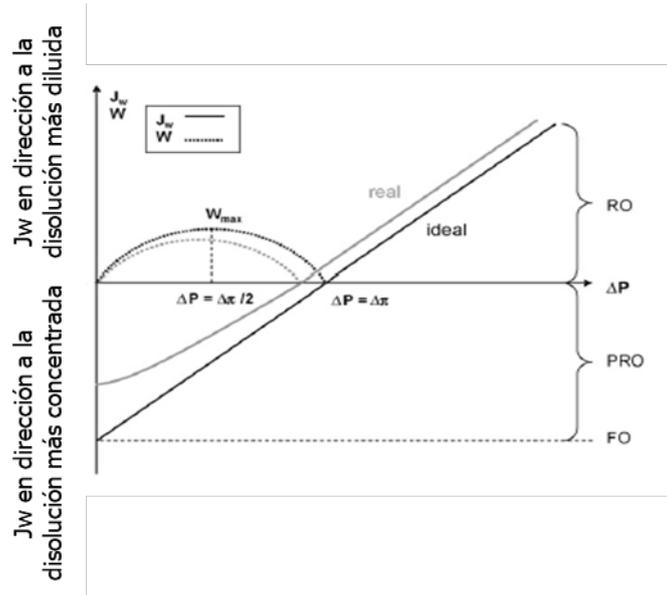


Figura 36. Flujo de agua proporcionado por membranas semipermeables en función de la relación entre $\Delta\pi$ y Δp

Durante el funcionamiento de la PRO los iones son retenidos por la capa activa de la membrana. La corriente presurizada se divide en 2 partes, una que mueve una turbina acoplada a un generador de energía y la segunda que se lleva al intercambiador de presión. En este equipo se transfiere presión del agua que sale del proceso a la corriente entrante de agua salada. La corriente de agua dulce retorna a la fuente¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

El concepto de recuperación de la energía de gradiente salino utilizando membranas semipermeables fue inicialmente publicado en 1954 por Pattle¹⁰⁸ y los primeros resultados utilizando membranas de ósmosis inversa fueron publicados por Loeb et al en 1976¹⁰⁹. En la década de 1980 aumentó considerablemente la investigación en torno a la PRO; la empresa Statkraft y la fundación para la investigación científica e industrial del instituto de Tecnología de Noruega acometieron la construcción y desarrollo del primer piloto PRO que dio como resultado la generación de $1\text{W}/\text{m}^2$ utilizando membranas comerciales asimétricas de acetato de celulosa, valor demasiado bajo comparado con el objetivo de $5\text{W}/\text{m}^2$. Los retos a los que debe hacer frente la tecnología para su extensión a gran escala son por una parte el desarrollo de membranas con precios competitivos que tengan pequeña influencia de la polarización interna de la concentración y del ensuciamiento.

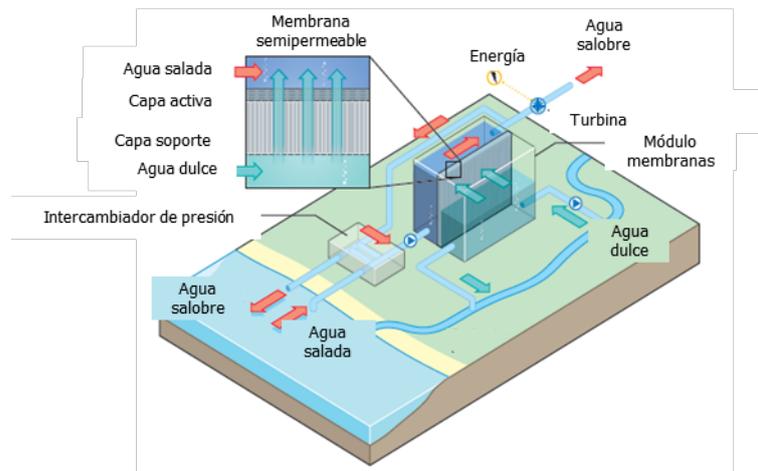


Figura 37. Esquema de una planta PRO para la recuperación de la energía de gradiente salino

MEMBRANAS SEMIPERMEABLES BAJO GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN

Hemodiálisis

El fallo renal crónico o agudo, que puede desencadenar la muerte de la persona si no es tratado adecuadamente, es una enfermedad tan antigua como la humanidad. En la Antigua Roma y posteriormente en la Edad Media, los tratamientos de uremia incluían baños calientes, terapias de sudoración, flebotomía y enemas. En la actualidad el tratamiento conocido como hemodiálisis o riñón artificial se basa en la aplicación de la tecnología de diálisis.

La diálisis es un proceso por el que moléculas de pequeño tamaño difunden a través de una membrana gracias a un gradiente o diferencia de concentración entre ambos lados de dicha membrana. La difusión de las moléculas de mayor tamaño está restringida cinéticamente, favoreciendo así la separación.

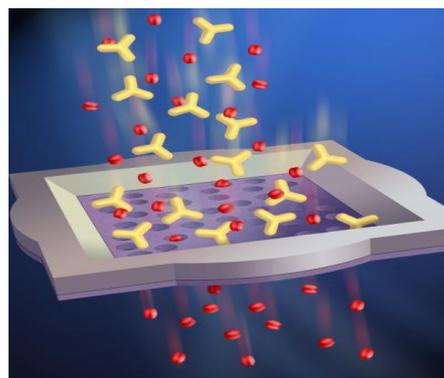


Figura 38. Esquema de la difusión por diálisis

La primera referencia científica a este procedimiento se remonta al siglo XIX de la mano del científico escocés Thomas Graham, conocido como “El padre de la diálisis”. Partiendo de los resultados obtenidos en el laboratorio a través de membranas semipermeables, Graham apuntó a los usos potenciales de la diálisis en medicina. Los

primeros tratamientos de diálisis en humanos fueron realizados por Georg Haas en la universidad de Giessen en 1924. El equipo de Haas utilizaba membranas de colodión (material a base de nitrato de celulosa), que se sintetizaban en gran variedad de modelos y tamaños; utilizaron “hirudina” como anticoagulante, que en muchas ocasiones provocaba alergias y otros problemas asociados a la falta de purificación, y posteriormente fue sustituido por heparina, anticoagulante universal en mamíferos.

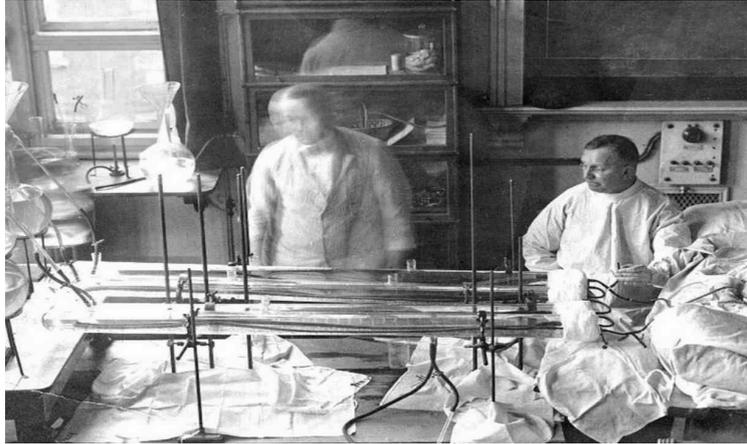


Figura 39. Equipo de hemodiálisis utilizado por el equipo del Dr. Georg Haas en la universidad de Giessen

En 1945, Willem Kolff (Holanda) consiguió por fin el tratamiento revolucionario utilizando un tambor rotatorio, conteniendo membranas tubulares de celofán, material derivado de la celulosa. Durante el tratamiento los tubos llenos con la sangre se enrollaban alrededor de un tambor de madera que giraba sumergiéndose en una disolución de electrolito a la que se denominaba dializado; durante el contacto las toxinas urémicas difundían hacia el dializado. Se consiguió el funcionamiento normal del riñón.



Figura 40. Tambor rotatorio a cuyo alrededor se enrollaban las membranas para el tratamiento de la hemodiálisis

En la aplicación del riñón artificial, además de filtrar las toxinas urémicas, es necesario eliminar el exceso de agua. En 1947 Swede Nils Alwall, publicó una modificación de dializador que mejoraba el rendimiento de ambos fenómenos, diálisis y ultrafiltración,

respecto del riñón de Kolff; este resultado se conseguía porque al colocar las membranas de celofán entre 2 rejillas metálicas se permitía que soportaran presiones mayores. Las membranas eran selladas en un cilindro permitiendo de esta manera trabajar a diferente presión a ambos lados de la membrana.

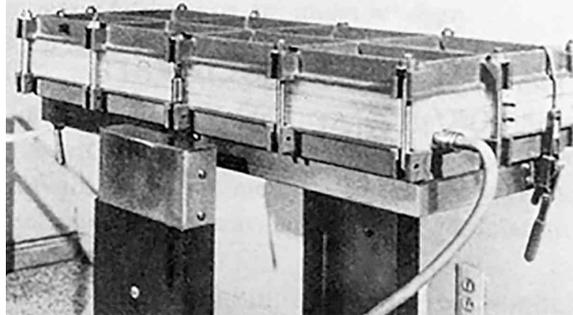
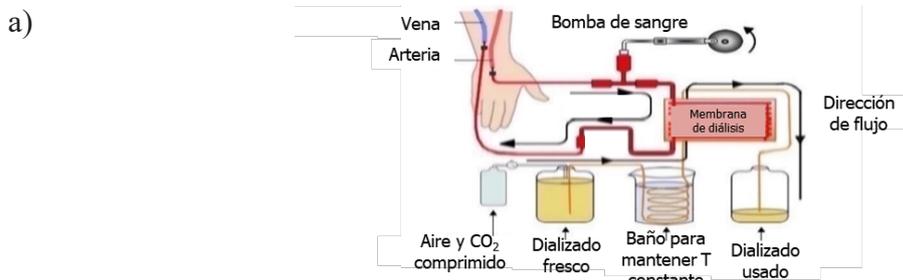


Figura 41. Dializador de placas paralelas

Otro de los avances revolucionarios consistió en la construcción en 1964 del primer dializador de fibras huecas, que en los años siguientes dio lugar a la fabricación de dializadores desechables a un precio que posibilitó el tratamiento de mayor número de pacientes, Figura 42. En la actualidad las membranas son de polisulfona sintética, material que presenta características de permeabilidad excepcionalmente buenas, así como tolerancia por parte de los pacientes. Las máquinas actuales son capaces de controlar el estado de los pacientes y detectar prematuramente posibles situaciones críticas para su tratamiento. En la tabla 7 se presenta una recopilación de las características de las membranas utilizadas en hemodiálisis¹¹¹.



b)



Figura 42. a) Esquema del tratamiento de hemodiálisis con módulos de membrana, b) módulo de fibras huecas utilizado en el tratamiento de hemodiálisis (fotografía tomada de www.alibababa.com)

Los retos actuales deben hacer frente al elevado número de pacientes que requieren tratamiento, a las complicaciones derivadas de un tratamiento que se sucede a lo largo de varios años y al elevado número de pacientes en regiones con problemas demográficos y de asistencia médica. Los esfuerzos en la investigación y desarrollo de nuevos materiales son continuos; entre los trabajos más recientes se puede mencionar la fabricación de membranas heparinizadas para facilitar su aplicación, evitando el sangrado de algunos pacientes cuando se utiliza heparina natural, para mejorar la hemocompatibilidad de los biomateriales. Algunos estudios recientes muestran prometedores resultados; así Yu et al¹¹⁰ sintetizaron una membrana basada en poliacrilonitrilo, PAN, recubierto con un hidrogel de heparina-polivinilalcohol consiguiendo flujos de agua de 371,8 L/m².h y eliminación de urea de 86 mL/min, 60 mL/min de lisozima y 5,5 mL/min de suero de albumina, Figura 43. En esta línea, Wang et al¹¹¹ han sintetizado un nuevo tipo de membranas de polietersulfona en las que se puede modificar la permeabilidad y que muestran excelente hemocompatibilidad gracias a la incorporación de un polímero mimetizando la heparina, Figura 44.

Tabla 7. Características de las membranas utilizadas en la purificación de la sangre¹¹¹⁻¹²³

Membrana	Tipo	Flujo de agua, Lm ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Rechazo BSA	Eliminación de toxinas		
				Urea	Creatinina	Lisozima
M30	Plana	257,9	94,9	2,6	2,6	2,0
PES compuesta	Fibra hueca	326,2	95,1			
PES/PVP-b-P(AE-g-PES/PMMA)-b-PVP	Plana	101,1	94,2			
PVP-b-PMMA-b-PVP	Fibra hueca	70,6				
PES/P(AA-VP)NSs	Plana	81,0	74,4			
PES/P(AA-VP)/P(AM-PMPS)	Plana	21,6	88,2			
PES/PVP	Plana	37,0	94,0			
PES/F-MWCNT/PVP90	Plana	24,1	90,0			
PAN TFNC/Heparin@PVA	Plana	371,8	96,0	2,9		2,0
pLA/hirudin	Plana	236,7		1,2	1,1	0,5
pLA/PHEMA	Plana	236,7		2,4	2,4	1,7
pLAP(VP-VTES-GMA)/heparin	Plana	153,0		1,3	1,2	0,6
pLA/PDA-PSBMA	Plana	184,0	88,0	2,3	2,0	



Figura 43. Proceso de fabricación de las membranas de hemodiálisis con recubrimiento de un hidrogel heparina –PVA sobre PAN



Figura 44. Proceso de separación de fase inducido por NaOH en la síntesis de membranas mimetizando la heparina

Suministro controlado de medicamentos

El suministro controlado de medicamentos puede realizarse utilizando las membranas adecuadas, figura 45. El medicamento se encuentra contenido en un reservorio rodeado por una membrana, de manera que la liberación del medicamento se produce a velocidad constante siempre que su concentración en el reservorio se mantenga constante, para lo que es necesario utilizar medicamento sólido inmerso en una disolución saturada. Entre las aplicaciones más extendidas destacan el suministro de nitroglicerina a través de la piel (para la angina de pecho), nicotina (para dejar de fumar) y estradiol (terapia de sustitución hormonal)⁵.

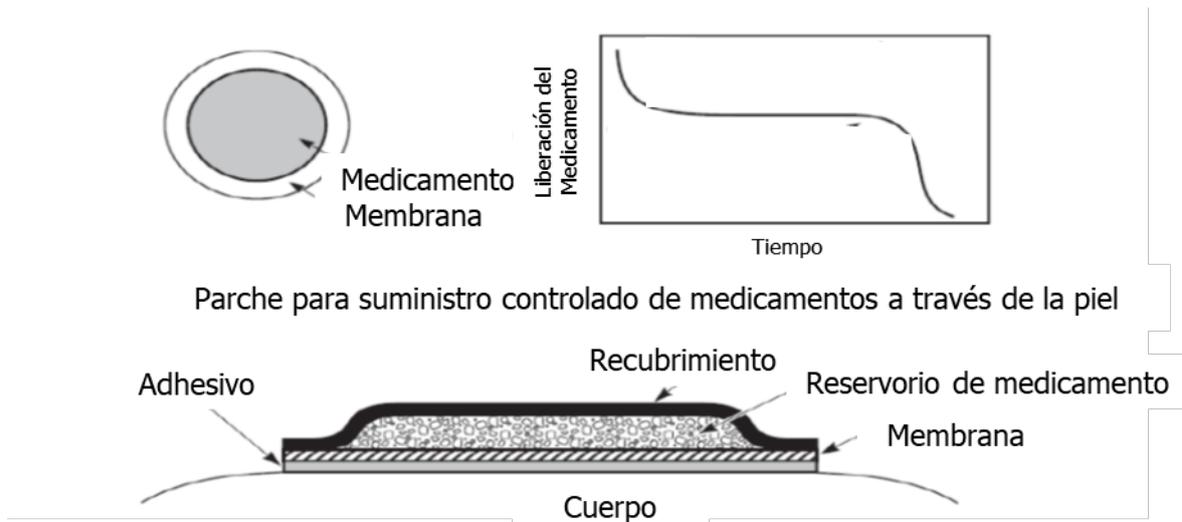


Figura 45. Parche para suministro controlado de medicamentos a través de la piel; se utiliza en el suministro de nitroglicerina, estradiol, nicotina y escopolamina

MEMBRANAS MICROPOROSAS

Uno de los parámetros más importantes para caracterizar las membranas microporosas es el diámetro de poro; en la figura 46 se recogen las tecnologías de filtración con membranas en función del tamaño de poro de las membranas en orden decreciente del mismo. En el caso de la ósmosis inversa (en ocasiones denominada hiperfiltración) las membranas son tan densas que no existen poros y el transporte tiene lugar a través de las zonas de volumen libre en la membrana, describiéndose mediante el mecanismo de disolución-difusión detallado anteriormente. En la figura se incluyen solutos que en función de su tamaño se pueden retener por los distintos tipos de membrana.

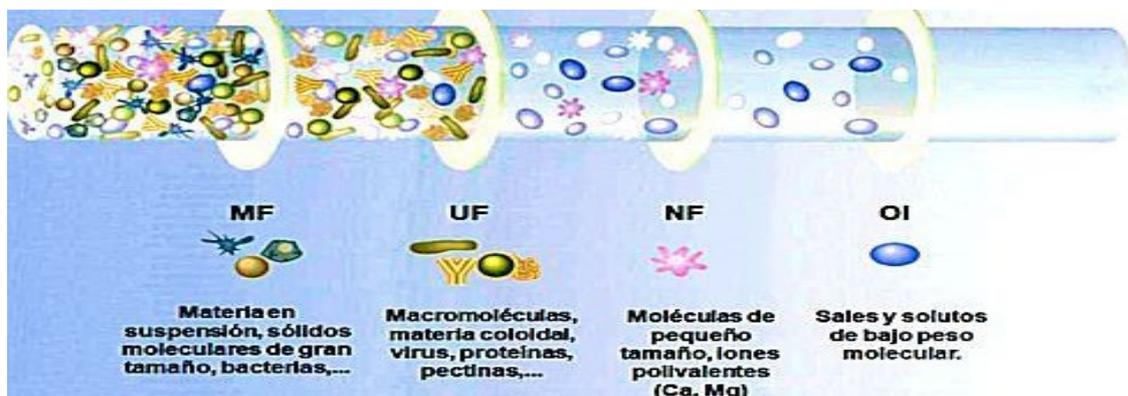


Figura 46. Clasificación de las tecnologías de filtración con membranas en función del tamaño de poro

En el caso de las membranas microporosas los mecanismos por los que se separan las moléculas de la fase de alimentación pueden ser diferentes, desde exclusión por tamaño (membrana de Loeb y Sourirajan), adsorción (ej. Membranas de acetato de celulosa/nitrato de celulosa) o combinación de ambos mecanismos.

El flujo convectivo del compuesto *i* a través del poro de la membrana, viene dado como,

$$J_i = -L_i \vartheta_i \frac{dp}{dx} \quad (39)$$

Ecuación que al integrarla en el espesor de la membrana da lugar a la ley de Darcy,

$$J_i = \frac{K' c_i (p_0 - p_l)}{l} \quad (40)$$

Siendo K' el coeficiente de la ley de Darcy, igual a $L_i \vartheta_i$ y l es el espesor de la membrana.

El fenómeno de polarización de la concentración, característico de las separaciones con membranas, y referido a los gradientes de concentración de soluto en la capa límite fluida próxima a la interfase con la membrana aparece en este grupo de separaciones mediante flujo convectivo. Los efectos pueden ser especialmente negativos en la operación de ultrafiltración de disoluciones complejas. Durante la operación de ultrafiltración con elevados flujos de agua, que pueden ser mayores de 500 L/m².h se puede formar una capa de gel; inicialmente da lugar a la disminución del flujo de agua cuando se trabaja a presión constante, y con el tiempo puede adherirse a la membrana provocando su ensuciamiento o incluso deterioro¹²⁴. En general se realizan contralavados con agua limpia, que en ocasiones se acompañan haciendo pasar aire para desprender la capa de gel. Otra mejora aplicada consiste en trabajar a flujo constante con variación y control de la presión.

A pesar de que en la actualidad las aplicaciones industriales de separación de gases se llevan a cabo utilizando membranas densas, también se han utilizado algunas membranas microporosas desde los experimentos iniciales de Graham en la década 1850-60; en estos casos, si los poros de la membrana microporosa tienen un tamaño de 0,1 μm o mayor, la permeación del gas tiene lugar por convección de acuerdo a la ley de Poiseuille. Sin embargo, cuando el radio del poro disminuye, siendo incluso menor que el recorrido medio del gas, en este caso las moléculas del gas que difunde pueden aumentar el número de choques con las paredes del poro de la membrana respecto al resto de moléculas, dando lugar a velocidades de transporte diferentes y facilitando la separación; este transporte se conoce como difusión Knudsen. El mecanismo de difusión Knudsen se ha utilizado para separar isótopos de gases de difícil separación, como por ejemplo tritio de hidrógeno, C¹²H₄ de C¹⁴H₄ y sobre todo U²³⁵F₆ de U²³⁸F₆.

Polímeros con microporosidad intrínseca, PIMs

La mayor parte de las membranas microporosas utilizadas en separación de gases son cerámicas, zeolitas y membranas con matriz de carbono; sin embargo en las últimas décadas se han desarrollado polímeros que presentan microporos a través de los que se realiza el transporte de los solutos; el primer material fue el 1-trimetil silil-1-propino; la estructura del polímero es muy rígida, la temperatura de transición vítrea es muy alta y el volumen libre es excepcionalmente alto, hasta 0,34 (34%), características que facilitan que la permeabilidad de los gases sea igualmente excepcional. En la figura 47 se muestra la estructura de 3 PIMs con elevado volumen libre y en la tabla 8 se muestra la comparación de las características de 2 PIM con las de la polisulfona,

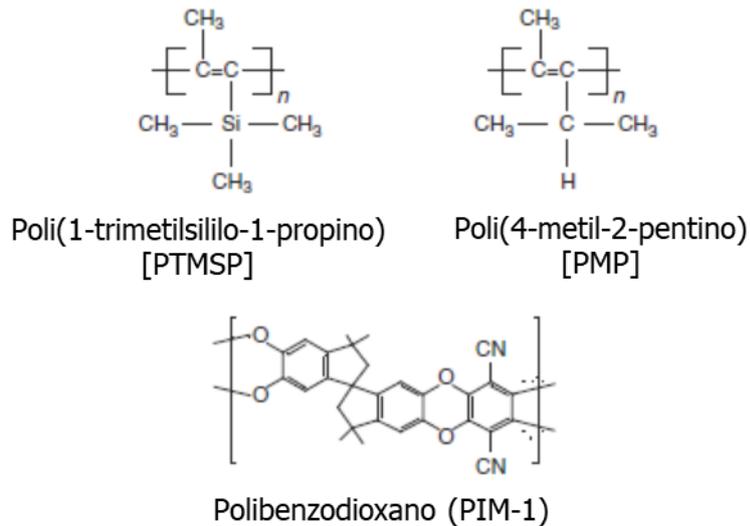


Figura 47. Estructura de 3 polímeros con volumen libre excepcionalmente alto

Tabla 8. Propiedades de 2 polímeros con porosidad intrínseca y de la polisulfona (polímero vítreo con elevado volumen libre)

Polímero	% volumen libre	Superficie BET, m ² /g	Permeabilidad de N ₂ , barrer	Selectividad O ₂ /N ₂
PTMSP	29	550	6300	1,5
PIM-1	25	830	340	3,8
Polisulfona	18	<1	0,25	5,6

Destilación con membranas (MED).

La MED es una separación térmica a través del equilibrio L-V utilizando una membrana microporosa hidrófoba¹²⁵. En la superficie de los poros de la membrana se establece la interfase L-V favoreciendo la evaporación del agua, Figura 48a. Las principales diferencias con PV estriban en que en esta última el equilibrio L-V se produce en la interfase de la membrana con la fase permeado; el tipo de membranas es asimismo diferente, mientras que en MED se utilizan membranas hidrófobas microporosas en PV se utilizan membranas densas en las que se solubiliza preferencialmente el compuesto que se desea separar. En MED el cálculo del flujo de agua requiere la solución de los balances de materia y calor. La fuerza impulsora, consistente en la diferencia de presión de vapor a ambos lados de la membrana es debida a las condiciones empleadas en el lado del permeado. Ello da lugar a 4 configuraciones, 1) MED por contacto directo con refrigeración con agua en el permeado, 2) MED a vacío en el lado del permeado, 3) MED con espacio lleno de aire, contiene una placa fría para el aire estancado en el lado del permeado y, 4) MED con gas de arrastre, utilizando un gas inerte en el permeado, Figura 48 b). Los fundamentos de la MED datan de la década de 1960 y sus aplicaciones comenzaron a extenderse en la década de 1980 con el desarrollo de membranas Gore-Tex y módulos más adecuados para esta tecnología. En comparación con otras tecnologías de membrana, la membrana en MED no actúa como una capa selectiva sino más bien como

una barrera de separación que únicamente permite el paso de vapor de agua y otros compuestos volátiles a su través. Las características necesarias para una larga duración son elevada hidrofobicidad (al menos en una de las caras de la membrana), tamaño de poro adecuado y distribución estrecha de tamaños de poro, elevada porosidad, estabilidad térmica, baja conductividad térmica del material y pequeño espesor. Lo ideal son membranas que permitan trabajar con flujos altos, elevados rechazos de sal (>99,99%) y gran resistencia al mojado.

La MED inicialmente se aplicó a la desalación, figura 27, y tratamiento de agua; sin embargo la tecnología operando de forma aislada requiere elevado consumo de energía térmica y no resulta competitiva frente a otras tecnologías más desarrolladas tales como la ósmosis inversa; en el lado de sus ventajas está la capacidad de concentrar la disolución hasta la saturación, la compactación y la flexibilidad, características que se han aprovechado en el diseño de procesos híbridos en combinación con otras tecnologías¹²⁶.

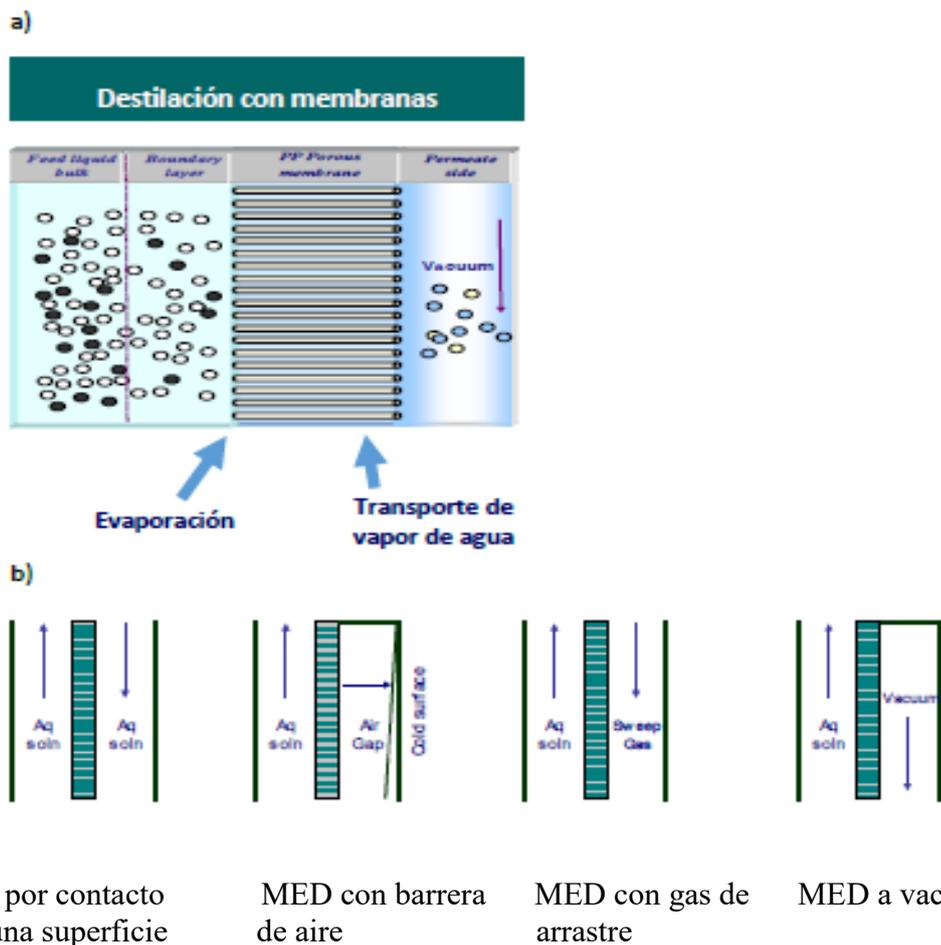


Figura 48. a) Destilación con membrana microporosa, b) Configuraciones de la MED

El potencial de la MED y del diseño de procesos híbridos incluyendo la tecnología se ha extendido a la recuperación de recursos y energía, así, i) recuperación de compuestos de valor de corrientes residuales. En combinación con la cristalización permite tratar salmueras y obtener cristales de sal; en la actualidad partiendo de los buenos resultados obtenidos en la recuperación de sales de los elementos mayoritarios tales como sodio, calcio y magnesio alcanzada por la MED individual se investiga la recuperación de otros

elementos de mayor valor tales como litio y rubidio combinando MED con cristalización¹²⁷⁻¹³⁰; ii) recuperación de nutrientes. En combinación con un reactor biológico el tratamiento permite llevar a cabo la remediación de aguas residuales obteniendo agua de elevada calidad para su reutilización, a la vez que se pueden recuperar nutrientes tales como fósforo y amoníaco y obtener biogás. Entre los efectos adversos que es necesario mejorar en esta aplicación se debe mencionar el ensuciamiento y mojado de las membranas, para lo que la combinación MED-OD puede resultar una alternativa de interés al minimizar el mojado con un sistema de purificación de doble barrera¹³¹. Otra aplicación potencial de esta última combinación es la recuperación de estruvita a partir de orina¹³²; iii) recuperación de energía. La combinación de MED con ósmosis retardada (PRO) o con electrodiálisis inversa (RED) presenta potencial interés en la recuperación de energía¹³³⁻¹³⁷; iv) separación-recuperación de compuestos volátiles tales como aromas¹⁴⁰ o de compuestos orgánicos volátiles en aguas residuales, campo en el que destacan las contribuciones de *Ortiz-Uribe et al*^{138,139,141}

MEMBRANAS CON CARGA ELÉCTRICA

Membranas de intercambio iónico: Efecto Donnan o Exclusión Donnan

Cuando en la síntesis de la membrana polimérica se incorporan cargas fijas, la membrana permite el paso selectivo de los iones con carga opuesta (contra-iones) e impide el paso de los iones del mismo signo (co-iones); el mecanismo de permeación selectiva fue originalmente desarrollado por Donnan y por ello se le conoce como efecto Donnan o exclusión Donnan^{142,143}. Este mecanismo es la base que describe el funcionamiento de tecnologías de membrana con elevada madurez comercial tal como la electrodiálisis, la diálisis por difusión y la electrolisis. Los avances en el conocimiento y desarrollo de este tipo de membranas han extendido su uso a nuevos dispositivos tales como las baterías de flujo y a otras tecnologías emergentes como la desionización capacitiva, la electrodiálisis inversa, las celdas de combustible microbianas, los biorreactores con membranas de intercambio iónico e incluso membranas de ósmosis inversa con mayor tolerancia al cloro para la desalación de agua de mar. Las membranas de intercambio iónico en función de la carga y de la distribución de los grupos iónicos fijos pueden ser membranas monopolares: catiónicas y aniónicas, anfóteras, bipolares y membranas mosaico, figura 49.

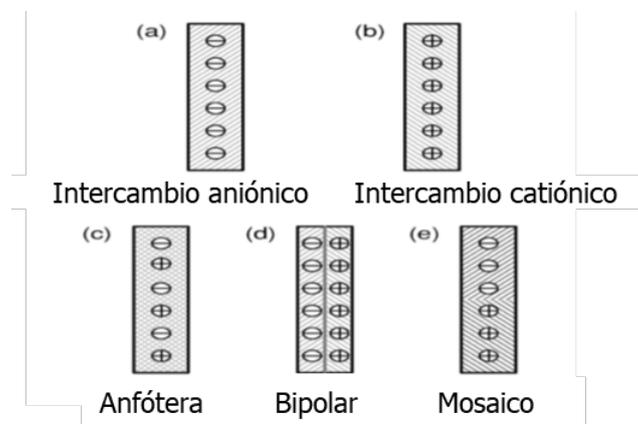


Figura 49. Tipos de membranas con carga

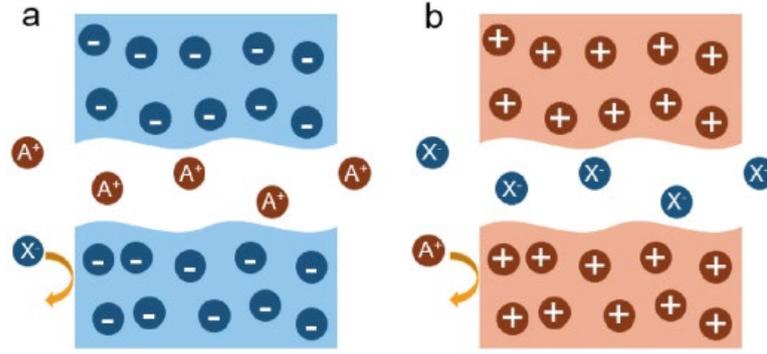


Figura 50. Transporte de iones de signo contrario a la carga de la membrana, a) transporte de cationes, b) transporte de aniones

La exclusión de los iones del mismo signo, Figura 50, es atribuida al potencial eléctrico generado en la interfase entre la membrana y la disolución que contiene los iones, denominado potencial Donnan

$$\varphi_{Don} = \varphi^m - \varphi^s = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^s}{a_i^m} \quad (41)$$

siendo φ_{Don} el potencial Donnan o diferencia de potencial entre el potencial de la membrana y el de la disolución, φ_m y φ_s , R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, F la constante de Faraday, z_i , a_i^s , y a_i^m hacen referencia a la valencia, y actividad del ión i en la disolución y en la membrana respectivamente.

Los mecanismos posibles en el transporte de iones son: difusión, electromigración, convección y salto de contra-iones sobre las cargas fijas situadas en la interfase. Para describir el transporte de los iones a través de la membrana se utiliza la ecuación de Nernst generalizada¹⁴⁴.

$$J_i = \vartheta C_i - D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F C_i D_i}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \quad (42)$$

Siendo ϑ la velocidad del disolvente (agua), C_i , D_i , y z_i son la concentración, coeficiente de difusión y valencia del ión i , respectivamente y x es la coordenada a lo largo del espesor de la membrana. El primer término se debe al transporte por convección de los iones que acompaña al flujo electro-osmótico del agua; el segundo término representa la difusión debida al gradiente de concentración y el tercero es la electromigración como resultado de la diferencia de potencial eléctrico; este último término es el predominante cuando existe un gradiente de potencial eléctrico como es el caso de la electrodiálisis. En la ec. generalizada de Nernst-Planck el término de difusión se describe mediante la ley de Fick, aunque para la difusión de iones en sistemas multicomponentes la aproximación de Maxwell-Stefan ofrece mejores resultados.

La corriente transportada por los iones a través de las membranas viene dada por la ley de Faraday,

$$i = \frac{I}{A} = F \sum_i^n |z_i| J_i \quad (43)$$

siendo i la densidad de corriente, I la intensidad de la corriente, y A el área efectiva de membrana para el transporte de los iones. La fracción de la corriente que es transportada por los iones se determina mediante el número de transporte, t_i

$$t_i = \frac{|z_i| J_i}{\sum_i^n |z_i| J_i} \quad (44)$$

La permselectividad de las membranas comerciales de cambio iónico es normalmente alta cuando la concentración de electrolito externo es menor que la concentración de cargas fijas en la membrana; esto implica que el número de transporte para los contra-iones es aproximadamente 1, mientras que para los co-iones es aproximadamente 0.

Un mecanismo adicional para el transporte de los contra-iones es el denominado mecanismo de saltos desde un sitio de carga fijo al más próximo^{144,145}. La contribución de este mecanismo constituye aún un aspecto de debate abierto, ya que aquellos casos en que los resultados se describen satisfactoriamente con la ecuación de Nernst-Planck generalizada sugieren que la contribución del mecanismo de saltos frente a la difusión y electromigración puede resultar despreciable.

Las membranas bipolares son un tipo especial de membranas iónicas constituidas por una capa catiónica y una capa aniónica, figura 49; actúan disociando el agua y formando protones y iones hidroxilo. Debido a esta característica única sus aplicaciones se han extendido a numerosos campos tales como la industria bio(química), procesado de alimentos, protección ambiental y conversión y almacenamiento de energía; su penetración en la obtención de ácidos y bases y control de pH en sustitución de las tecnologías convencionales es cada vez mayor^{146, 147}.

El transporte a través de las membranas bipolares es un transporte múltiple de iones con contribución de los fenómenos de migración y difusión de los iones procedentes de la sal ej. Na^+ y Cl^- y de los H^+ y OH^- procedentes de la disociación del agua. Cuando el voltaje es bajo, los fenómenos de transporte están asociados a la electromigración de los iones de la sal (desde la membrana a la disolución externa) y a la difusión (desde la disolución externa a la membrana). El flujo de los iones a través de las capas catiónica y aniónica se describe a partir de la ecuación de Nernst,

$$J_i = -D_{i,m} \left(\frac{dc_{i,m}}{dx} + z_i c_{i,m} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (45)$$

Donde J_i es el flujo molar del ión de la sal (ej., Cl^- o Na^+), $D_{i,m}$ es el coeficiente de difusión del ión en la membrana, z_i es la valencia del ión y Φ el potencial eléctrico adimensional, x la coordenada a lo largo del espesor de la membrana, R , T y F son la constante de los gases, temperatura y constante de Faraday, respectivamente. El transporte de los iones de una sal de acuerdo a la ec. de Nernst-Planck es análogo en membranas mono y bi-polares en electrodiálisis

El voltaje a través de una membrana bipolar se calcula a partir de la ecuación de Nernst. Para membranas bipolares ideales (suponiendo exclusión total de iones del mismo signo) el potencial teórico a través de la membrana bipolar a corriente cero es,

$$\Delta U = 2,3 \frac{RT}{F} \Delta pH \quad (46)$$

siendo ΔpH la diferencia de pH a través de la membrana bipolar. De acuerdo con la ec. (46) para una diferencia de pH=14 (ej. Disolución 1N de ácido o base) a través de la membrana bipolar, el potencial teórico de la membrana a T=298K es $\Delta U = 0.828$ V. Este valor representa el mínimo potencial bajo el que se puede disociar el agua cuando se comienza con una disolución de sal 1M. En la realidad el voltaje necesario es algo mayor debido al comportamiento no ideal de la membrana (ej. filtración de otros iones del mismo signo). Al aumentar el consumo energético este último fenómeno es especialmente crítico en la producción de ácidos y bases ya que disminuye la pureza de las corrientes de producto obtenidas¹⁴⁸.

En los últimos 10 años el desarrollo de nuevos materiales para su uso como membranas de intercambio iónico (mono y bi-polares) ha conocido un gran auge, sin embargo, aún son necesarias mejoras en la estabilidad química de las membranas para aumentar el tiempo de vida de las mismas y extender sus aplicaciones¹⁴⁹

Nanofiltración (NF)

La NF hace referencia a un proceso de separación en que la permeación es promovida por la diferencia de presión hidráulica y en la que los solutos con tamaño inferior a 2 nm (o $< \sim 1000$ Da en masa) son rechazados. En el campo de la depuración de agua, la nanofiltración permite trabajar a presiones considerablemente inferiores a la ósmosis inversa, lo que conlleva importante reducción en el consumo energético, pero también disminuye la calidad del permeado; el desarrollo de membranas de NF comenzó a partir de mediados de la década de 1980; su aplicación es adecuada para salinidades menores que las del agua de mar^{150,151}.

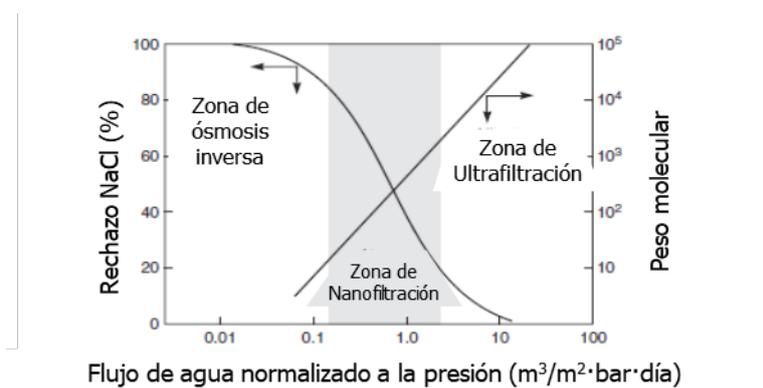


Figura 51. Zona de trabajo de la NF en relación a OI y UF⁵

Además de la creciente aplicación en desalación, la NF conoce otras aplicaciones industriales entre las que se pueden citar la separación de quinina (utilizada como catalizador) de etanol o la desacidificación de aceites residuales en n-hexano. La complejidad de las separaciones motiva el desarrollo de nuevas membranas hechas a medida. Las membranas poliméricas son inestables frente a los disolventes orgánicos,

especialmente los no polares; por su parte las membranas cerámicas tienen mayor resistencia química y rigidez, pero son más caras y la superficie hidrófila de los mesoporos cerámicos inhibe el paso de muchos disolventes. Una alternativa interesante se presenta con el desarrollo de membranas híbridas (polímero-cerámica); estas membranas formadas bien dispersando el material inorgánico en la capa activa del polímero (MMM, membranas de matriz mixta) o incorporando los compuestos orgánicos en la mezcla sol-gel (los compuestos orgánicos quedan adheridos a la superficie porosa) permiten aprovechar las características positivas de ambos materiales que redundan en 3 ventajas, 1) mayor tiempo de vida de las membranas, 2) resistencia a condiciones agresivas y, 3) capacidad para un diseño adaptado a diferentes aplicaciones¹⁵². En la figura 52 se esquematiza el funcionamiento comparativo de una membrana cerámica y de una membrana en la que se han incorporado materiales inorgánicos en la matriz del polímero y la figura 53 muestra la fotografía SEM de una membrana cerámica y la configuración tubular.

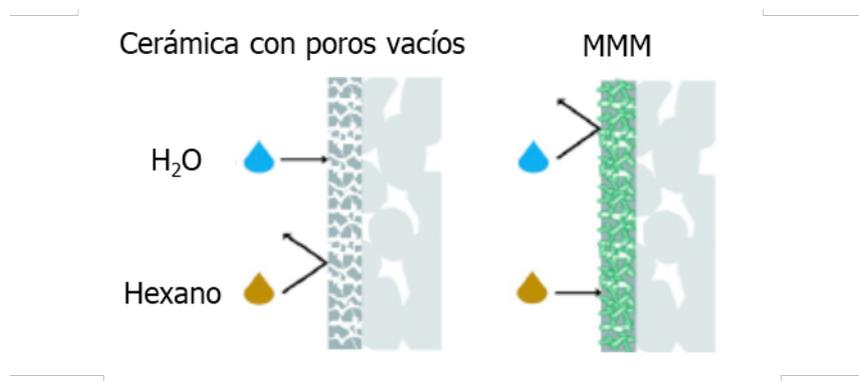


Figura 52. Inversión de la permeabilidad de una membrana porosa como resultado de la hibridación

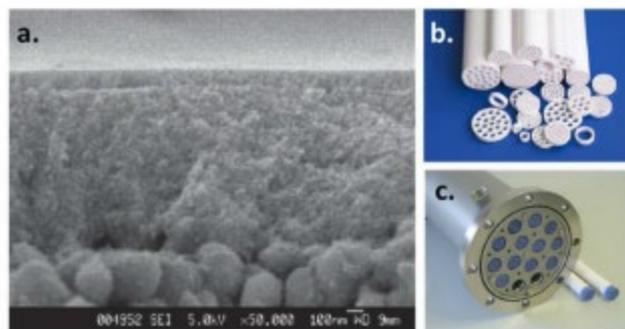


Figura 53. a) Fotografía SEM de la estructura multicapa en una membrana cerámica de NF, b y c) Membranas cerámicas tubulares y carcasa

Electrodiálisis (ED) y Electrodiálisis inversa (RED)

Aunque con una contribución mucho menor que la ósmosis inversa, tal y como se muestra en la figura 27, en el campo de la desalación con la tecnología de membranas es importante reconocer el papel de las tecnologías de electrodiálisis y nanofiltración. La electrodiálisis utiliza membranas de intercambio iónico a través de las que son transportados los iones en los que se disocian las sales presentes en el agua y migran hacia los electrodos correspondientes cuando se aplica una diferencia de potencial, figura 54.

Es una tecnología madura que en este campo se ha aplicado mayoritariamente a la desalación de aguas salobres superficiales y subterráneas.

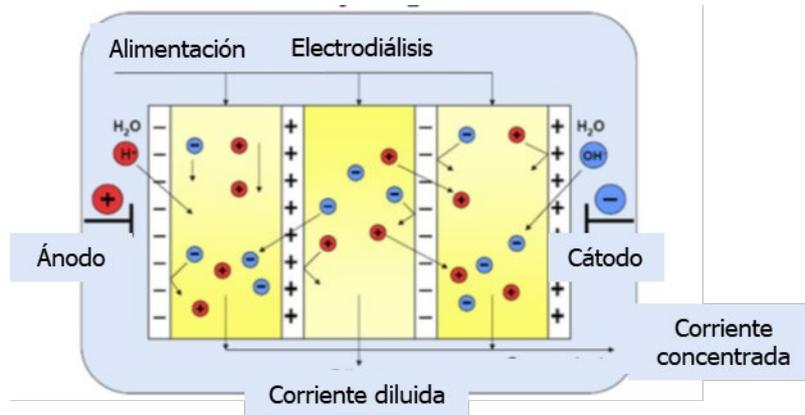


Figura 54. Esquema de una celda de electrodiálisis

Por su parte la electrodiálisis inversa, RED, invierte el funcionamiento, los iones separados por membranas de intercambio iónico, atraviesan las mismas, movidos por un gradiente de concentración. Esta tecnología de membranas es alternativa a la PRO en la recuperación de la energía de gradiente salino. La diferencia de potencial electroquímico que es el resultado del movimiento de los iones positivos y negativos en sentido contrario se transforma en corriente eléctrica en los electrodos y se puede utilizar para generar energía. Destacan las contribuciones en este campo de *Ortiz-Uribe et al* cuantificando los fenómenos que determinan la resistencia al transporte de iones y el desarrollo de procesos más eficientes para la recuperación de la energía de gradiente salino¹⁵³⁻¹⁵⁶. El piloto más ambicioso con una potencia objetivo de 200 MW en 2020 está ubicado en Harlingen, Holanda

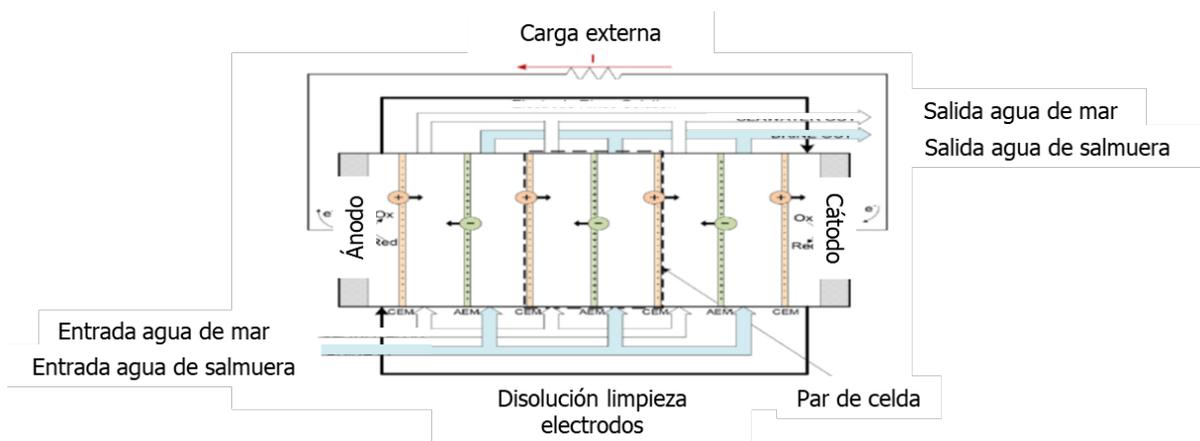


Figura 55. Esquema de una celda de electrodiálisis inversa

El mayor reto para la implementación de la tecnología RED a gran escala es la disponibilidad de membranas de bajo coste, lo que se beneficiará de un aumento en la producción tal y como ha ocurrido con las membranas de ósmosis inversa.

Desionización capacitiva

Los sistemas capacitivos con membranas se basan en alternar la carga (utilizando agua con mayor concentración salina) y descarga (con agua de menor concentración salina) para la recuperación de la energía de gradiente salino; estos sistemas están menos desarrollados que la PRO y la RED, aunque su potencial está siendo objeto de importantes esfuerzos de investigación especialmente en el tratamiento y preconcentración de salmueras industriales; entre los retos que afronta la tecnología destaca la necesidad de trabajar con corrientes con elevada concentración de sólidos disueltos totales y con gran potencial de ensuciamiento¹⁵⁷. La integración de membranas en la desionización capacitiva es atribuida a Lee et al en 2006. Esta tecnología incorpora membranas de intercambio iónico en la superficie del electrodo en contacto con el canal de flujo, figura 56. Las membranas de intercambio iónico son semipermeables a cationes o aniones dependiendo de su carga. Para evitar la repulsión de los iones de la misma carga, ésta se minimiza colocando una membrana aniónica justo antes del ánodo y una membrana catiónica antes del cátodo. Esta configuración provee mayor rechazo de sales y eficiencia de carga, condiciones de operación más versátiles y mayor resistencia al ensuciamiento que la configuración sin membranas, lo que ha facilitado que su grado de desarrollo haya alcanzado nivel industrial¹⁵⁷.



Figura 56. Esquema de una celda de desionización capacitiva con membranas.

Celdas microbianas

Las membranas forman parte también de las celdas o pilas microbianas, MFC, tecnología en la que se puede generar energía a partir de la materia orgánica contenida en aguas residuales por acción de poblaciones microbianas¹⁵⁸. Los microorganismos oxidan la materia orgánica, y liberan electrones generando una corriente eléctrica que se puede utilizar para producir energía eléctrica, biocombustibles o productos químicos con valor añadido. El fundamento de la aplicación de las MFC radica en el contenido energético de las aguas residuales. A modo de ejemplo del potencial energético recuperable mediante esta tecnología, estimaciones relativas a Gran Bretaña ponen de manifiesto que las aguas residuales contienen entre 2, 1 kWh/m³ las domésticas a 4,7 kWh/m³ las aguas mixtas (domésticas y comercios urbanos).

Baterías de flujo

Si bien la energía de gradiente salino constituye una fuente para el continuo abastecimiento de energía, característica favorable a su explotación, la mayor parte de las fuentes renovables de energía, y sobre todo la eólica y fotovoltaica, adolecen de un

carácter intermitente y aleatorio; por ello la gestión energética implica incorporar sistemas eficaces para el almacenamiento y transformación de energía. La CyTM también es parte de importantes avances e innovaciones en este campo; por un lado, como parte imprescindible de las pilas de combustible con membranas de intercambio protónico y por otro en las baterías de flujo.

Una batería de flujo es un dispositivo electroquímico que puede convertir de forma reversible energía química en electricidad a través de reacciones redox del electrolito utilizado en la celda electroquímica. La estructura característica de una batería de flujo consiste en electrodo, electrolito disuelto y una membrana, figura 57a. Los electrodos, en general materiales carbonosos porosos, acomodan el electrolito y proporcionan sitios para las reacciones redox. En la figura 57b se muestran los materiales más comúnmente utilizados como electrodos.

La mayoría de las baterías de flujo disponen de una membrana conductora de especies cargadas, que se mueven entre los electrodos formando una corriente interna. Las características deseables en una membrana son a) resistencia química a especies oxidantes y a electrolitos fuertemente ácidos o básicos, b) resistencia mecánica, c) elevada conductividad iónica para reducir la polarización óhmica y aumentar la eficiencia del voltaje y, d) selectividad, que facilite el transporte de los iones de las especies activas y disminuya su contra-transporte¹⁵⁹

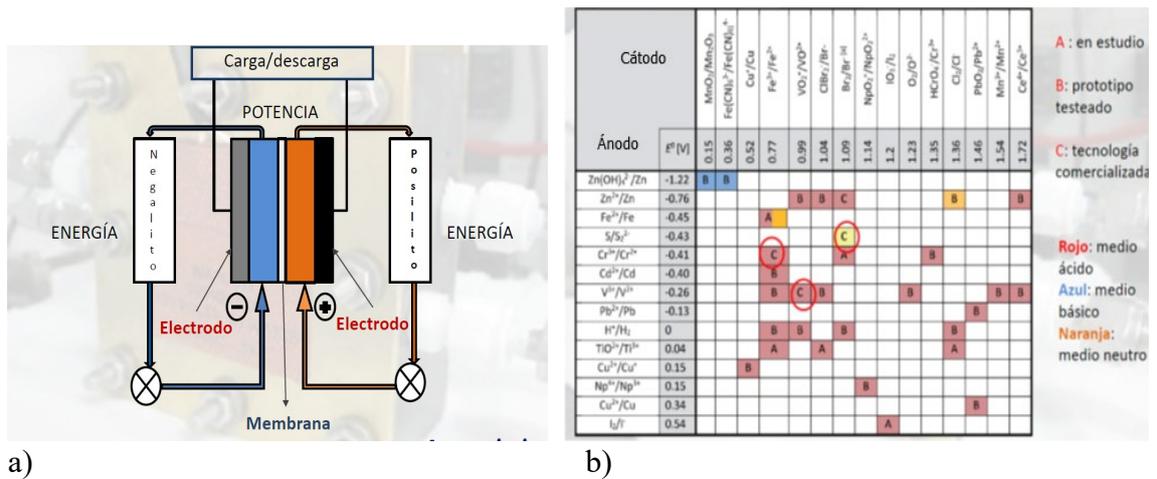


Figura 57. a) Esquema de una batería de flujo, b) materiales utilizados en los electrodos

Las membranas se clasifican en membranas de intercambio iónico (IEM) y membranas porosas de conductividad iónica; las primeras son polímeros densos con una estructura hidrófoba y grupos de intercambio iónico hidrofílicos positivos en el caso de las membranas aniónicas y negativos en las membranas catiónicas, figura 49¹⁵⁹. Los grupos de intercambio iónico determinan la conductividad iónica, mientras que la cadena hidrófoba es la responsable de la estabilidad y selectividad. Las membranas más estudiadas corresponden al grupo de las membranas de perfluorosulfonato NAFION que disponen de canales de transporte iónico; el interés y estudio de este tipo de membranas se ha visto complementado con la incorporación de membranas porosas; en ambos casos la morfología de las membranas determina el mecanismo de transporte¹⁶⁰⁻¹⁶², Figura 58. En las membranas de intercambio iónico los canales se forman con grupos de intercambio

iónico con alta agregación y por lo tanto el transporte de iones está fuertemente influenciado por el efecto Donnan.

El mayor reto de estas membranas consiste en hacer frente a la baja estabilidad. Las membranas porosas, por su parte, tienen poros de mayor tamaño que el radio de hidratación del ión; en esta configuración se están realizando esfuerzos para describir el mecanismo de transporte¹⁵⁹.

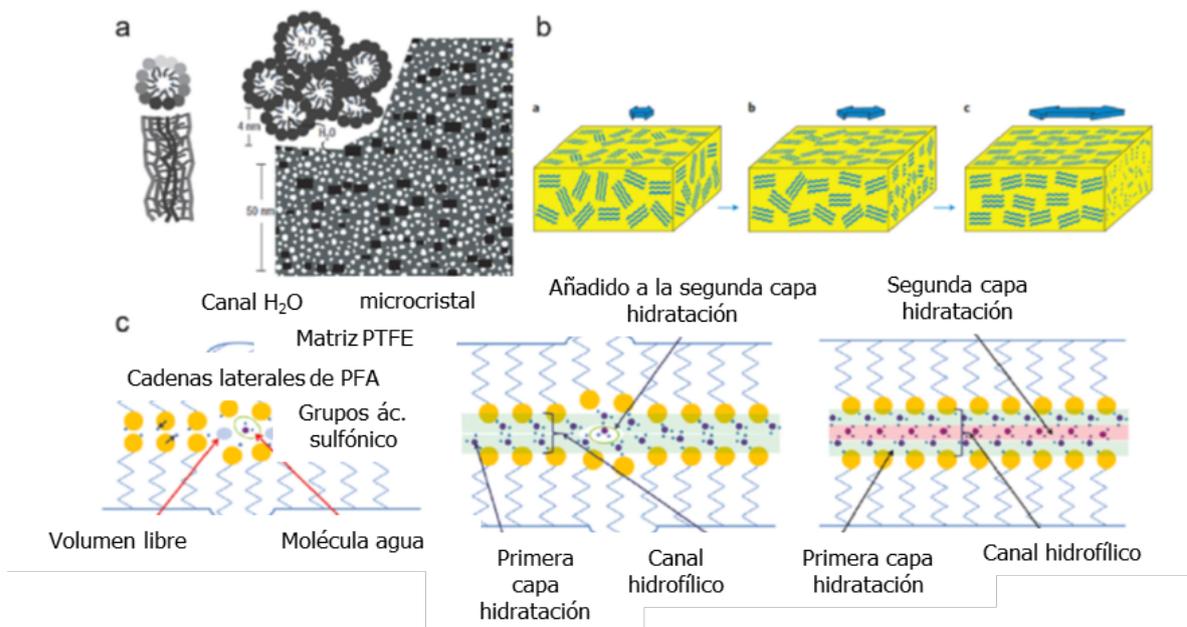


Figura 58. Estructura de una membrana de NAFION a) canales de agua en Nafion, b) alineación de los canales de agua, c) esquema de separación de microfases para diferentes contenidos de agua¹⁵⁹

Pilas de combustible con membranas de intercambio protónico

Las pilas de combustible con membranas de intercambio protónico también son dispositivos electroquímicos que convierten energía química en energía eléctrica; estos dispositivos están constituidos por placas bipolares, capas de difusión, electrodos y disolución de electrolito, figura 59. La parte esencial de estos dispositivos es denominada conjunto membrana-electrodos e incluye una membrana de transporte protónico situada entre los 2 electrodos; el papel de la membrana consiste en separar los reactivos gas, permitir el transporte de los protones desde el ánodo al cátodo, aislar eléctricamente los electrones y actuar de soporte del catalizador. Las características deseadas de estas membranas son por una parte elevada conductividad protónica, tanto al trabajar con atmósferas húmedas como con atmósferas en ausencia de humedad, resistencia mecánica, estabilidad dimensional en las condiciones de operación y despreciable contra-transporte del combustible, facilidad para el montaje electrodo-membrana y coste competitivo. El hidrógeno es el gas mayoritariamente utilizado como combustible en estos dispositivos; los polímeros con cadenas de ácido perfluorosulfónico, son los que han alcanzado mayor grado de comercialización, entre los que destaca el NAFION.

La necesidad de trabajar con humedad en la fase gas, lo que es un inconveniente sobre todo cuando se trabaja a temperatura alta, y el alto precio de las membranas Nafion han motivado la investigación y desarrollo de nuevas membranas, como las que incorporan líquidos iónicos en la membrana para facilitar el transporte de protones¹⁶³⁻¹⁶⁶, que manteniendo las prestaciones del Nafion intentan ser competitivas, aunque aún no han alcanzado la fase comercial

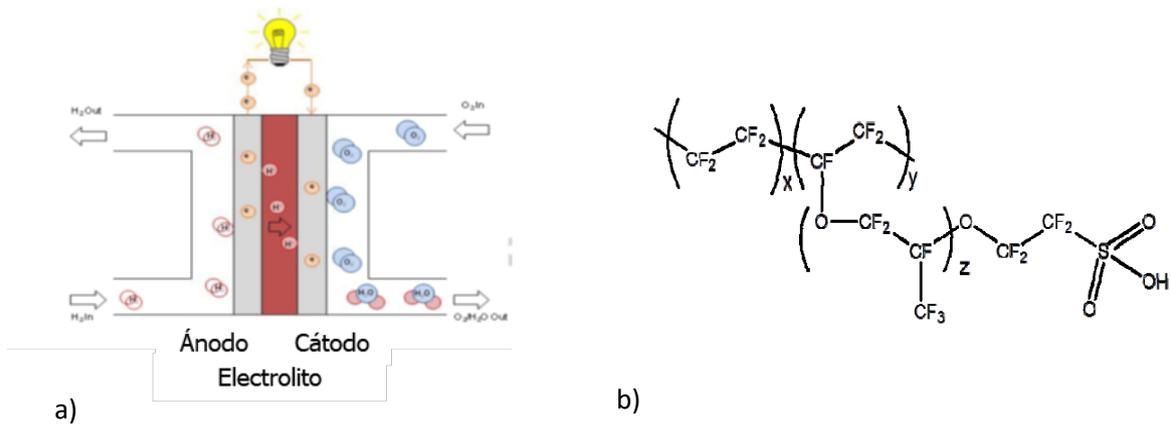
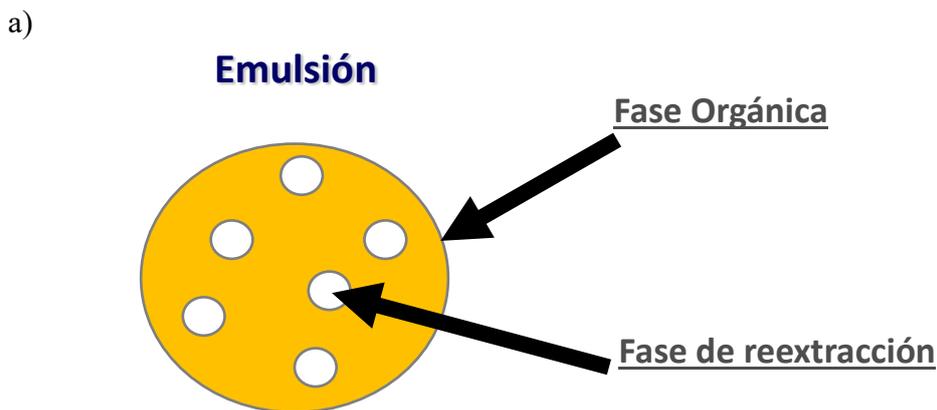


Figura 59. a) Esquema de una pila de combustible con membrana de intercambio protónico, b) cadenas de polímero pefluorado

Membranas líquidas

En las membranas líquidas la barrera que separa las fases fluidas es un líquido inmiscible con ambas fases. Las principales ventajas ofrecidas por las membranas líquidas se apoyan en las siguientes características, 1) la difusividad de un soluto a través de una membrana líquida es mayor que a través de una membrana sólida, 2) la incorporación de un agente transportador que reacciona selectiva y reversiblemente con el soluto a transportar, facilita el transporte y aumenta la velocidad del mismo, y se ve favorecida por la mayor solubilidad de los compuestos en líquidos que en sólidos y, 3) las membranas líquidas pueden adoptar distintas configuraciones tales como membranas líquidas en emulsión, que proporcionan elevadas áreas de contacto, o utilizar membranas sólidas porosas como soporte, dando lugar a las membranas líquidas soportadas o a la separación denominada pertracción en emulsión^{167,168}, figura 60.



b)

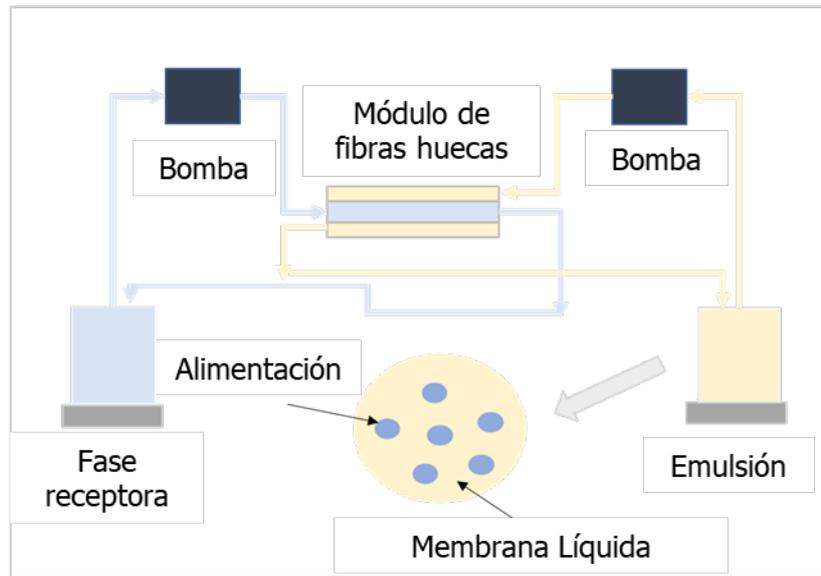


Figura 60. a) Configuración de un glóbulo de emulsión, b) Esquema de un proceso de separación denominado pertracción en emulsión

Las membranas líquidas favorecen la separación de solutos, bien en fase gas o líquida siguiendo el mecanismo de transporte facilitado. Este mecanismo es el responsable del transporte de oxígeno por la hemoglobina. En el lado de mayor presión la hemoglobina reacciona con el oxígeno formando la oxihemoglobina que difunde a través de la membrana hasta la interfase con el lado de menor presión donde se invierte la reacción, se libera el oxígeno y la hemoglobina queda libre para volver a facilitar el transporte del oxígeno, figura 61. De esta manera los gases que no reaccionan con la hemoglobina, tales como el nitrógeno, quedan retenidos.

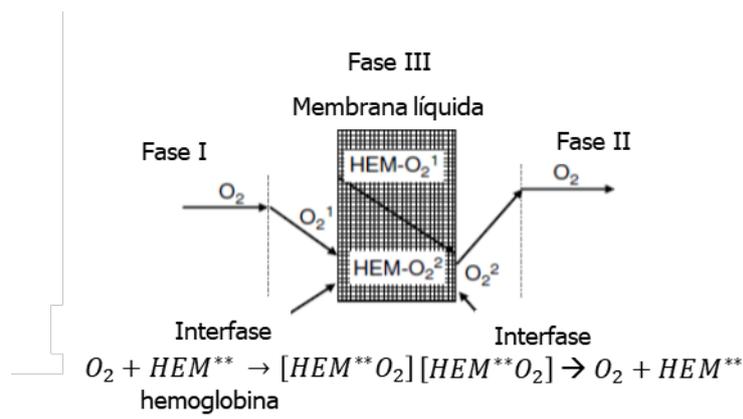


Figura 61. Mecanismo de transporte de oxígeno por la hemoglobina

Además del transporte facilitado sencillo, éste puede darse acoplado al de otra especie resultando las posibilidades de co-transporte (transporte de dos especies en el mismo sentido) y contra-transporte (transporte de dos especies en sentido contrario), figura 62; en estos casos el agente transportador facilita el transporte de 2 especies, una de las cuales se puede mover contra-gradiente de concentración. Este mecanismo, cuyo origen se

remonta a los experimentos en membranas biológicas realizados por Pfeffer en 1890, es el responsable de la separación selectiva de metales de fases acuosas complejas. En este campo destacan los trabajos de *Ortiz-Uribe et al* sobre la remediación de aguas subterráneas conteniendo cromo hexavalente. Utilizando sales de amonio cuaternario como agente transportador selectivo se facilita la separación del Cr(VI) mediante el contra-transporte del contra-anión, Cl⁻ u OH⁻¹⁶⁹⁻¹⁷¹, o mediante la utilización de aminas terciarias con el transporte simultáneo de protones y Cr(VI)^{172,173}. Desde los trabajos iniciales en los que se determinó la composición de la membrana líquida que permitía la separación-concentración simultáneas del cromo hexavalente utilizando membranas líquidas en emulsión¹⁶⁹, los avances se dirigieron a utilizar membranas microporosas de polipropileno como soporte para la membrana líquida¹⁷⁰⁻¹⁷⁸ o al aumento en la eficacia de la recuperación trabajando con la configuración de pertracción en emulsión¹⁷³. La separación de cationes metálicos tales como el Zn²⁺ también se ha realizado con éxito a través de membranas líquidas con extractantes selectivos¹⁷⁹⁻¹⁸³

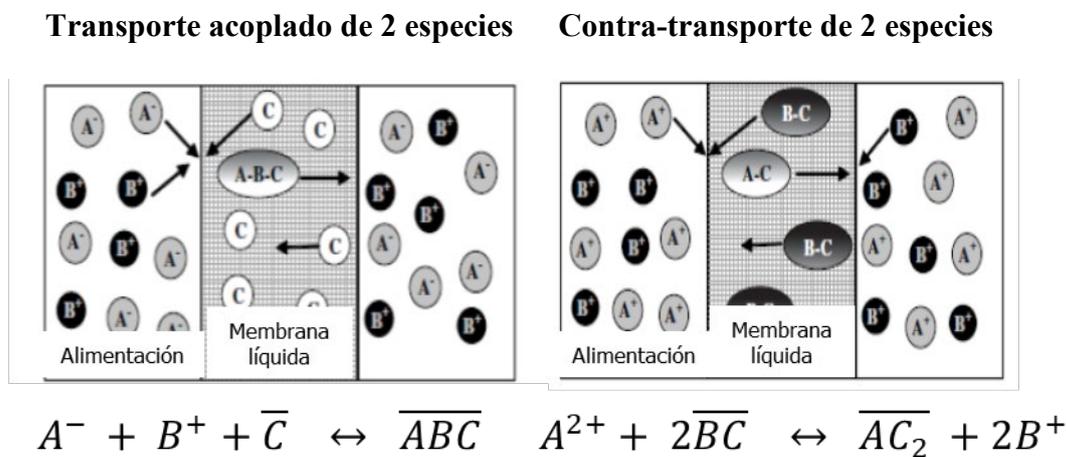


Figura 62 Transporte facilitado acoplado al de otra especie, a) transporte acoplado de 2 especies, ej. Transporte de Cr(VI) con aminas terciarias en medio ácido, A⁻: anión cromato, B⁺: protones, \bar{C} amina terciaria, b) contra-transporte, ej. Transporte facilitado de iones Zn²⁺: A²⁺ con D2EHPA como transportador selectivo y contra-transporte de protones: B⁺

Los prometedores resultados conseguidos por *Ortiz-Uribe et al* en las dos aplicaciones mencionadas motivaron la extensión del conocimiento a otras separaciones con interés industrial y/o ambiental tales como la separación y recuperación de zinc y hierro de baños agotados de decapado ácido¹⁸³, separación de zinc de baños de pasivado con Cr(III)¹⁸⁴⁻¹⁹¹, la separación de cadmio y níquel procedentes del proceso de valorización de pilas botón¹⁹²⁻¹⁹⁴ e incluso la separación de cadmio de las aguas residuales de la fabricación de fertilizantes y del propio ácido fosfórico utilizado como materia prima¹⁹⁵⁻¹⁹⁷. En todos los casos la composición de la membrana es el aspecto con mayor influencia en la eficacia de la separación. A pesar del potencial de la tecnología las aplicaciones industriales son aún escasas debido fundamentalmente a los problemas de estabilidad a tiempos largos de funcionamiento. En los últimos años la incorporación de un transportador selectivo se ha implementado durante la síntesis de distintos materiales poliméricos, permitiendo trabajar con membranas sólidas en separaciones basadas en transporte facilitado⁵⁰.

Se están realizando importantes avances en la comercialización de la tecnología para determinadas aplicaciones de separación de gases de mezclas específicas tales como, la separación de oxígeno/nitrógeno o la separación de mezclas olefina/parafina en fase gas, existiendo en la actualidad varias plantas piloto en operación.

INTEGRACIÓN SEPARACIÓN CON MEMBRANAS-REACCIÓN

La CyTM ofrece una alternativa eficaz y eficiente desde el punto de vista energético para la remediación de aguas residuales tratadas en sistemas convencionales utilizados en las EDARes alcanzando niveles de calidad que permitan su posterior reutilización¹⁹⁸.

Junto a las configuraciones más convencionales de las tecnologías de filtración: MF, UF y la ósmosis inversa, en el tratamiento de aguas residuales destaca el desarrollo experimentado por los denominados Reactores Biológicos de Membranas en los que se combina la acción de membranas, de UF principalmente, con el tratamiento biológico.



Los reactores biológicos de membranas, más reconocidos por sus siglas en inglés MBR constituyen una tecnología madura con numerosas plantas construidas a lo ancho y largo del planeta para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales. En esta tecnología se integra la degradación biológica de compuestos orgánicos y amoniacales (mayoritariamente) con la permeación del agua a través de membranas de UF

obteniendo elevada calidad del permeado. En 2017 se estimó en 100.000 m³/día la capacidad construida¹⁹⁹; entre los principales retos a los que debe hacer frente la CyTM se deben citar las estrategias para reducir el ensuciamiento de las membranas y la necesidad de disminuir el consumo energético.

Entre las alternativas emergentes destaca la integración de procesos de oxidación avanzada, y de forma específica la oxidación fotocatalítica, con la tecnología de membranas dando lugar a las membranas fotocatalíticas y a los reactores con membranas fotocatalíticas. Las ventajas de esta alternativa proceden por una parte del hecho de que al ser aplicada al tratamiento de aguas contaminadas y efluentes presenta potencial para llevar a cabo simultáneamente la desinfección y la mineralización de los contaminantes de naturaleza orgánica hasta las formas oxidadas, más inocuas, tales como H₂O y CO₂; además la idea última es que la tecnología pueda ser impulsada por la luz solar directamente. Por ello es fundamental disponer de fotocatalizadores activos en el rango de longitud de onda de la zona del visible, que puedan ser acoplados a las membranas de UF durante la propia síntesis o en el procesado posterior y que sean estables durante largo tiempo. La mayor parte de las membranas fotocatalíticas se han fabricado utilizando TiO₂ o ZnO como semiconductores y siguiendo distintos procedimientos de inmovilización en las membranas: recubrimiento por inmersión, esprayado o incorporación del semiconductor durante la síntesis de la membrana^{200,201}. En la figura 63 se muestran

imágenes SEM de una membrana de polietersulfona (PES) con distintas composiciones de ZnO utilizado como fotocatalizador e imágenes AFM de una membrana de acetato de celulosa-poliuretano sin y con el fotocatalizador en la figura 64.

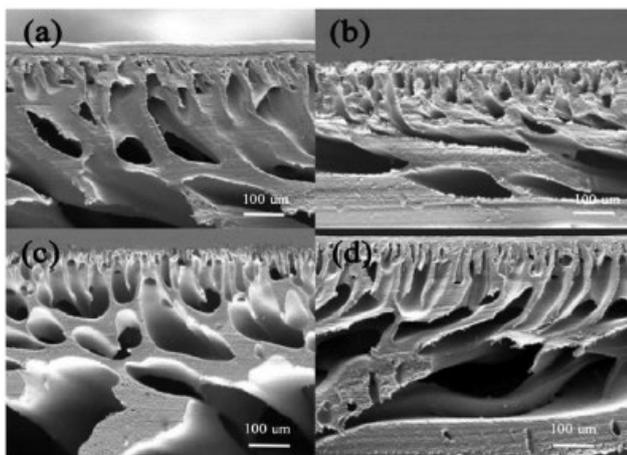


Figura 63. Imagen SEM de la sección transversal de membranas de polietersulfona a) sin fotocatalizador, b) 0,1%ZnO/MWCNTs, c) 0,5% ZnO/MWCNTs y d) 1% ZnO/MWCNTs.

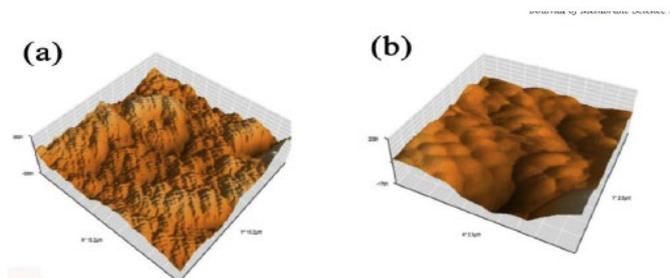


Figura 64. Imágenes AFM de a) membrana de acetato de celulosa-poliuretano sin fotocatalizador, b) membrana de acetato de celulosa-poliuretano/ZnO

Los principales retos a los que deben hacer frente los reactores fotocatalíticos de membrana, derivan a) de la escasez de semiconductores con respuesta a la radiación en el intervalo de longitud de onda del visible, b) del limitado rendimiento en la degradación de determinados contaminantes debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco que tiene lugar en muchos catalizadores y, c) de la degradación de las membranas con el tiempo de uso en los casos en que son expuestas a radiación ultravioleta, así como la degradación debida a los radicales oxidantes generados durante el proceso fotocatalítico (tales como los radicales $\cdot\text{OH}$). Este último aspecto es especialmente acusado en membranas poliméricas, lo que por una parte ha impulsado la investigación de materiales cerámicos, con mayor resistencia química, para su utilización en el desarrollo de membranas fotosintéticas; sin embargo los mayores costes de la tecnología de procesamiento de los materiales cerámicos restringen hoy en día la sustitución de las membranas poliméricas; por ello se están dirigiendo muchos esfuerzos a evaluar la resistencia a la degradación oxidativa de materiales poliméricos. Hasta la fecha se ha observado que cuanto mayor es la fuerza de los enlaces químicos en la cadena del polímero, mayor es la

resistencia a la oxidación, concluyendo que las membranas PTFE ($-\text{CF}_2\text{CF}_2-$)_n (politetrafluoroetileno) ($-\text{CF}_2\text{CF}_2-$)_n y PVDF ($-\text{CH}_2\text{CF}_2-$)_n (polifluoruro de vinilideno- ($-\text{CH}_2\text{CF}_2-$)_n) presentan mejor comportamiento en fotocatalisis²⁰⁰.

3. RETOS Y PERSPECTIVAS FUTURAS

La exposición realizada pone de manifiesto que los esfuerzos invertidos en el desarrollo de nuevas membranas, en las que se ha avanzado considerablemente en la relación estructura/funcionalidad, unidos a los avances en la tecnología de membranas con características excepcionales de adaptabilidad, eficacia y bajo consumo energético y la concepción de nuevos procesos con criterios de sostenibilidad han posibilitado hacer frente a retos en los que se ha mejorado la eficiencia de separaciones críticas para la humanidad. En este contexto la desalación de agua, el riñón artificial o el fomento en el desarrollo de nuevas fuentes renovables de energía, son ejemplos motivantes en que el conocimiento disruptivo ha sido fundamental para alcanzar el grado de desarrollo y extensión actual. Además, la generación continua de conocimiento en la ciencia y tecnología de membranas está permitiendo su extensión a un número cada vez mayor de aplicaciones diversas tales como el envasado y conservación de alimentos, mejora de la calidad en la fabricación de bebidas o aumento de la seguridad en los procesos industriales, favorecida por la mayor sencillez, facilidad de control y operación en condiciones más suaves que otras tecnologías convencionales, dando respuesta a parte de las necesidades planteadas por las Naciones Unidas para alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

De cara al futuro los avances científicos permitirán explorar nuevas y motivantes aplicaciones. En este contexto se puede mencionar el reciente trabajo de Sholl y Lively destacando las 7 separaciones que van a cambiar el mundo, entre las que se encuentra la recuperación de litio y otros elementos críticos de agua de mar y salmueras, la purificación de olefinas con menor consumo energético, etc.

El éxito, tanto en la mejora de las aplicaciones establecidas, como en el desarrollo de nuevas aplicaciones, requiere en primer lugar llevar a cabo la correcta identificación de los retos actuales a los que debe hacer frente la investigación y desarrollo y en segundo lugar invertir los esfuerzos y fondos necesarios para resolverlos. En la tabla 9 se recogen retos que han sido identificados recientemente para avanzar en el desarrollo de nuevas membranas¹⁵.

En el desarrollo de nuevas membranas se puede mencionar los esfuerzos que se están dirigiendo i) al desarrollo membranas biomiméticas e inspiradas en la biología²⁰⁹, e ii) al desarrollo de materiales avanzados basados en estructuras metal-orgánico, MOFs²¹⁰.

Las membranas biomiméticas consisten en estructuras porosas o canales con geometrías de poro bien definidas inspirados en la biología y con elevada permeabilidad. La estructura porosa está contenida en una matriz sintética relativamente impermeable y el conjunto presenta elevado rendimiento, funcionalidad y selectividad debido sobre todo a las propiedades de los poros. Los canales tienen diámetros internos de poro uniformes y controlados, originando una distribución de tamaños de poro completamente uniforme. Por ello las membranas biomiméticas se pueden utilizar en separaciones específicas que requieran selectividad precisa, sobre todo en el intervalo nano y sub-nanométrico y se han aplicado mayoritariamente en la purificación de agua pudiendo extenderse a la purificación de antibióticos, retención de catalizadores homogéneos, separación de ácidos orgánicos, separación de gases, NF de disolventes orgánicos, procesado de alimentos, tejidos higiénicos para filtración de aire y separación de iones.

Tabla 9. Retos científicos y tecnológicos en las separaciones con membranas

Tipo de tecnología	Reto
Separación de gases y vapores	Membranas con mayor selectividad y permeanza alta Libres de defectos Estables frente a hidrocarburos y vapores agresivos Mejora en el tiempo de vida
Pervaporación	Mayor permeabilidad para selectividades altas Resistencia química
Ósmosis inversa	Mayor resistencia al ensuciamiento Mayor resistencia a disolventes para el uso en industria química/petroquímica Resistencia térmica (90°C-130°C) para la utilización en el tratamiento de agua de fractura hidráulica Mejora de los porcentajes de recuperación de agua
Nano- y ultrafiltración	Cero defectos Distribución estrecha de tamaño de poro Resistencia térmica y a disolventes en aplicaciones en la industria química/petroquímica Mejora en el tiempo de vida
Electrodiálisis	Baja resistencia, mayor selectividad, selectividad a iones monovalentes frente a divalentes, resistencia al ensuciamiento
Pilas de combustible	Elevada conductividad protónica (para membranas de intercambio protónico) a humedad baja y temperatura superior a 100°C; estabilidad en condiciones oxidantes y bajo coste
Membranas cerámicas en destilación con membranas	Prevenir la rotura Menor coste Mayor disponibilidad Menor fragilidad Mejor sellado en los módulos
Todas	Mejora en el binomio permeabilidad-selectividad, superando los límites actuales Estabilidad en las propiedades de separación en aplicaciones reales Facilidad en el cambio de escala Modularidad (para permitir cambios en la configuración) Procedimientos de fabricación más sostenible

Los componentes funcionales de las membranas biomiméticas incluyen membranas biológicas de proteínas, canales artificiales para agua, nanotubos de carbono y también pueden considerarse en este grupo los MOFs²¹⁰. Las estructuras metal-orgánico, MOFs, presentan entre sus principales ventajas proveer de mayor área superficial, así como su capacidad para funcionalizar los poros y facilidad para cambiar el tamaño de poro; inicialmente la mayoría de MOFs se sintetizaron utilizando cationes divalentes tales como Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ etc; entre las líneas de investigación abiertas se puede citar la sustitución de los cationes divalentes por Al³⁺ aportando mayor estabilidad térmica²¹⁰. De forma

general el objetivo perseguido consiste en caracterizar la relación estructura-rendimiento que permita seleccionar las propiedades más adecuadas de las membranas en función de la aplicación²⁰².

El desarrollo de nuevas membranas catalíticas para el acoplamiento reacción-separación²⁰³, la integración de membranas en sistemas reactivos conformando innovadores reactores con membrana que permiten desplazar el equilibrio químico^{211,212}, así como distribuir la alimentación y retirada de productos de forma pre-definida, avanzando en la integración e intensificación de procesos; membranas conductoras de iones para reactores de elevada temperatura²⁰⁴ y la UF mejorada con polímeros²⁰⁵ son temas de interés unidos a nuevas aplicaciones como la producción controlada de nanopartículas utilizando la tecnología de membranas²⁰⁶, la recuperación de elementos críticos⁷⁰ o incluso la perspectiva de uso de las tecnologías de membrana en la ingeniería aeroespacial²⁰⁷.

Finalmente, y sobre todo en el caso de procesos que hayan alcanzado la madurez tecnológica es necesario rediseñar los procesos de fabricación incluyendo parámetros que mejoren la sostenibilidad y que en su concepto incluyan el uso de materiales renovables y no tóxicos, reducción en la generación de residuos²⁰⁸, reducción del consumo de energía y costes de fabricación, de manera que se facilite cuando sea necesario la extensión de su uso a comunidades en desarrollo¹⁵.

Los avances en la ciencia y tecnología de membranas van a conducir muchos de los cambios imprescindibles en la separación y purificación de los constituyentes de mezclas, contribuyendo de forma significativa a la consecución de Objetivos de Desarrollo Sostenible en el horizonte 2030 .

4. REFERENCIAS

1. Sholl D.S., Lively B.P., Seven chemical separations to change the world, *Nature* 532, 2016, 435-437
2. <https://www.un.org/sustainabledevelopment>
3. <http://www.websters-online-dictionary.org>
4. Fane A.G., Wang R., Jia Y., Membrane Technology: Past, Present and Future, Handbook of Environmental Engineering, Vol 13: Membrane and Desalination Technologies, eds. Wang, L.K. et al, Springer Science+Business Media, LLC 2011
5. Baker R.W., Membrane Technology and applications, John Wiley and Sons, 2012.
6. Lonsdale H.K., Review: the growth of membrane technology, *J. Membr. Sci.* 10, 1982, 81-181
7. Mason E.A., Review: from pig bladders and cracked jars to polysulfones: an historical perspective on membrane transport, *J. Membr. Sci.* 60, 1991, 125-145
8. Riley R.L., Reverse osmosis. In: Baker RW, Cussler EL, Eykamp W, Koros WJ, Riley RL, Strathmann H (eds) Membrane separation systems, vol. 2. Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1991, 276-328
9. Powell J.H., Guild M.E., Salinity problems in the arid zones: Field operation of electric membrane equipment for water desalinating, Proceedings of the Teheran Symposium, UNESCO, 1961, 363-370
10. Loeb S, Sourirajan S., Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Adv. Chem. Ser.* 38, 1962, 117-132
11. Wan Ch. F., Yang T., Lipscomb G.G., Stookey D.J., Chung T.-Sh., Design and fabrication of hollow fiber modules, *J. Membr. Sci.* 538, 2017, 96-107
12. Seader J.D., Henley E.J., Separation Process Principles, John Wiley & Sons, Inc. Nueva York, 1998
13. Gin D.I., Noble R.D., Designing the next generation of chemical separation membranes, *Science*, 332, 2011, 674-676
14. Park H.B, Kamcev J., Robeson L.M., Elimelech M., Freeman B.D., Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity, *Science* 356, 2017, 6343
15. Nunes S. P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W., Ulbricht M., Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes, *J. Membr. Sci.* 598, 2020, 117761
16. Mitchell J.K., On the penetration of gases. *Am. J. Med. Sci.* 1833, 25:100-112
17. Graham T., On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. Part I. action of a septum caoutchouc. *Philos Mag.* 32, 1866, 401
18. Graham T., *Philos Mag* 32, 1866, 503
19. Barrer R.M., Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers, *Trans. Faraday Soc.* 35, 1939, 628-656
20. Barrer R.M., The zone of activation in rate processes, *Trans. Faraday Soc.* 39, 1943, 237-241
21. Ismail A.F, David L.I.B., A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.* 193, 2001, 1-18
22. Baker R. W., Low B. T., Gas Separation Membrane Materials: A Perspective, *Macromolecules* 47, 2014, 6999-7013
23. Lonsdale H.K., Merten U., Riley R.L., Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 1965, 1341
24. Castel Ch., Bounacer R., Favre E., Engineering of Membrane Gas Separation Processes: State of the Art and Prospects, *J. Membr Sci Res FIMTEC / Membrane*

Processes Research Laboratory, 2020, ff10.22079/JMSR.2020.123897.1363ff. fhal-02873050f

25. Koros W. J., Fleming G. K., Membrane-based gas separation, *J. Membr. Sci.* 83, 1993, 1-80
26. Favre E., Polymeric membranes for gas separation. *Comprehensive Membrane Science and Technology*, E. Drioli & L. Giorno Eds, Volume II, pp155-212, Elsevier, New York, 2017 (ISBN 978-0-08-093250-7)
27. Galizia M., Chi S.W., Smith Z. P., Merkel T. C., Baker R. W., Freeman B. D., Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities, *Macromolecules* 50, 2017, 7809-7843 DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01718 [44]
28. Ismail A.F., Kulbe K.C., Matsuura T., Gas separation membranes, 1st edition, Springer, New York, 2015 DOI 10.1007/978-3-319-01095-3
29. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Polymer-Ionic Liquid composite membranes for propane/propylene separation by facilitated transport, *J. Membr. Sci.* 444, 2013, 164- 172
30. Ortiz A., Galán L.M., Gorri D., de Haan A. B., Ortiz I., Kinetics of reactive absorption of propylene in RTIL-AG⁺ media, *Sep. Purif. Technol.* 73(2) 2010, 106-113
31. Ortiz A., Ruiz A., Gorri D., Ortiz I., Room temperature ionic liquid with silver salt as efficient reaction media for propylene/propane separation: Absorption equilibrium, *Sep. Purif. Technol.* 63(2) 2008, 311-318
32. Ortiz A., Galán L.M., Gorri D., de Haan A. B., Ortiz I., Reactive Ionic Liquid Media for the Separation of Propylene/Propane Gaseous Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(16) 2010, 7227-7233
33. Ortiz A., Gorri D., Irabien A., Ortiz I., Separation of propylene/propane mixtures using Ag⁺-RTIL solutions. Contactor design and comparison, *J. Membr. Sci.* 350, 2010,130-141
34. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Experimental study of the separation of propane/propylene mixtures by supported ionic liquid membranes containing Ag⁺-RTILs as carrier, *Sep. Purif. Technol.* 97, 2012, 83-89
35. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Using Membrane Reactive Absorption Modeling to Predict Optimum.Process Conditions in the Separation of Propane-Propylene Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 2013, 8843–8855
36. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D., Palomar J., Ortiz I., Screening of RTILs for propane/propylene separation using COSMO-RS methodology, *Chem. Eng. J.* 220, 2013, 284-293
37. Faiz R., Fallanza M., Ortiz I., Li K., Separation of olefin/paraffin gas mixtures using ceramic hollow fiber membrane contactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(23) 2013, 7918-7929
38. Faiz R., Fallanza M., Boributh S., Jiratananon R., Ortiz I., Li K., Long term stability of PTFE and PVDF membrane contactors in the application of propylene/propane separation using AgNO₃ solution, *Chem. Eng. Sci.* 94, 2013, 108-119
39. Gorri D., Ruiz A., Ortiz A., Ortiz I., The use of ionic liquids as efficient extraction medium in the reactive separation of cycloolefins from cyclohexane, *Chem. Eng. J.* 154, 2009, 241-245
40. Zarca R., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., A practical approach to fixed-site-carrier facilitated transport modeling for the separation of propylene/propane mixtures through silver-containing polymeric membranes, *Sep. Purif. Technol.* 180, 2017, 82-89

41. Zarca R., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Generalized predictive modeling for facilitated transport membranes accounting for fixed and mobile carriers, *J. Membr. Sci.* 542, 2017, 168-176
42. Campos A., dos Reis R., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., A Perspective of Solutions for Membrane Instabilities in Olefin/Paraffin Separations: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018 (31) 2018, 10071-10085
43. Zarca R., Campos A., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Comprehensive study on PVDF-HFP/BMI₂BF₄/AgBF₄ membranes for propylene purification, *J. Membr. Sci.* 572, 2019, 255-261
44. Xu L., Rungta M., Brayden M., Martínez, M.V., Stears B.A., Barbay G.A., Koros W., Olefins-selective asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes for hybrid membrane-distillation processes for olefin/paraffin separations, *J. Membr. Sci.* 423-424, 2012, 314–323
45. Askari, M., Chung, T.-S., Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.* 444, 2013, 173-183
46. Liu J., Liu Y., Talay D.K., Calverley E., Brayden M., Martínez M., A new carbon molecular sieve for propylene/propane separations, *Carbon* 85, 2015, 201-211
47. Li K., Olson D.H., Seidel J., Emge Th. J., Gong H. Zeng H., Li J., Zeolitic imidazolate frameworks for kinetic separation of propane and propene, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2009, 10368-10369
48. Demir M.G.A., Propane/propylene separation in ion-exchanged zeolitelike metal organic frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.* 198, 2014, 185-193
49. Kwon H.T., Jeong H.K., Improving propylene/propane separation performance of Zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes, *Chem. Eng. Sci.* 124 2015, 20-26
50. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Polymer-ionic liquid composite membranes for propane/propylene separation by facilitated transport, *J. Membr. Sci.* 444, 2013, 164-172
51. Zarca R., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Generalized predictive modeling for facilitated transport membranes accounting for fixed and mobile carriers, *J. Membr. Sci.* 542, 2017, 168-176
52. Ravanchi M.T., Kaghazchi T., Kargari A., Supported liquid membrane separation of propylene-propane mixtures using a metal ion carrier, *Desalination* 250, 2010, 130-135
53. Kang S.W., Lee D.H., Park J.H., Effect of the polarity of silver nanoparticles induced by ionic liquids on facilitated transport for the separation of propylene/propane mixtures, *J. Membr. Sci.* 322, 2008, 281-285
54. Jeong S., Kang S.W., Effect of Ag₂O nanoparticles on long-term stable polymer/AgBF₄/Al(NO₃)₃ complex membranes for olefin/paraffin separation, *Chem. Eng. J.* 2017, 500-504
55. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I., Improving the mass transfer rate in G-L membrane contactors with ionic liquids as absorption medium. Recovery of propylene, *J. Membr. Sci.* 385– 386, 2011, 217- 225
56. Zarca R., Ortiz A., Gorri D., Biegler L.T., Ortiz I., Optimized distillation coupled with state-of-the-art membranes for propylene purification, *J. Membr. Sci.* 556, 2018, 321-328
57. Zarca R., Ortiz A., Gorri D., Biegler L. T., Ortiz I., Optimization of multistage olefin/paraffin membrane separation processes through rigorous modeling, *AIChE J.* 65 (6) 2019, e16588

58. Robeson L.I. M., The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.* 320 (1-2) 2008, 390-400
59. David O.C., Gorri D., Urriaga A.M., Ortiz I., Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane, *J. Membr. Sci.* 378, 2011, 359-368
60. David O. C., Gorri D., Nijmeijer K., Ortiz I., Urriaga A.M., Hydrogen separation from multicomponent gas mixtures containing CO, N₂ and CO₂ using Matrimid® asymmetric hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 419-420, 2012, 49-56
61. Yáñez Díaz M., Ortiz Sanz de Aja A., Gorri D., Ortiz I., Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (33) 2021, 17507-17521
62. David O. C., Zarca G., Gorri D., Ortiz I., Urriaga A.M., On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate, *Sep. Purif. Technol.* 97, 2012, 65-72
63. Zarca G., Ortiz I., Urriaga A.M., Copper(I)-containing supported ionic liquid membranes for carbon monoxide/nitrogen separation, *J. Membr. Sci.* 438, 2013, 38-45
64. Zarca G., Ortiz I., Urriaga A.M., Kinetics of the carbon monoxide reactive uptake by an imidazolium chlorocuprate (I) ionic liquid, *Chem. Eng. J.* 252, 2014, 298-304
65. Zarca G., Urriaga A., Ortiz I., Cañizares P., Rodrigo M.A., Carbon monoxide reactive separation with basic 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate(I) ionic liquid: Electrochemical determination of mass transport properties, *Sep. Purif. Technol.* 141, 2015, 31-37
66. Zarca G., Horne W.J., Ortiz I., Urriaga A.M., Bara J.E., Synthesis and gas separation properties of poly (ionic liquid) - ionic liquid composite membranes containing a copper salt, *J. Membr. Sci.* 515, 2016, 109-114
67. Xie K., Fu Q., Qiao G., Webley P.A., Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture, *J. Membr. Sci.* 572, 2018, 38-60
68. Yampolskii Y., Belov N., Alentiev A., Perfluorinated polymers as materials of membranes for gas and vapor separation, *J. Membr. Sci.* 598, 2020, 117779
69. White L.S., Wei X., Pande S., Wu T., Merkel T.C., Extended flue gas trials with a membrane-based pilot plant at a one-ton-per-day carbon capture rate, *J. Membr. Sci.* 496, 2015, 48-57
70. Pohlmann J., Bram M., Wilkner K., Brinkmann T., Pilot scale separation of CO₂ from power plant flue gases by membrane technology, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 53, 2016, 56-64
71. Sandru M., Kim T.-J., Capala W., Huijbers M., Hägg, M.-B., Pilot scale testing of polymeric membranes for CO₂ capture from coal fired power plants, *Energy Procedia* 37, 2013, 6473-6480
72. Dong S., Wang Z., Sheng M., Qiao Z., Wang J., High-performance multi-layer composite membrane with enhanced interlayer compatibility and surface crosslinking for CO₂ separation, *J. Membr. Sci.* 610, 2020, 118221
73. Wu H., Li Q., Sheng M., Wang Zh., Zhao S., Wang J., Mao S., Wang D., Guo B., Ye N., Kang G., Li M., Cao Y., Membrane Technology for CO₂ capture: From pilot-scale investigation of two-stage plant to actual system design, *J. Membr. Sci.* 624, 2021, 119137
74. Hesselmann F., Scherenberg N., Bongartz P., Djeljadini S., Wessling M., Cornelissen Ch., Schmitz-Rode Th., Steinseifer U., Jansen S.V., Arens J., Structure-dependent gas transfer performance of 3D-membranes for artificial membrane lungs, *J. Membr. Sci.* 634, 2021, 119371

75. Gómez P., Aldaco R., Ibáñez R., Ortiz I., Modelling of pervaporation processes controlled by concentration polarization, *Comp. Chem. Eng.* 31(10) 2007, 1326-1335
76. Urtiaga A.M., Gorri D., Ortiz I., Modeling of the concentration-polarization effects in a pervaporation cell with radial flow, *Sep. Purif. Technol.* 17, 1999, 41-51
77. Urtiaga A.M., Gorri D., Beasley J.K., Ortiz I., Mass transfer analysis of the pervaporative separation of chloroform from aqueous solutions in hollow fiber devices, *J. Membr. Sci.* 156, 1999, 275-291
78. Urtiaga A.M., Gorri D., Ortiz I., Mass transfer modelling in the pervaporation of VOCs from diluted Solutions, *AIChE J.* 48(3) 2002, 572-581
79. Casado C., Urtiaga A., Ortiz I., Pervaporation and gas separation using microporous membranes, *J. Membr. Sci.* 13, 2008, 217-253
80. Urtiaga A.M., Gorri D., Casado C., Ortiz I., Pervaporative dehydration of industrial solvents using a zeolite NaA commercial membrane, *Sep. Purif. Technol.* 32 (1-3) 2003, 207-213
81. Urtiaga A.M., Gorri D., Casado C., Ortiz I., Behaviour of a zeolite 4-A commercial membrane in the dehydration of industrial solvents by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 257 (1-2) 2004, 161-17
82. Casado C., Urtiaga A.M., Gorri D., Ortiz I., Pervaporative dehydration of organic mixtures using a commercial silica membrane. Determination of kinetic parameters, *Sep. Purif. Technol.* 42, 2005, 39-45
83. Urtiaga A.M., Gorri D., Ortiz I., Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents, *Sep. Purif. Technol.* 49(3) 2006, 245-252
84. Urtiaga A.M., Casado C., Asaeda A., Ortiz I., Comparison of SiO₂-ZrO₂-50% and commercial SiO₂ membranes on the pervaporative dehydration of organic solvents, *Desalination* 193, 2006, 97-102
85. Gorri D., Urtiaga A.M., Ortiz I., Pervaporative recovery of acetic acid from an industrial effluent. Comparative analysis of commercial membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(4) 2005, 977-985
86. Gómez P., Daviou C., Eliceche A.M., Ibáñez R., Ortiz I., Comparative behaviour of hydrophilic membranes in the pervaporative dehydration of cyclohexane, *J. Membr. Sci.* 279, 2006, 635-644
87. Liu G., Jin W., Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives, *J. Membr. Sci.* 636, 2021, 119557
88. García V., Diban N., Gorri D., Keiski R., Urtiaga A.M., Ortiz I., Separation and concentration of bilberry impact aroma compound from dilute model solution by pervaporation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83(7) 2008, 973-982
89. Diban N., Urtiaga A.M., Ortiz I., Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane, *Desalination* 224(1-3) 2008, 34-39
90. Ortiz I., Alonso P., Urtiaga A.M., Pervaporation of azeotropic mixtures ethanol/ethyl tert-butyl ether: Influence of membrane conditioning and operation variables on pervaporation flux, *Desalination* 149, 2002, 67-72
91. Gorri D., Ibáñez R., Ortiz I., Comparative study of the separation of methanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane, *J. Membr. Sci.* 280 (1-2) 2006, 582-593
92. Arregoitia-Sarabia C., González-Revuelta D., Fallanza M., Gorri D., Ortiz I., Polymer inclusion membranes containing ionic liquids for the recovery of n-butanol from ABE solutions by pervaporation, *Sep. Purif. Technol.* 248 (1) 2020, 117101
93. Ortiz I., Gorri D., Casado C., Urtiaga A.M., Modelling of the pervaporative flux through hydrophilic membranes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 2005, 397-405

94. Cheng X., Pan F., Wang M., Li, W., Song Y., Liu G., Yang H., Gao B., Wu H., Jiang Zh., Hybrid membranes for pervaporation separations, *J. Membr. Sci.* 541, 2017, 329-346
95. Ansari A.J., Hai F.I., Price W.E., Drewes J.E., Nghiem, L.D., Forward osmosis as a platform for resource recovery from municipal wastewater - A critical assessment of the literature, *J. Membr. Sci.* 529, 2017, 195-206
96. Shaffer D. L., Werber J., Jaramillo H., Lin Sh., Elimelech M., Forward Osmosis: Where are we now?, *Desalination* 356, 2015, 271-284
97. Jones E., Qadir M., van Vliet M.T.H., Smakhtin V., Kang S.-M., The state of desalination and brine production: A global outlook, *Sci. Total Environ.* 657, 2019, 1343–1356
98. Loeb, S., The Loeb-Sourirajan Membrane: How it Came About, Retrieved from <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/bk-1981-0153.ch001>
99. Wiles L., Peirtsegaale E., Reverse Osmosis: A History and Explanation of the Technology and How it Became so Important in desalination, Proc. 79th International Water Conference, 2018; www.eswp.com/water
100. Eke J., Yusuf A., Giwa A., Sodiq A., The global status of desalination: An assessment of current desalination technologies, plants and capacity, *Desalination* 495, 2020, 114633
101. Lim Y.J., Goh K., Kurihara M., Wang R., Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication. A review, *J. Membr. Sci.* 629, 2021, 119292
102. Curto D., Franzitta V., Guercio A., A review of the water desalination technologies, *Appl. Sci.* 2021, 11, 670. Doi. Org 10.3390
103. Yang Z., Guo H., Tang Ch. Y., The upper bound of thin-film composite (TFC) polyamide membranes for desalination, *J. Membr. Sci.* 590, 2019, 117297
104. Nassrullah H., Anis Sh. F., Hashaikeh R., Hilal N., Energy for desalination: A state-of-the-art review, *Desalination* 491, 2020, 114569
105. Logan B-E., Elimelech M., Membrane-based processes for sustainable power generation using water, *Nature* 488, 2012, 313-319
106. Achilli, A., Childress, A.E., Pressure retarded osmosis: From the vision of Sidney Loeb to the first prototype installation. Review, *Desalination* 261, 2010, 205-211
107. Yip N. Y., Elimelech, M., Thermodynamic and energy efficiency analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis, *Environ. Sci. Technol.* 46, 2012, 5230-5239
108. Pattle, R. E., Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pil, *Nature* 174, 1954, 660
109. Loeb S., Van Hessen F., Shahaf D., Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis II: Experimental results and projected energy costs, *J Membr. Sci.* 1, 1976, 249-269
110. Yu X., Zhu Y., Zhang T., Deng L., Li P., Wang X., Hsiao B.S., Heparinized thin-film composite membranes with sub-micron ridge structure for efficient hemodialysis, *J. Membr. Sci.* 599, 2020, 117706
111. Wang J., Liu Z., Qiu M., He Ch., Heparin-mimicking semi-interpenetrating composite membrane with multiple excellent performances for promising hemodialysis, *J. Membr. Sci.* 618, 2021, 118740
112. Xiong Z., Liu F., Lin H., Li J., Wang Y., Covalent bonding of heparin on the crystallized poly(lactic acid) (PLA) membrane to improve hemocompatibility via surface cross-linking and glycidyl ether reaction, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2, 2016, 2207-2216

113. Li J., Liu F., Qin Y., He J., Xiong Z., Deng G., Li Q., A novel natural hirudin facilitated anti-clotting polylactide membrane via hydrogen bonding interaction, *J. Membr. Sci.* 523, 2017, 505-514
114. Song H., Ran F., Fan H., Niu X., Kang L., Zhao C., Hemocompatibility and ultrafiltration performance of surface-functionalized polyethersulfone membrane by blending comb-like amphiphilic block copolymer, *J. Membr. Sci.* 471, 2014, 319-327
115. Ran F., Nie S., Zhao W., Li J., Su B., Sun S., Zhao C., Biocompatibility of modified polyethersulfone membranes by blending an amphiphilic triblock co-polymer of poly(vinyl pyrrolidone)-b-poly(methyl methacrylate)-b-poly(vinyl pyrrolidone), *Acta Biomater.* 7, 2011, 3370-3381
116. Ji H.F., He C., Wang R., Fan X., Xiong L., Zhao W.F., Zhao C.S., Multifunctionalized polyethersulfone membranes with networked submicrogels to improve antifouling property, antibacterial adhesion and blood compatibility, *Mater. Sci. Eng. C* 96, 2019, 402-411
117. Ji H.F., Xiong L., Shi Z.Q., He M., Zhao W.F., Zhao C.S., Engineering of hemocompatible and antifouling polyethersulfone membranes by blending with heparin-mimicking microgels, *Biomater. Sci.* 5, 2017, 1112-1121
118. Zhao W., Huang J., Fang B., Nie S., Yi N., Su B., Li H., Zhao C., Modification of polyethersulfone membrane by blending semi-interpenetrating network polymeric nanoparticles, *J. Membr. Sci.* 369, 2011, 258-266
119. Irfan M., Idris A., Yusof N.M., Khairuddin N.F.M., Akhmal H., Surface modification and performance enhancement of nano-hybrid f-MWCNT/PVP90/PES hemodialysis membranes, *J. Membr. Sci.* 467, 2014, 73-84
120. Yu X., Zhu Y., Zhang T., Deng L., Li P., Wang X., Hsiao B.S., Heparinized thin-film composite membranes with sub-micron ridge structure for efficient hemodialysis, *J. Membr. Sci.* 599, 2020, 117706
121. Zhu L., Liu F., Yu X., Xue L., Poly(Lactic acid) hemodialysis membranes with poly (lactic acid)-block-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) copolymer as additive: preparation, characterization, and performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 2015, 17748-17755
122. Zhu L.-J., Liu F., Yu X.-M., Gao A.-L., Xue L.-X., Surface zwitterionization of hemocompatible poly(lactic acid) membranes for hemodiafiltration, *J. Membr. Sci.* 475, 2015, 469-479
123. Liu J., Lu X., Shu G., Ni F., Li k., Kong X., Zheng Sh., Ma R., Li T., Yang J., Structure design and performance study on filtration-adsorption bifunctional blood purification membrane, *J. Membr. Sci.* 636, 2021, 119535
124. Chew J. W., Kilduff J., Belfort G., The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration: An update, *J. Membr. Sci.* 601, 2020, 117865
125. Anvari A., Yancheshme A.A., Kekre K. M., Ronen A., State-of-the-art methods for overcoming temperature polarization in membrane distillation process: A review, *J. Membr. Sci.* 616, 2020, 118413
126. Naidu , G., Tijing L.D., Johir, Md A.H., Shon, H., Vigneswaran, S., Hybrid membrane distillation: Resource, nutrient and energy recovery, *J Membr. Sci.* 599, 2020, 117832
127. Chabanon E., Mangin D., Charcosset C., Membranes and crystallization processes: state of the art and prospects, *J. Membr. Sci.* 509, 2016, 57-67
128. Quist-Jensen C.A., Ali A., Mondal S., Macedonio F., Drioli E., A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions, *J. Membr. Sci.* 505, 2016, 167-173

129. Flexer V., Baspineiro C.F., Galli C.I., Lithium recovery from brines: a vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing, *Sci. Total Environ.* 639, 2018, 1188-1204
130. Naidu G., Ryu S., Thiruvengkatachari R., Choi Y., Jeong S., Vigneswaran S., A critical review on remediation, reuse, and resource recovery from acid mine drainage, *Environ. Pollut.* 247, 2019, 1110-1124
131. Xie M., Shon H.K., Gray S.R., Elimelech M., Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: technology, challenges, and future direction, *Water Res.* 89, 2016, 210-221
132. Volpin F., Chekli L., Phuntsho S., Ghaffour N., Vrouwenvelder J.S., Shon H.K., Optimisation of a forward osmosis and membrane distillation hybrid system for the treatment of source-separated urine, *Sep. Purif. Technol.* 212, 2019, 368-375
133. Li Z., Siddiqi A., Anadon L.D., Narayanamurti V., Towards sustainability in water-energy nexus: ocean energy for seawater desalination, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 2018, 3833-3847
134. Lin S., Yip N.Y., Cath T.Y., Osuji C.O., Elimelech M., Hybrid pressure retarded osmosis-membrane distillation system for power generation from low-grade heat: thermodynamic analysis and energy efficiency, *Environ. Sci. Technol.* 48, 2014, 5306-5313
135. Han G., Zuo J., Wan C., Chung T.-S., Hybrid pressure retarded osmosis-membrane distillation (PRO-MD) process for osmotic power and clean water generation, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 1, 2015, 507-515
136. Tufa R.A., Curcio E., Brauns E., van Baak W., Fontananova E., Di Profio G., Membrane distillation and reverse electrodialysis for near-zero liquid discharge and low energy seawater desalination, *J. Membr. Sci.* 496, 2015, 325-333
137. Lee S., Choi J., Park Y.-G., Shon H., Ahn C.H., Kim S.-H., Hybrid desalination processes for beneficial use of reverse osmosis brine: current status and future prospects, *Desalination* 454, 2019, 104-111
138. Urriaga A.M., Ruiz G., Ortiz I., Kinetic analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions, *J. Membr. Sci.* 165(1) 2000, 99-110
139. Yao M., Woo Y.C., Tijing L.D., Choi J.-S., Shon H.K., Effects of volatile organic compounds on water recovery from produced water via vacuum membrane distillation, *Desalination* 440, 2018, 146-155
140. Diban N., Voinea O.C., Urriaga A.M., Ortiz I., Vacuum Membrane Distillation of the main pear aroma compound: experimental study and mass transfer modelling, *J. Membr. Sci.* 326, 2009, 64-75
141. Urriaga A.M., Gorri E.D., Ruiz G., Ortiz I., Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams, *Sep. Purif. Technol.* 22-23, 2001, 327-337
142. Donnan F.G., Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie, *Z. für Elektrochem. und Angew. Phys. Chem.* 17, 1911, 572-581
143. Strathmann H., Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination* 264, 2010, 268-288
144. Luo, T., Abdu, S., Wessling, M., Selectivity of ion exchange membranes: A review, *J. Membr. Sci.* 555, 2018, 429-454
145. Wojnarowska Z., Feng H., Diaz M., Ortiz A., Ortiz I., Knapik-Kowalczyk J., Vilas M., Verdía P., Tojo E., Saito T., Stacy E. W., Kang N.-G., Mays J.W., Kruk D., Włodarczyk P., Sokolov A. P., Bocharova V., Paluch M., Revealing the Charge

Transport Mechanism in Polymerized Ionic Liquids: Insight from High Pressure Conductivity Studies, *Chem. Mater.* 29 (19) 2017, 8082-8092

146. Mier P., Ibáñez R., Ortiz I., Influence of ion concentration on the kinetics of electro dialysis with bipolar membranes, *Sep. Purif. Technol.* 59(2) 2008, 197-205

147. Ibáñez R., Pérez A., Gómez P., Urutiaga A.M., Ortiz I., Acid and base recovery from softened reverse osmosis (RO) brines. Experimental assessment using model concentrates, *Desalination* 309, 2013, 165-170

148. Párnámáe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeskov N., Zabolotskii V., Hamelers H.V.M., Tedesco M., Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications, *J. Membr. Sci.* 617, 2021, 118538

149. Ran J., Wu L., He Y., Yang Zh., Wang Y., Jiang Ch., Ge L., Bakangura E., Xu T., Ion exchange membranes: New developments and applications, *J. Membr. Sci.* 522, 2017, 267-291

150. Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P., Urutiaga A.M., Ortiz I., Irabien J.A., Nanofiltration Separation of polyvalent and monovalent anions in Desalination brines, *J. Membr. Sci.* 473, 2015, 16-27

151. Ortiz-Albo P., Ibáñez R., Urutiaga A., Ortiz I., Phenomenological prediction of desalination brines nanofiltration through the indirect determination of zeta potential, *Sep. Purif. Technol.* 210, 2019, 746-753

152. Merlet R.B., Pizzoccaro-Zilamy M-A., Nijmeijer A., Winnubst L., Hybrid ceramic membranes for organic solvent nanofiltration: State-of-the-art and challenges, *J. Membr. Sci.* 599, 2020, 117839

153. Gómez-Coma L., Ortiz-Martínez V. M., Palacio L., Prádanos P., Fallanza M., Ortiz A., Ibáñez R., Ortiz I., Modeling the influence of divalent ions on membrane resistance and electric power in reverse electro dialysis, *J. Membr. Sci.* 592, 2019, 117385

154. Ortiz-Martínez V.M., Gómez-Coma L., Tristán C., Pérez G., Ortiz A., Ibáñez R., Ortiz I., A comprehensive study on the effects of operation variables on reverse electro dialysis performance, *Desalination* 482, 15 May 2020, 114389

155. Tristán C., Fallanza M., Ibáñez R., Ortiz I., Recovery of Salinity Gradient Energy in Desalination Plants by Reverse Electro dialysis, *Desalination* 496, 2020, 114699

156. Yip N. Y., Vermaas D.A., Nijmeijer K., Elimelech M., Thermodynamic, Energy Efficiency, and Power Density Analysis of Reverse Electro dialysis Power Generation with Natural Salinity Gradients, *Environ. Sci. Technol.* 48, 2014, 4925-4936

157. Lee J.-B., Park K. -K., Eum H., Lee C.-W., Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization, *Desalination* 196 (1-3) 2006, 125-134

158. Logan, B.E., Regan, J.M. Microbial fuel cells-challenges and applications, *Environ. Sci. Technol.* 40, 2006, 5172-5180

159. Dai, Q., Zhao, Z., Shi, M., Deng, C., Zhang, H., Li, X., Ion conductive membranes for flow batteries: Design and ions transport mechanism, *J. Membr. Sci.* 632, 2021, 119355

160. Hsu W.Y., Gierke T.D., Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *J. Membr. Sci.* 13, 1983, 307-326

161. Schmidt-Rohr K., Chen Q., Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nat. Mater.* 7, 2008, 75-83

162. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C., The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19, 1981, 1687-1704

163. Wojnarowska Z., Knapik J., Diaz M., Ortiz A., Ortiz I., Paluch Ma., Conductivity Mechanism in Polymerized Imidazolium-Based Protic Ionic Liquid [HSO₃-BVIm][OTf]: Dielectric Relaxation Studies, *Macromolecules* 47(12) 2014, 4056-4065

164. Díaz M., Ortiz A., Ortiz I., Progress in the use of Ionic Liquids as Electrolyte membrane in Fuel Cells, *J. Membr. Sci.* 469, 2014, 379-396
165. Díaz M., Ortiz A., Isik M., Mecerreyes D., Ortiz I., Highly conductive electrolytes based on poly ([HSO₃BVIM][TFO]) / [HSO₃BMIM][TFO] mixtures for anhydrous fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 2014, 11294-11302
166. Teixeira F.C., de Sá A.I., Teixeira A.P.S., Ortíz-Martínez V.M., Ortiz A., Ortiz I., Rangel, C.M., New modified Nafion-biophosphonic acid composite membranes for enhanced proton conductivity and PEMFC performance, *Int. J. Hydrogen Energy* 46(33) 2021, 17562-17571
167. Bringas E., San Roman M.F., Irabien J. A., Ortiz I., An overview on the mathematical modelling of liquid membrane separation processes in hollow fibre contactors, *J. Chem. Technol. Biotech.* 84, 2009, 1583-1614
168. San Román F., Bringas E., Ibáñez R., Ortiz I., Liquid Membrane Technology: Fundamentals and review of its applications, *J. Chem. Technol. Biotech.* 85, 2010, 2-10
169. Salazar E., Ortiz M.I., Urtiaga A.M., Irabien A., Kinetics of the separation - concentration of Cr(VI) with emulsion liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1992, 1523-1529
170. Alonso A.I., Urtiaga A.M., Irabien A., Ortiz I., Extraction of Cr(VI) with Aliquat 336 in hollow fiber contactors: mass transfer analysis and modelling, *Chem. Eng. Sci.* 49(6), 1994, 901-909
171. Ortiz I., Galán B., Irabien A., Kinetic analysis of the simultaneous non-dispersive extraction and back-extraction of Cr(VI), *Ind. Eng. Chem. Res.* 75(4) 1996, 1369-1377
172. Bringas E., San Román M.F., Ortiz I., Separation and recovery of anionic pollutants by the emulsion pertraction technology. Remediation of polluted groundwaters with Cr(VI), *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 2006, 4295-4303
173. Bringas E., San Román M.F., Urtiaga A.M., Ortiz I., Intensification of membrane processes. Remediation of groundwaters by emulsion pertraction as a case study, *Desalination* 200(1-3) 2006, 459-461
174. Alonso A.I., Galán B., González M., Ortiz I., Experimental and theoretical analysis of a NDSX pilot plant for the removal of Cr(VI) from a galvanic process waste waters, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (4) 1999, 1666-1675
175. Ortiz I., San Román M.F., Corvalán S.M., Eliceche A.M., Modeling and optimization of an emulsion pertraction process for removal and concentration of Cr(VI), *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2003, 5891-5899
176. Galán B., Castañeda D., Ortiz I., Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground waters: a comparative study of ion-exchange technologies, *Water Res.* 39(18) 2005, 4317-4324
177. Galán B., Calzada M., Ortiz I., Recycling of Cr(VI) by membrane solvent extraction: Long term performance with the mathematical model. *Chem, Eng. J.* 124, 2006, 71-79
178. Galán B., Castañeda D., Ortiz I., Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters, *J. Hazard. Mater.* 152, 2008, 795-804
179. Samaniego H., San Román M.F., Ortiz I., Kinetics of zinc recovery from spent pickling effluents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2007, 907-912
180. Carrera J.A., Bringas E., San Román F., Ortiz I., Selective membranes alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents, *J. Membr. Sci.* 326(2) 2009, 672-680

181. Carrera J.A., Muñoz E., Bringas E., San Román M.F., Ortiz I., Influence of Operating Variables on the Recovery of Zinc from Spent Pickling Effluents using the Emulsion Pertraction Technology, *Desalination* 246, 2009, 302-306
182. San Román F., Ortiz-Gándara I., Ibáñez R., Ortiz I., Hybrid membrane process for the recovery of major components (zinc, iron and HCl) from spent pickling effluents, *J. Membr. Sci.* 415-416, 2012, 816-823
183. San Román F., Ortiz-Gándara I., Bringas E., Ortiz I., Membrane selective recovery of HCl, zinc and iron from simulated mining effluents, *Desalination* 440, 15, 2018, 78-87
184. Mediavilla R., Ortiz I., Urutiaga A., Selective extraction of zinc and iron from passivating baths. *Desalination* 250(3) 2010, 1014-1015
185. Urutiaga A.M., Bringas E., Mediavilla R., Ortiz I., The role of liquid membranes in the selective separation and recovery of zinc for the regeneration of Cr(III) passivation baths, *J. Membr. Sci.* 356, 2010, 88-95
186. Dibán N., Urutiaga A.M., Ortiz M.I., Zinc recovery and waste sludge minimization from chromium passivation baths, *J. Hazard. Mater.* 192(2) 2011, 801-807
187. Dibán N., García V., Alguacil F., Ortiz I., Urutiaga A.M., Temperature enhancement of zinc and iron separation from Chromium (III) passivation baths by emulsion pertraction technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2012, 9867–9874
188. García V., Steegh W., Bouten M., Ortiz I., Urutiaga A., Implementation of an eco-innovative separation process for a cleaner chromium passivation in the galvanic industry, *J Clean Produc.* 59, 2013, 274-283
189. Laso J., García V., Bringas E., Urutiaga A. M., Ortiz I., Selective Recovery of Zinc over Iron from Spent Pickling Wastes by Different Membrane-based Solvent Extraction Process Configurations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 2015, 3218-3224
190. Carrillo-Abad J., García-Gabaldón M., Ortiz-Gándara I., Bringas E., Urutiaga A.M., Ortiz I., Pérez-Herránz V., Selective recovery of zinc from spent pickling baths by the combination of membrane-based solvent extraction and electrowinning technologies, *Sep Purif. Technol.* 151, 2015, 232-242
191. Hosseini S.S., Nazif A., Shahmirzadi M.A.A., Ortiz I., Fabrication, tuning and optimization of poly(crilonitrile) nanofiltration membranes for effective nickel and chromium removal from electroplating wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 187, 2017, 46-59
192. Galán B., San Román M.F., Irabien A., Ortiz I., Viability of the separation of Cd from highly concentrated Ni-Cd mixtures by non-dispersive solvent extraction, *Chem. Eng. J.* 70, 1998, 237-43
193. Ortiz I., San Román F., Galán B., Kinetics of the recovery of Cd from highly concentrated aqueous solutions by non-dispersive solvent extraction, *Chem. Eng. J.* 81 (1-3) 2001, 129-136
194. Ortiz I., Galán B., San Román F., Ibáñez R., Kinetics of the Separation of Multicomponent Mixtures by Non-Dispersive Solvent Extraction, *AIChE J.* 47(4) 2001, 895-904
195. Alonso A.I., Urutiaga A.M., Zamacona S., Irabien A., Ortiz I., Kinetic Modelling of cadmium removal from phosphoric acid by non-dispersive solvent extraction, *J. Membr. Sci.* 130, 11997, 93-203
196. Ortiz I., Alonso A.I., Urutiaga A.M., Demircioglu M., Kocacik N., Kabay N., An integrated process for the removal of Cd and U from wet phosphoric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (6) 1999, 2450-2459

197. Urutiaga A.M., Alonso A.I., Ortiz I., Daoud J.A., El-Reefy S.A., Perez de Ortiz S., Gallego T., Comparison of Liquid membrane Processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid, *J. Memb. Sci.* 164 (1-2) 2000, 229-240
198. Urutiaga A., Pérez G., Ortiz I., Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrates, *Desalination* 331, 2013, 26-34
199. Krzeminski P., Leverette L., Malamis S., Katsou E., Membrane bioreactors- A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, *J. Membr. Sci.* 527, 2017, 207-227
200. Shi Y., Huang J., Zeng G., Cheng W., Hu J., Photocatalytic membrane in water purification: is it stepping closer to be driven by visible light?, *J. Membr. Sci.* 584, 2019, 364-392
201. Iglesias O., Rivero M.J., Urutiaga A.M., Ortiz I., Membrane-based photocatalytic systems for process intensification, *Chem. Eng. J.* 305, 2016, 136-148
202. O'Brien O.C.P., A perspective on the application of operando characterization to probe the structure, performance, and dynamics of membranes under realistic operating conditions, *J. Membr. Sci.* 619, 2021, 118751
203. Qing W., Li X., Shao S., Shi X., Wang J., Feng Y., Zhang W., Zhang W., Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling: A review, *J. Membr. Sci.* 583, 2019, 118-138
204. Deibert W., Ivanova M. E., Baumann S., Guillon O., Meulenberg Wh. A., ion-conducting ceramic membrane reactors for high temperature applications, *J. Membr. Sci.* 54, 2017, 79-97
205. Huang Y., Feng X., Polymer-enhanced ultrafiltration: Fundamentals, applications and recent developments, *J. Membr. Sci.* 586, 2019, 53-83
206. Pellegrino J., Schulte L.R., de la Cruz J., Stodt C., Membrane processes in nanoparticle production, *J. Membr. Sci.* 522, 2017, 245-256
207. Bernardo P., Iulianelli A., Macedonio F., Drioli E., Membrane technologies for space engineering, *J. Membr. Sci.*, 626, 2021, 119177
208. Pérez-González A., Urutiaga A., Ibáñez R., Ortiz I., State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates, *Water Res.* 46, 2012, 267-283
209. Tu Y.-M., Prospective applications of nanometer-scale pore size biomimetic and bioinspired membranes, *J. Memb. Sci.* 620, 2021, 118968
210. Wu T., Prasetya N., Li K., Recent advances in aluminium-based metal-organic frameworks (MOF) and its membrane applications, *J. Memb. Sci.* 615, 2020, 118493
211. Dibán N., Urutiaga A.M., Ortiz I., Ereña J., Bilbao J., Aguayo A.T., Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO₂ *Chem, Eng. J.* 234, 2013, 140 -148
212. Dibán N., Urutiaga A.M., Ortiz I., Ereña J., Bilbao J., Aguayo A.T., Improved performance of a PBM reactor for simultaneous CO₂ capture and DME synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 2014, 19479-19487

DISCURSO DE CONTESTACIÓN

DEL

Excmo. Sr. D. ARTURO ROMERO SALVADOR

Excmo. Sr. Presidente,
Excmas. Sras y Sres. Académicos,
Señoras y Señores,

Tengo el honor y la satisfacción de dar cumplimiento en este acto de toma de posesión de la medalla número 19, al acuerdo de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, para que, en su nombre, presente y dé la bienvenida a la Excm. Sra. D^a. Inmaculada Ortiz Uribe.

Mi agradecimiento a los miembros de la academia y a su presidente, Profesor Jesús María Sanz Serna, por esta designación que me permite resumir los méritos científicos de la nueva académica, cuya brillante carrera he seguido de cerca con mucho interés y admiración.

La Profesora Ortiz es una reconocida especialista en operaciones destinadas a separar componentes de un gas o de un líquido, utilizando membranas para establecer el contacto adecuado entre las fases que intervienen en el proceso.

Son pioneras sus contribuciones en la formulación de modelos para el diseño del proceso y la selección de los materiales que permiten hacer viable la separación. Partiendo del conocimiento de los fenómenos que caracterizan las operaciones con membrana, orientó su investigación hacia una gran variedad de aplicaciones con el fin de ofrecer esta tecnología a la industria interesada en procesos, potencialmente, más competitivos y sostenibles que los convencionales.

Ha sabido unir la investigación fundamental, dirigida hacia la búsqueda de nuevo conocimiento en operaciones de separación, con la destinada a la transferencia de los resultados obtenidos en laboratorio a instalaciones industriales que requieren estas operaciones, tanto en sus procesos de fabricación como en el tratamiento de sus corrientes residuales para evitar que sustancias contaminantes se dispersen en el medio.

Gracias a su valía, esfuerzo y personalidad, la Universidad de Cantabria ha consolidado un grupo universitario, dedicado a la investigación y aplicación de la tecnología de membranas en actividades tan diversas como la industria química, el tratamiento de agua, la energía o la salud, que ha alcanzado el reconocimiento internacional en la comunidad de Ingeniería Química.

Inmaculada Ortiz Uribe nació en Bilbao y obtuvo la Licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad del País Vasco. Después de una estancia de postgrado en Alemania, a principios de los ochenta, en el Institut für Anorganische und Analytische Chemie I de la Justus-Liebig Universität. Giessen- y en Bayer, Leverkusen, regresó a la Universidad del País Vasco para realizar su tesis, donde se doctoró en 1985 investigando un proceso químico en el que intervienen tres fases y tienen lugar varias reacciones para transformar los reactivos en el producto principal y en diferentes subproductos.

Para ampliar su formación, realizó una estancia postdoctoral en el Imperial College de la Universidad de Londres, en un grupo que había iniciado el estudio de las membranas líquidas para mejorar los procedimientos de separación en los que intervienen fases líquidas. A su regreso a España, en 1988, obtuvo la plaza de Profesora Titular en la Universidad del País Vasco y cuatro años después en la Universidad de Cantabria. En 1996 la Cátedra en la Universidad de Huelva y un año después en la Universidad de

Cantabria, donde ha realizado la mayor parte de su carrera académica. Fue profesora invitada dentro del programa Fullbright, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Carnegie Mellon, Pittsburgh, EEUU, y académica visitante en la Universidad de Wuhan, China, la Universidad de Oulu (Finlandia), Instituto de Tecnología Química (Bombay, India), Instituto de Tecnología en la universidad de Tashken (Uzbekistan), Universidad Autónoma de Méjico (Ciudad de Méjico), Universidad Nacional del Sur (Argentina), KAUST university (Arabia), universidad del Noroeste en Potchefstroom (Sudáfrica), Universidad Católica de Lovaina (Bélgica), universidad de Dublin (Irlanda), Universidad de Oporto (Portugal) y universidad Tecnológica de Delft (Holanda)

Su actividad docente e investigadora no le ha impedido ocupar puestos de responsabilidad en la administración universitaria y en la gestión de programas científicos nacionales y europeos. Fue directora del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cantabria durante 10 años, Vocal del Comité CNAI para la evaluación de la actividad investigadora en el área de Química, Gestora de tres Programas Nacionales de I+D, “Procesos y Productos Químicos”, “Medio Ambiente” y “Recursos Naturales: Tecnologías Ambientales”, Coordinadora del Área de Tecnología Química de la ANEP, Representante española del Comité Científico de los Programas de I+D de la Unión Europea, INTAS, COST, y JPI WATER.

Desde su incorporación a la Universidad de Cantabria, centró su investigación en los procesos de separación con membranas, tema que había iniciado en el Imperial College. Poco a poco fue montando un laboratorio en el que se podía estudiar el comportamiento y capacidad de las membranas líquidas para extraer selectivamente metales pesados contenidos en corrientes residuales de industrias del entorno. Para resolver problemas inherentes al manejo de dos fluidos inmiscibles sin barrera de separación, abordó el estudio de la separación de componentes de fases líquidas utilizando diferentes tipos y configuraciones de membranas sólidas

A medida que se identificaban, cuantificaban y acoplaban los fenómenos individuales que tienen lugar en los procesos con membranas y se disponía de modelos capaces de simular unidades de separación, fueron apareciendo colaboraciones con empresas interesadas en explorar las posibilidades de incorporar esta tecnología en sus instalaciones. La necesidad de disponer de datos que no podían obtenerse en los pequeños equipos de laboratorio, sumada a la necesidad de validar las predicciones de los modelos, impulsaron la construcción de plantas piloto capaces de operar en continuo y con corrientes procedentes de las propias industrias. El grupo liderado por la Dra. Ortiz Uribe logró interesar a organismos públicos y a empresas privadas para implicarse en el proyecto. Con los fondos aportados por estas instituciones, diseñaron y construyeron las instalaciones apropiadas y, también, superaron la dificultad que supone operar en continuo, durante tiempos prolongados, en un Departamento Universitario.

Los resultados del trabajo realizado por la Profesora Ortiz Uribe, más de cuatrocientos artículos, aparecen publicados en revistas de máxima difusión. Sus publicaciones han logrado 12.000 citas, de las que 16 tienen más de 100 referencias, y el índice H de su autora es de 55 (Web of Science). Debo señalar que estos indicadores de calidad son muy altos en el área de Ingeniería Química. Esta amplia labor investigadora ha ido acompañada de una destacada labor de formación como se deduce de las cuarenta y ocho tesis doctorales que ha dirigido. Estos alumnos se han formado en la Universidad de Cantabria, gracias a las becas y contratos conseguidos en programas nacionales y

Europeos, así como a la financiación procedente de organismos de sus propios países y a los fondos aportados por empresas.

El interés de la Profesora Ortiz Uribe por aplicar los conocimientos y la experiencia adquirida en el estudio de procesos con membrana, está reflejado en los informes técnicos para las empresas con las que ha contratado la investigación para abordar un determinado problema: Endesa, Repsol Química, Acciona Agua, Derivados del Flúor, Solvay, ARIES Ingeniería y Sistemas, Bayer Hispania. También ha trabajado con la Consejerías del Medio Ambiente de los Gobiernos del País Vasco y de Cantabria, entre otras muchas instituciones, y ha registrado seis patentes de invención entre 2006 y 2018.

En 2006 fue promotora y cofundadora de la empresa de base tecnológica spin-off APRIA SYSTEMS S. L., cuyo principal activo es el capital humano procedente de jóvenes formados en el grupo de investigación que lidera. Entre sus objetivos destaca el acercamiento de los resultados de investigación y desarrollo, alcanzados con la ejecución de proyectos en el Departamento universitario, a usuarios externos. La empresa sirve de puente, entre la universidad, las empresas y organismos públicos, lo que facilita la transferencia del conocimiento a la innovación tecnológica. Desde su creación, esta empresa ha realizado más de 20 proyectos de I+D+i en colaboración con socios industriales y el propio grupo de investigación de la universidad. Y ha experimentado un crecimiento sostenido, pasando de 1 empleado en 2006 a 11 doctores, 3 ingenieros y 2 técnicos de operación en 2021. Actualmente dispone de una amplia cartera de productos y desarrollos basados en la tecnología de membranas que son comercializados a nivel mundial.

Otro indicador del prestigio científico de la Profesora Ortiz Uribe es su incorporación a Consejos editoriales de revistas, las invitaciones a impartir conferencias plenarias en congresos y en diferentes universidades, o las distinciones científicas con que ha sido reconocido su trabajo. Como muestra de ello: Editora Asociada de la revista Journal of Chemical Technology, 2018 y Scientific Reports 2021; premio Burdinola 2009 las Aplicaciones Industriales de la Tecnología de Membranas, Premio de Investigación en Química Aplicada “Profesor Martínez Moreno” 2014, premio de investigación CIDETEC 2015, Premio del Grupo Ingeniería Química de la Real Sociedad Española de Química a la “Trayectoria en Ingeniería Química” y Premio de la Asociación Nacional de Químicos de España “Innovación y Transferencia”, ambos en 2019, etc.

En el discurso que acabamos de escuchar, Inmaculada Ortiz Uribe ha analizado los fundamentos de los procesos de separación con membranas, la evolución de los materiales empleados para fabricarlas, las principales aplicaciones de esta tecnología y las previsibles contribuciones a la consecución de varios Objetivos de Desarrollo Sostenible en el horizonte 2030.

Uno de los grandes desafíos a los que se enfrenta la humanidad es alcanzar un desarrollo industrial sostenible. La forma de satisfacer la creciente demanda de progreso, aportando materias primas, energía y productos, bajo las limitaciones que impone el concepto de desarrollo sostenible, es un problema complejo. Desde hace unos años, se pretende aumentar la competitividad de las industrias, haciendo que sus procesos de fabricación sean más eficientes, más rápidos y benignos con el medio ambiente. La aplicación de esta estrategia en industrias químicas y en muchas relacionadas con ella, petróleo, farmacéutica, alimentaria, medioambiental, textil, sanitaria, electrónica etc., se basa en procesos más compactos y que reducen el uso de materiales, el consumo de energía y la producción de residuos.

Es necesario desarrollar procesos industriales innovadores, de bajo coste y no contaminantes; conseguir que la producción sea segura y libre de defectos; realizar el diseño del proceso sobre la base de que es necesario reducir emisiones contaminantes y hacer un uso más racional de los recursos naturales.

La ciencia y la tecnología de membranas ofrecen opciones para concebir y diseñar nuevos procesos con los que aproximarse a un desarrollo industrial sostenible. Las ventajas que, en principio, ofrecen los procesos de transferencia a través de una pared que aísla dos fases fluidas y que restringe selectivamente la transferencia de diferentes especies químicas, frente a otros procedimientos, justifican su desarrollo y creciente implantación. En la actualidad, los procesos de membrana compiten con otras tecnologías de separación en términos de eficiencia energética, rendimiento, selectividad e inversión de capital, en una gran variedad de aplicaciones, como obtención de agua potable, generación de energía, reparación de tejidos, producción farmacéutica, envasado de alimentos, etc. También son competitivas y aplicables en las etapas de separación que se requieren en los procesos empleados para fabricar muchos productos, desde la industria química hasta la industria electrónica.

Uno de los primeros desplazamientos de tecnologías convencionales por tecnologías de membrana, se produjo en el proceso de desalación de agua, donde los procesos térmicos han sido sustituidos gradualmente por la ósmosis inversa. Aunque esta tecnología sea la dominante en el suministro de agua dulce a partir de agua de mar, se enfrenta a algunos problemas que afectan a la sostenibilidad.

Por ejemplo, la forma más común de eliminar la salmuera procedente de la desalación es la descarga directa al mar. Sin embargo, como esta práctica genera preocupaciones ambientales, es necesario tomar medidas para minimizar sus impactos. La destilación por membrana, con la que es posible evitar la descarga de corrientes líquidas, y la ósmosis directa son tecnologías potencialmente válidas para tratar la salmuera procedente de la ósmosis inversa y reducir el efecto adverso de su vertido en el medio receptor.

También, y a pesar de los continuos avances, sigue siendo un proceso que consume mucha energía, incluso las plantas de última generación consumen entre 2 y 4 kWh de electricidad (incluyendo la energía necesaria para el pretratamiento, el postratamiento y el transporte) y emiten más de un kg de dióxido de carbono por metro cúbico de agua dulce producida. Para minimizar el consumo de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero, además de integrar fuentes de energía renovable (energía, solar, eólica, etc.) en el proceso de desalación, es preciso emplear membranas de ósmosis inversa con elevada permeabilidad y selectividad.

Estudios en plantas de desalinización con diferentes membranas han puesto de manifiesto que aumentos modestos en la permeabilidad y en la selectividad (menor permeabilidad a la sal) mejoran el proceso tanto en la demanda de energía como en la calidad de producto. Del mismo modo, en la separación de gases con membranas permeables- captura de CO₂, mezclas de hidrocarburos, gases ácidos del gas natural, etc.- se necesitan materiales con alta permeabilidad y elevada selectividad del componente a separar. Ambos parámetros determinan la eficiencia de la tecnología de separación de gases con membrana. Con las membranas de selectividad elevada se obtiene un producto de gran pureza, mientras que las membranas de alta permeabilidad necesitan menores áreas de superficie activa para tratar una cantidad de gas. La optimización simultánea de ambos parámetros está limitada por la relación de compensación permeabilidad/selectividad, según la cual los materiales con mayor permeabilidad a los gases son los que presentan menor selectividad, y al

revés. Esta limitación de compensación fue cuantificada por Robeson utilizando datos de permeabilidad y selectividad obtenidos de la literatura publicada. En el gráfico de Robeson, que representa el logaritmo de la selectividad frente a la permeabilidad del componente del gas más permeable, los materiales que exhiben una eficiencia de separación de gases muy alta estarían hacia la derecha y por encima del límite superior.

El gran esfuerzo de investigación que se ha realizado para diseñar materiales con los que sintetizar membranas poliméricas ha permitido aumentar la eficiencia de separación de gases. Se puede aumentar la selectividad controlando la afinidad entre los componentes de la mezcla de alimentación y la superficie de la membrana, el tamaño efectivo de los poros y la distribución de tamaños, así como la permeabilidad de la membrana. Los resultados obtenidos en la separación de propano/propileno por la Profesora Ortiz Uribe, han supuesto un avance espectacular en términos del binomio permeabilidad-selectividad al sobrepasar el límite superior del diagrama de Robeson.

Los logros alcanzados con estos procesos de separación en diferentes campos han impulsado la investigación en ingeniería química orientada a materiales. Además de definir estrategias de preparación de nuevos materiales basadas en los principios de la ingeniería química, se diseñan técnicas innovadoras que utilizan estos desarrollos para acoplar operaciones de diferente naturaleza en un solo equipo.

Un caso representativo de esta integración son los reactores de membrana en los que realiza simultáneamente la reacción química y la separación de componentes. Entre las ventajas generales de esta integración en una sola unidad se puede destacar la menor huella ambiental, menor coste del equipo, menor consumo de energía y mayor eficiencia. También son importantes los beneficios adicionales que proporcionan las sinergias entre los dos procesos. Se pueden obtener mayores conversiones en reacciones limitadas termodinámicamente y aumentar la velocidad de reacción al eliminar continuamente del medio productos de la transformación. En reacciones complejas cuando algunas etapas tienen lugar en serie, se puede aumentar la selectividad separando productos intermedios.

Dependiendo del papel asignado a la membrana, se han desarrollado dos configuraciones básicas. Una, reactor de membrana inerte, en la que la membrana sólo desempeña la función de separación, y otra, reactor de membrana catalíticamente activa, que incorpora la doble función de catálisis y de separación. Esta última opción permite que la membrana remueva el producto en el mismo lugar en que se forma, evitando cualquier efecto desfavorable que puedan provocar en el proceso. Sin embargo, como muchas variables están acopladas, esta configuración proporciona un menor grado de libertad para el diseño y control del proceso.

Los modelos matemáticos de las operaciones de membrana son imprescindibles para diseñar, controlar y predecir el comportamiento de las instalaciones. Con un modelo suficientemente detallado y fiable, se pueden conocer los problemas operativos de la membrana y, por tanto, tomar acciones preventivas para mitigarlos y prolongar su vida útil. Los distintos procesos de membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, pervaporación, etc.) necesitan modelos específicos porque los mecanismos de transporte son diferentes. La formulación de los modelos tropieza con la dificultad de comprender completamente las relaciones entre los muchos factores que afectan al proceso. La Dra. Ortiz Uribe es una de las investigadoras que más ha contribuido al modelado y simulación de procesos basados en la tecnología de membranas.

En los últimos cuarenta años se han producido grandes avances en la ciencia y la ingeniería de materiales para membranas. Si bien esta tecnología se está haciendo cada vez más visible y las membranas han encontrado una posición significativa en diferentes campos, el impacto en nuestra sociedad está apenas en sus comienzos. Por su carácter interdisciplinario, debe contribuir a la solución de diferentes problemas estratégicos que aparecen en el camino hacia un desarrollo sostenible. Como en cualquier proyecto de esta naturaleza, los resultados de cada uno de los científicos, ingenieros y empresarios implicados son muy importantes, pero estériles si no se reúnen los resultados y conocimientos de todos ellos.

Finalizo mi cometido dando la bienvenida, en nombre de los miembros de la Real Academia de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, a la nueva Académica Excma. Sra. D^a. Inmaculada Ortiz Uribe, deseándole una larga estancia entre nosotros y una fructífera colaboración en las tareas nuestra Academia.