



## FENOMENOS DE TRANSPORTE A TRAVES DE MEMBRANAS

### 1 — INTRODUCCION

Uno de los problemas fundamentales de la industria química es la separación, concentración y purificación de las sustancias presentes en una mezcla. En los últimos años las técnicas convencionales de separación como son la destilación, la cristalización, la extracción de disolventes, etc. se han visto suplementadas por un nuevo tipo de procesos que utilizan las membranas semipermeables como barreras de separación.

Realmente estos procesos son conocidos desde la Antigüedad. El poeta latino Lucrecio en su famoso poema *De natura rerum* (60 años A.C.) cuenta como el hombre aprendió primero a purificar el agua filtrándola a través de la tierra o la arena. Después y durante muchos siglos para separar las sustancias en suspensión de un líquido se utilizaron arcillas, gelatinas, resinas, pergaminos y membranas intestinales como la vejiga de cerdo. En 1688 La Hire escribía que esta vejiga era más permeable al agua que al alcohol y en 1774 el Abate Nollet, utilizando membranas inorgánicas como barreras semipermeables, descubría los fenómenos osmóticos que condujeron mucho más tarde a la formulación de las leyes coligativas (leyes de Van't Hoff) y culminó con la termodinámica de las soluciones de Gibbs.

Graham en 1861 demostró que existían membranas permeables a las sustancias disueltas de bajo peso molecular, pero prácticamente impermeables a las partículas coloidales. Si se sitúa una de estas membranas en el fondo de una vasija donde se introduce la dispersión coloidal y se introduce el conjunto en un recipiente que contiene el disolvente, las moléculas y los iones disueltos pasan a través de la membrana y se separan de la disolución coloidal (fig. 1).

La diálisis tuvo en la historia de la química-física coloidal un papel capital. Se aplica todavía como procedimiento de separación y purificación en partículas, para eliminar de una solución coloidal las moléculas o iones que contiene. Así se purifican las macromoléculas de origen biológico: proteínas, enzimas, hormonas, etc. Se utiliza igualmente para recuperar la sosa en las industrias celulósicas, en la industria azucarera para separar las melazas de las sales minerales que perjudican la cristalización, para la purificación de los jabones, hidrocarburos, etc. Es un procedimiento que presenta la ventaja de no

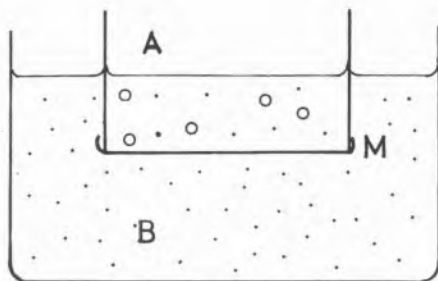


Fig. 1

Dializador de Graham. En A se sitúa la solución que encierra macromoléculas o partículas coloidales (O) y pequeñas moléculas o iones (\*); en B el disolvente; entre los dos la membrana M. Las partículas de débil peso molecular pasan de A a B por difusión

necesitar más que un dispositivo muy simple y poco costoso. Su principal inconveniente es la duración del proceso, que puede durar varios días.

Durante la segunda guerra mundial los científicos que prepararon la bomba atómica de Hiroshima consiguieron separar los átomos de uranio-235 y uranio-238 (sólo los primeros eran aptos para la fisión nuclear) convirtiéndolos en compuestos gaseosos y la mezcla se difundía lentamente a través de una delgada pared porosa. A pesar de la pequeña diferencia de masa entre ambos tipos de uranio, el gas compuesto de partículas más ligeras se difundía a través de la pared a una velocidad algo más rápida que el formado por partículas más pesadas.

Recientemente el interés científico de los procesos de membranas ha sido estimulado por la purificación en gran escala de los productos químicos, utilizando nuevas técnicas como la cromatografía, la electroforesis, el refinado por zonas, etc., en lugar de las técnicas tradicionales, como eran la sedimentación, la destilación o la cristalización. A ello contribuyó también el descubrimiento de la difusión del hidrógeno a través del paladio hace ahora unos 100 años. El paladio es atravesado por el hidrógeno con preferencia a los demás gases en virtud de un efecto catalítico (fig. 2). La red metálica disocia el hidrógeno en protones y electrones que pueden pasar a través de la lámina metálica y se recombinan al otro lado. Por esta razón las membranas de Pd son tan útiles en la purificación del hidrógeno.

Otra razón del énfasis actual en la investigación de membranas es biológica. Los especialistas en citología, patología y farmacología estudian intensamente los límites de las células — las membranas — donde se encuentran los centros activos que controlan el transporte químico a través de las mismas.

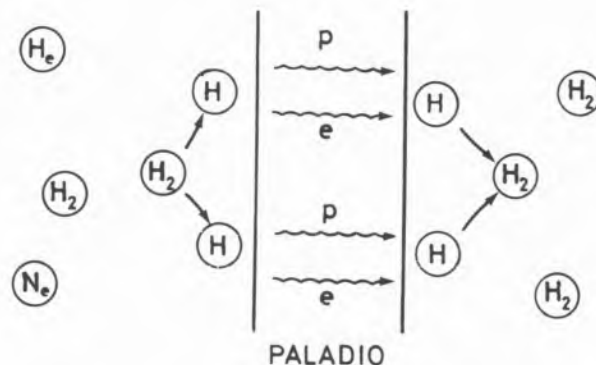


Fig. 2

El hidrógeno gaseoso atraviesa el paladio en virtud de un efecto catalítico

El estudio de los fenómenos de transporte a través de las membranas puede ayudar a entender la estructura de las membranas biológicas. El lado práctico de tal estudio puede verse en las *unidades de hemodiálisis* utilizadas para purificar la sangre, los denominados *riñones artificiales* y en las unidades de oxigenación utilizadas en operaciones de corazón extracorpóreas mediante el llamado *pulmón artificial*.

Los geólogos utilizan membranas como modelos para la unión entre esquistos impermeables y areniscas portadoras de agua y petróleo.

Los físicos utilizan membranas de intercambio iónico para hacer rectificadores y amplificadores electrolíticos (no electrónicos).

Los ingenieros especiales, en un tipo de célula combustible hidrógeno-oxígeno utilizada por vez primera en el vehículo Geminis-5, utilizaron una membrana de intercambio iónico como electrolito sólido hermético. Otras dos razones han espolado el resurgir actual de las membranas. Una, el interés masivo por parte de muchos gobiernos para encontrar procedimientos económicos para desalinizar el agua del mar y aguas subterráneas salobres. La otra razón es la habilidad siempre creciente de los químicos de polímeros para obtener membranas orgánicas ajustadas ("tailor-made") a una tarea definida, como desalinizar el agua del mar, purificar la sangre, concentrar o fraccionar soluciones macromoleculares, limpiar efluentes industriales, etc.

En muchos casos los procesos de separación mediante membranas son más rápidos, más eficaces y más económicos que las técnicas convencionales. A veces la ventaja es sustancial, como ocurre en las industrias de alimentos y de medicamentos, pues la separación con membranas puede verificarse

a la temperatura ambiente evitando que los constituyentes sean dañados o químicamente alterados. Hoy la investigación en el campo de las membranas incluye varias disciplinas científicas:

- (1) Los químicos de polímeros desarrollan nuevos materiales.
- (2) Los termodinámicos describen las propiedades de transporte según la teoría de los procesos irreversibles y definen modelos que predicen las características de separación de una membrana.
- (3) Los ingenieros químicos utilizan los modelos desarrollados para diseñar procesos de separación en la industria química.

Nuestros trabajos en el Departamento de Termología de la Universidad Complutense de Madrid se incluyen en el Apartado [2] y en esta charla pretendemos exponer los principios fundamentales de los procesos de transporte a través de las membranas y nuestra modesta contribución a los mismos.

## 2 — DEFINICION Y TIPOS DE MEMBRANAS

No es fácil dar una definición completa y precisa de una membrana que cubra todos sus aspectos. La definición se simplifica si nos limitamos a las membranas artificiales o sintéticas, y prescindimos de fenómenos como el transporte activo que se presenta en las membranas de las células vivas.

En sentido general, una membrana sintética es un sistema que separa dos medios distintos y restringe el transporte a su través de las especies químicas de un modo específico. Una membrana puede ser, según su estructura homogénea o heterogénea. Sin embargo, puede ser desconcertante comprobar que lo que llamamos membrana homogénea puede estar formada por tres fases separadas (por ejemplo, una parte hidrófoba, otra parte hidrofílica y una tercera de agua). El término homogéneo se usa aquí para expresar que la membrana posee algún grado de transparencia a la luz y que ha sido formada a partir de un sólo componente polimérico. En cambio, una membrana heterogénea puede estar construida con un solo material activo (usualmente una sustancia cristalina o cuasicristalina y no necesariamente un polímero) disperso en un soporte elastomérico como caucho o en un soporte plástico amorfo.

Según su carga una membrana puede ser neutra o transportar cargas positivas, negativas o ambas. Su espesor puede variar entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $1 \text{ cm}$ . Su resistencia eléctrica puede oscilar entre miles de megohms y fracciones de  $1 \text{ ohm}$ . La transferencia de masa a través de una membrana puede ser causada por difusión de partículas individuales o por flujo convectivo inducido por un campo eléctrico o por un gradiente de concentración, presión o temperatura, es decir, por una fuerza termodinámica generalizada.

El requisito fundamental de una membrana es el siguiente: cuando se interpone entre dos fases, ejerce un control selectivo del transporte de materia y de energía entre ellas. Así una membrana se define por su función y no por su composición o forma. Todas las membranas poseen una propiedad en común: *restringen el paso de diversas especies químicas de un modo muy específico*. El mecanismo de transporte a través de la membrana depende de su estructura y ésta puede controlarse por el método de preparación.

Así, ya hemos visto que existen membranas cuyo efecto selectivo depende de procesos catalíticos (como ocurre con el paladio y otros metales nobles). Otras discriminan las moléculas en función del tamaño del poro. Cuando éste posee un diámetro superior a  $50 \text{ \AA}$  el mecanismo de transporte es fundamentalmente de tipo convectivo; las membranas se llaman *macroporosas* y actúan como auténticas barreras o filtros moleculares (fig. 3). Son muy importantes en la diálisis, ultrafiltración y presión osmótica.

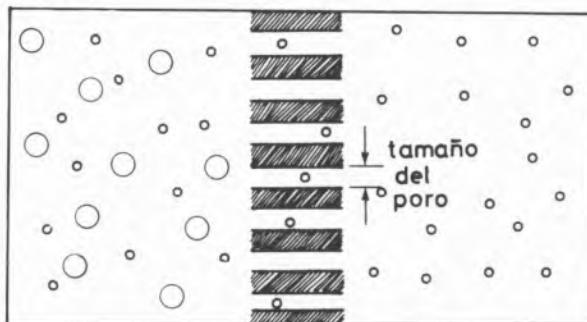


Fig. 3

Membrana de barrera molecular que discrimina las moléculas en función del tamaño del poro

En cambio, las *membranas microporosas* poseen unos huecos tan estrechos (inferiores a  $50 \text{ \AA}$ ) que el transporte sólo puede explicarse por intercambio de posiciones de las moléculas o iones móviles dentro

de la membrana. El acoplamiento de flujos puede despreciarse y el transporte por convección no es posible. A este tipo de membranas corresponde la hiperfiltración.

Las *membranas hidrofílicas* verifican su función selectiva gracias a su capacidad de romper la estructura de "clusters" o racimos de moléculas de agua no coordinadas con iones salinos. Las moléculas disgregadas atraviesan la membrana mientras que los "clusters" salinos permanecen al otro lado y se produce la separación. Otras membranas tienen una avidez semejante por disolventes no acuosos (fig. 4).



Fig. 4

Membrana hidrofílica

Desde hace pocos años la sofisticación ha llegado al extremo de construir *membranas asimétricas*, es decir láminas cuya composición del polímero cambia a través del espesor. Este avance es importante, pues "el gradiente de composición" da a la membrana propiedades direccionales muy valiosas: las moléculas pasan en una dirección y no en la otra (fig. 5). Es la propia membrana la que ocasiona la direccionalidad y no los gradientes de presión, con-

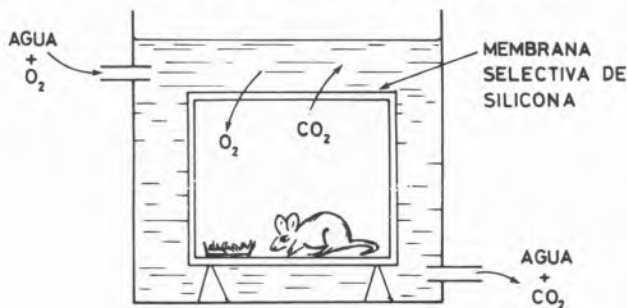


Fig. 5

Una membrana de caucho de silicona incolora cierra parcialmente el tanque situado bajo el agua en donde vive el hamster. Bajo condiciones apropiadas de presión y de flujo de agua la membrana extrae selectivamente el O<sub>2</sub> del agua en una dirección y el CO<sub>2</sub> en dirección opuesta permitiendo la función respiratoria del animal

centración, temperatura, etc. Este es un paso importante para la comprensión de los fenómenos de transporte unidireccionales que con tanta frecuencia se encuentran en los sistemas biológicos, si bien todavía queda un largo camino para la polimerización de membranas con una propagación controlada estereoespecífica.

Una forma de conseguir la discriminación de los iones a través de una barrera es aprovechar su carga eléctrica mediante las *membranas de intercambio iónico*. Estas membranas son electrolíticamente conductoras en el seno de electrolitos. Pueden ser de varios tipos:

- Intercambio catiónico (polímeros cargados negativamente). Dejan pasar solamente a los cationes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, etc.).
- Intercambio aniónico (polímeros cargados positivamente). Dejan pasar solamente a los aniones (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>...).
- Anfóteras (mezcla de las dos anteriores).
- Bipolares (laminado de a) y b)).
- Mosaico (mezcla por regiones de a) y b)).

En la estructura química (polímeros orgánicos de tipo poliestireno-divinil-benceno) estas membranas contienen posiciones en donde los iones cargados de un determinado signo (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>...) están fijos. Cada una de las cargas fijas (por enlaces covalentes) está equilibrada eléctricamente por un contra-ión de carga opuesta. Los contra-iones son móviles (enlaces iónicos) y cambian fácilmente de lugar con otros iones móviles de igual carga, de modo que la solución atraviesa la membrana: diálisis permiónica, electrodiálisis y piezodiálisis. Cuando las cargas fijas son negativas y los contra-iones positivos, la membrana deja pasar preferentemente los iones positivos y viceversa (fig. 6).

Una medida de la selectividad que proporcionan las membranas de intercambio iónico viene dada por la siguiente comparación. El "poro" más ancho en una membrana no cargada que es suficientemente pequeño para evitar el flujo convectivo de pequeñas moléculas o iones, pero todavía suficientemente grande para permitir su difusión es de 15 Å. En cambio, las membranas de intercambio iónico pueden rechazar iones de tamaño idéntico de la misma carga con poros de 40 Å de anchura.



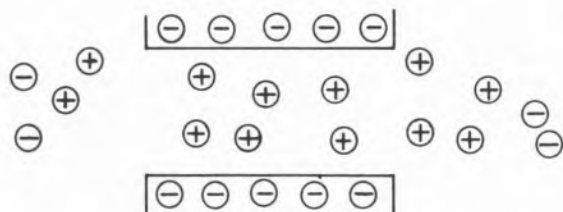


Fig. 6

*Membrana catiónica. Los aniones son repelidos y los cationes toman parte preferente en el proceso de transporte a través de la membrana*

Cuando una membrana de intercambio iónico se introduce en una solución salina acuosa, sus paredes se hinchan y se establece un equilibrio, "el equilibrio de Donnan", según el cual el producto de las actividades de los iones de signo contrario en la fase acuosa dentro de un cambiador iónico es igual al producto de las actividades de los mismos en la solución externa; por ejemplo:

$$[(a_{Na^+}) (a_{Cl^-})]_{membrana} = [(a_{Na^+}) (a_{Cl^-})]_{solución}$$

es decir, los iones móviles se distribuyen entre las dos fases de modo que cada una de ellas sea eléctricamente neutra y los potenciales químicos de las especies que se difunden sean iguales. Estas condiciones implican que los cationes penetran más fácilmente que los aniones en el seno de una red polianiónica y a la inversa. Por ello, una membrana formada a partir de un políácido es más permeable a los cationes que a los aniones (fig. 7).

- anión libre
- catión libre
- anión fijo

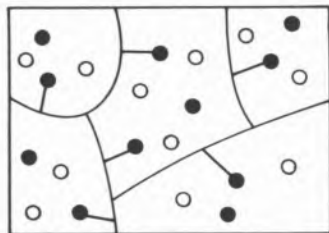


Fig. 7

*Introducción de un electrolito en una red polianiónica. La electro-neutralidad de la fase hinchada implica una penetración más fácil, es decir, una filtración más rápida de los iones libres cuyo signo es opuesto al de los lugares ionizados de la red macromolecular*

Las *membranas bipolares* consisten en una combinación de capa doble de regiones aniónicas y catiónicas, cuyo conjunto actúa como el análogo electro-lítico de una unión electrónica p-n (fig. 8).

Una *membrana mosaico* (fig. 9) es simplemente una membrana de intercambio iónico dentro de la

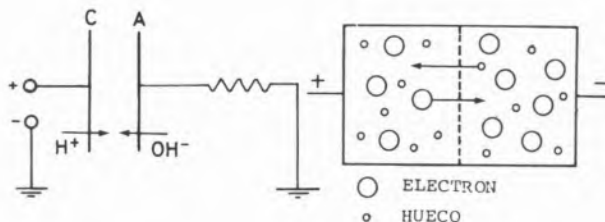


Fig. 8

*Membrana bipolar y su analogía electrónica*

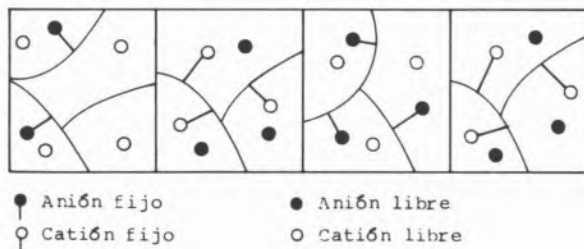


Fig. 9

*Membrana mosaico*

cual las áreas aniónicas y catiónicas se distribuyen en capas paralelas. Artificialmente se han construido membranas de este tipo asimétricas (mediante un gradiente en la composición) con lo cual se consigue discriminar entre iones del mismo signo, pero con carga diferente.

Las *membranas anfóteras* difieren de las membranas mosaico en el hecho de que sus regiones aniónicas y catiónicas están tan intermezcladas que son físicamente indistinguibles.

### 3 — FENOMENOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS

La separación en los procesos de membrana es el resultado de las diferencias en las velocidades de transporte de las especies químicas a través de la interfase. La velocidad de transporte y por tanto, la magnitud del flujo, viene determinada por la fuerza o fuerzas que actúan sobre los componentes individuales y de su movilidad y concentración en la interfase. La movilidad depende del tamaño molecular del soluto y de la estructura física de la membrana (dureza, cristalinidad, flexibilidad de la cadena del polímero, tamaño del poro, etc.) y la concentración del soluto en la interfase depende fundamentalmente de la compatibilidad química del soluto y del material de la interfase.

El proceso de transporte en sí mismo es un proceso no equilibrado y convencionalmente se describe por una ecuación fenomenológica que relaciona el flujo con la fuerza conjugada en forma proporcional.

Tabla 1  
Relaciones fenomenológicas entre diversos flujos y las correspondientes fuerzas conjugadas

Relación fenomenológica	Flujo	Fuerza conjugada	Constante de probabilidad
Ley de Fick $J = -D\Delta C$	Masa J	Diferencia de concentración, $\Delta C$ (o potencial químico, $\Delta\mu$ )	Coefficiente de difusión D
Ley de Ohm $I = \frac{\Delta\epsilon}{R}$	Intensidad de corriente I	Diferencia de potencial $\Delta\epsilon$	Conductancia eléctrica 1/R
Ley de Fourier $Q = K\Delta T$	Calor Q	Diferencia de temperatura $\Delta T$	Conductividad térmica k
Ley de Hagen-Poiseuille $V = h_d \Delta P$	Volumen V	Diferencia de presión $\Delta P$	Permeabilidad hidrodinámica $h_d$

En la Tabla 1 se exponen algunas de estas ecuaciones fenomenológicas más familiares:

Las fuerzas impulsoras en algunos procesos de membrana pueden ser interdependientes dando lugar a nuevos efectos. Así, un flujo de calor  $J_q$  puede ser impulsado por un gradiente de temperaturas  $\Delta T$  (conducción térmica ordinaria) o por un gradiente de presiones,  $\Delta P$  (efecto mecánico-calórico). Igualmente un flujo de volumen  $J_v$  puede estar impulsado por un gradiente de presiones  $\Delta P$  (permeabilidad hidráulica) o por un gradiente de temperaturas  $\Delta T$  (termoósmosis). Si el  $\Delta T$  permanece constante la variación de presión necesaria para que el flujo  $J_v$  se anule se denomina *diferencia de presión termoosmótica* (fig. 10).

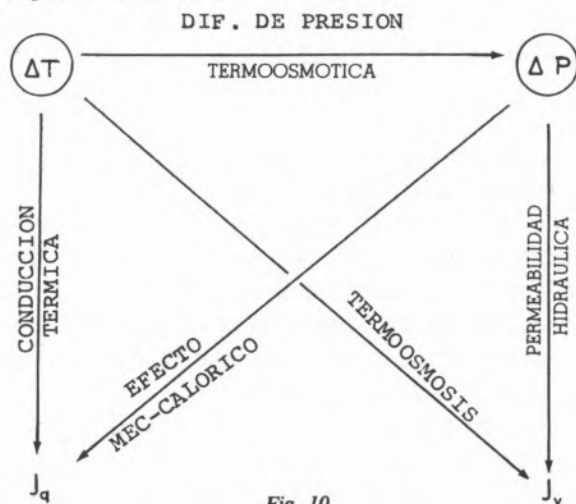


Fig. 10

Flujos de calor y volumen impulsados por gradientes de temperatura y presión

Si acoplamos además el gradiente de concentración o potencial químico se produce un flujo de volumen,  $J_v$  (ósmosis) y un flujo iónico  $J_i$  (diálisis). Este último puede producirse también por causa de un gradiente de presión  $\Delta P$  (piezo-diálisis). Si la presión hidrostática es superior a la osmótica se produce un flujo de volumen en sentido inverso,  $J_v$  (ósmosis inversa). El flujo de calor dirigido por el gradiente de potencial se denomina *efecto Dufour* y el flujo de materia producido por el gradiente de temperaturas se llama *efecto Soret*, (fig. 11).

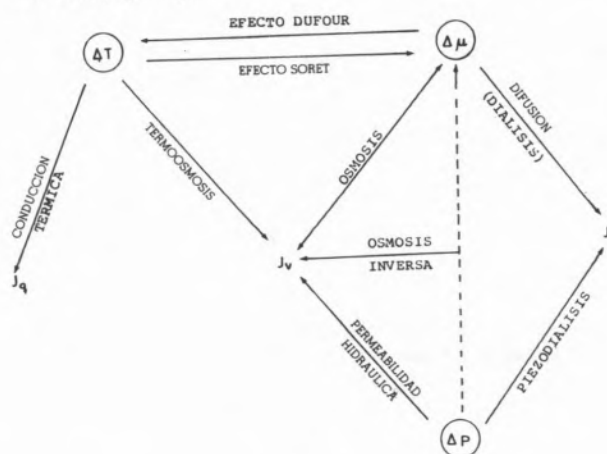


Fig. 11

Flujos acoplados a los gradientes de temperatura, presión y potencial químico

Del mismo modo, la introducción de la diferencia de potencial eléctrico,  $\Delta\epsilon$  hace aparecer nuevos efectos que vienen especificados en las figs. 12 y 13.

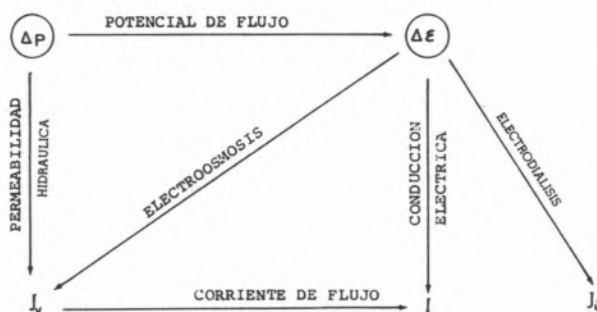


Fig. 12

Flujos acoplados a los gradientes de presión y potencial eléctrico (efectos electrocinéticos)

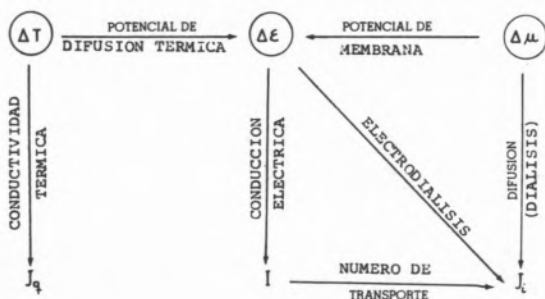


Fig. 13

Flujos acoplados a los gradientes de temperatura, potencial eléctrico y concentración



Fig. 15

Flujos acoplados a los gradientes de temperatura y presión sistemas gaseosos

La fig. 14 es un resumen de estas interacciones.

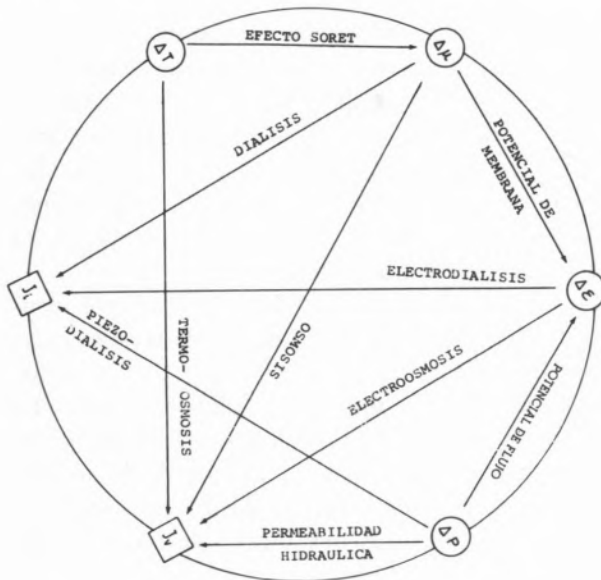


Fig. 14

Ciclo de los fenómenos de transporte en membranas.

[Adaptado de H.Z. FRIEDLANDER y R.N. RICKLES, Chem. Eng., 73, 111 (1966)]

Por último, en la fig. 15 se indican las interacciones que tienen lugar a través de una membrana que separa dos recintos gaseosos sometidos a gradientes de temperatura y presión.  $J_m$  es el flujo isoterma gaseoso producido por una diferencia de presión. Si inicialmente las presiones a los dos lados de la membrana son iguales pero se establece una diferencia de temperaturas,  $\Delta T$ , el gas fluye del recinto más frío al más caliente, fenómeno llamado *transpiración térmica*.

Para describir los fenómenos de transporte a través de membranas se han elaborado diversas teorías que se distinguen por la ecuación del flujo que utilizan. Todas ellas pueden englobarse en cuatro grupos fundamentales.

### (1) Ecuación de Nernst-Planck

Expresa el flujo en iones gramo como consecuencia de la existencia de un gradiente de concentración y un gradiente de potencial.

$$J_i = -D_i \left( \frac{dc_i}{dx} + ac \frac{d \ln \gamma_i}{dx} + \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\epsilon}{dx} \right)$$

en donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad  $\gamma_i = c_i/a_i$  y los demás símbolos tienen el significado habitual. Si la disolución es ideal  $\gamma = 1$  y se anula el segundo término. Si además la solución no es iónica y  $d\epsilon = 0$ , resulta la ley de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}$$

## (2) Termodinámica de los procesos irreversibles

Es una teoría fenomenológica que no suministra información sobre los mecanismos internos de transporte. Sin embargo proporciona un marco teórico muy útil respecto a los factores que intervienen en el transporte.

Las ecuaciones fenomenológicas correspondientes se expresan en la forma

$$J_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \dots + L_{in}X_n = \sum_1^n L_{ik}X_k$$

cumpléndose el teorema de Onsager

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Para cualquier valor de  $i$  y  $k$  ( $i \neq k$ ).

La ley de la producción de entropía exige además que

$$\dot{S} = \sum_1^n J_i X_i > 0$$

Existen dos caminos en la aplicación de la TPI a los procesos de transporte en membranas:

a) *Tratamiento discontinuo*. No tiene en cuenta los fenómenos ocurridos en el interior de la membrana. Las ecuaciones de transporte se describen a partir de las variables observables de las fases a ambos lados de la membrana. También se llama tratamiento de "caja negra" y su análisis es análogo al de un circuito eléctrico donde sólo interesa el "input" y el "output".

b) *Tratamiento continuo*. Pretende dar una información sobre los procesos que ocurren en el interior de la membrana. Esta se considera como un continuo y el tratamiento pretende expresar los flujos y las fuerzas como funciones de las coordenadas espaciales.

## (3) Teoría de los procesos de velocidad (rate processes)

Consideran la membrana como una barrera de potencial, que debe ser superada por la especie transportada. En condiciones estacionarias e isotermicas y con  $\Delta p = 0$  se cumple

$$M = A(T) e^{-E_a/RT}$$

en donde  $M$  es el coeficiente de difusión,  $A(T)$  es un factor de frecuencia y  $E_a$  la energía de activación. En intervalos pequeños de  $T$  se puede considerar que  $A(T) = \text{Cte}$  y  $E_a = \text{Cte}$ . Por tanto, representando  $\ln M$  en función de  $1/T$  se puede calcular la energía de activación o altura de la barrera.

(4) *Teorías de transporte microscópicas*. Están basadas en las ecuaciones cinéticas del transporte de Boltzmann. Son las teorías más generales e interesantes, pues nos dan un conocimiento microscópico de los fenómenos. Sin embargo tienen el inconveniente de su gran complejidad y a veces su difícil aplicación a la interpretación de los datos experimentales.

## 4 — PROCESOS DE SEPARACION POR MEMBRANAS

En los procesos de separación por membranas sólo son de interés aquellas fuerzas impulsoras que dan lugar a un flujo de materia significativo. Tales son la presión hidrostática y las diferencias de potencial eléctrico y de concentración.

### a) FUERZA IMPULSORA: DIFERENCIA DE PRESION HIDROSTATICA

Una diferencia de presión hidrostática entre dos fases separadas por una membrana puede dar lugar a un flujo de volumen y a una separación de especies químicas cuando la permeabilidad hidrodinámica de la membrana es diferente para los distintos componentes. Los procesos mejor conocidos son la *microfiltración*, la *ultrafiltración*, la *ósmosis inversa* y la *piezodiálisis*.

Los tres primeros procesos son básicamente idénticos y sólo difieren en el tamaño de las partículas a separar y las membranas utilizadas. En todos ellos una mezcla de componentes químicos se pone en contacto con la superficie de una membrana semipermeable y bajo la fuerza impulsora de un gradiente de presión, unas especies atraviesan la membrana, mientras que otras son más o menos retenidas.

El término *microfiltración* se utiliza cuando se separan de un disolvente partículas de diámetros comprendidos en el intervalo 0,1-10  $\mu\text{m}$ . Las membranas utilizadas son estructuras microporosas



simétricas de tamaño de poro en el intervalo  $0,1-10\ \mu\text{m}$  y las diferencias de presión hidrostáticas de  $0,1$  a  $2$  bars.

El proceso se llama *ultrafiltración* cuando los componentes son moléculas reales o partículas de diámetro inferior a  $0,3\ \mu\text{m}$ , que corresponde al límite de resolución del microscopio óptico. Se utilizan presiones hidrostáticas de  $1$  a  $5$  bars. En la fig. 16 se muestran los principios básicos de la microfiltración y la ultrafiltración. Bajo la presión hidrostática el disolvente y las partículas pequeñas del soluto atraviesan la membrana, mientras son retenidas y concentradas las partículas de mayor diámetro.

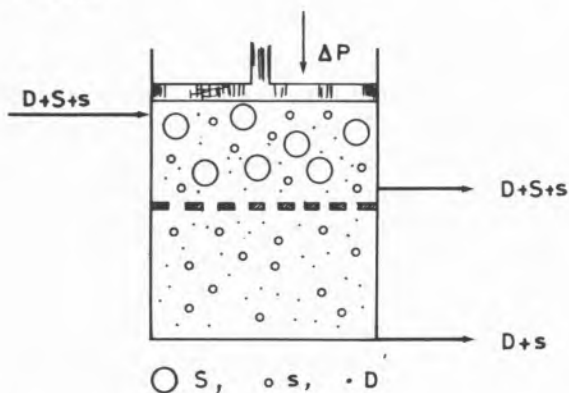


Fig. 16

Principios básicos de la microfiltración y la ultrafiltración

Si las moléculas que deben separarse son de bajo peso molecular, como sales, azúcares, etc., sus soluciones poseen presiones osmóticas elevadas que deben vencerse mediante una adecuada presión hidrostática. El fenómeno se llama *ósmosis inversa* y las presiones utilizadas pueden variar de  $20$  a  $100$  bars.

La *piezodiálisis* es un proceso que consiste en enriquecer una disolución salina acuosa haciéndola pasar bajo presión a través de una membrana cambiadora de iones del tipo mosaico (fig. 17).

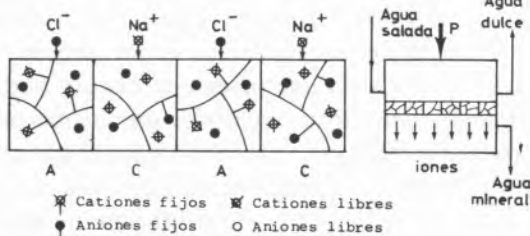


Fig. 17

Piezodiálisis

La *piezodiálisis*, como la *ósmosis inversa*, hace uso de la presión y de una membrana selectiva. Pero en lugar de ser el agua la que atraviesa la membrana reteniendo los iones, en la *piezodiálisis* las membranas iónicas que constituyen el mosaico absorben los iones de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  selectivamente y en virtud de la electroneutralidad que exige la relación de Donnan la penetración se hace con rapidez, mientras el agua permanece sin atravesar la membrana. Como las aguas del mar más cargadas contienen menos de un  $4\%$  de sal, la disposición de estas membranas produce una desmineralización rápida y eficaz con una menor transferencia de materia.

Sin embargo, el desarrollo de este dominio depende aún de la puesta a punto de películas satisfactorias. Las regiones de la membrana mosaico alternativamente aniónicas y catiónicas deben tener dimensiones del orden de algunas micras. Para ello se efectúan dos injertos radioquímicos sobre una película inerte. El primero con un monómero ácido y el segundo con un reactivo básico, orientándoles hacia regiones adyacentes de la película mediante una pantalla perforada que es opaca a la radiación. Se calcula que el gasto será  $6$  veces menor que con una unidad de *ósmosis inversa*.

#### b) FUERZA IMPULSORA: DIFERENCIA DE CONCENTRACION

La *ósmosis ordinaria* aparece cuando dos disoluciones de diferente concentración están separadas por una membrana semipermeable. En la fig. 18 se muestra el fenómeno osmótico. La membrana separa dos disoluciones (1 y 2) cada una de ellas formada por un disolvente y un solo soluto. Según los valores relativos de las concentraciones  $c$ , las presiones hidrostáticas  $p$ , las presiones osmóticas  $\pi$  y los potenciales químicos  $\mu$  a ambos lados de la membrana, se presentarán los casos (a) equilibrio total, (b) *ósmosis directa*, (c) equilibrio osmótico y (d) *ósmosis inversa*.

La relación entre el flujo de volumen a través de una membrana semipermeable que separa dos disoluciones de diferentes concentraciones y la diferencia de presión hidrostática se indica en la fig. 19. La velocidad de filtración o flujo en la *ósmosis inversa*  $J_v$  es proporcional a la diferencia entre la

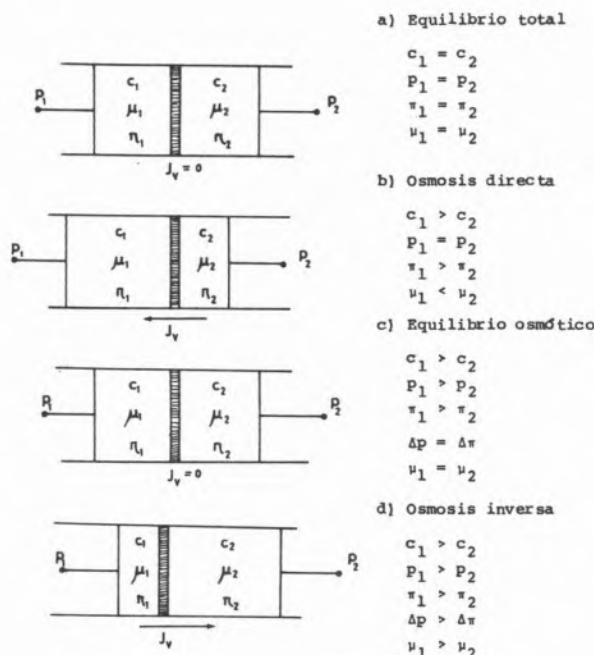


Fig. 18

Fenómenos osmóticos. [Adaptado de H. STRATHMANN, Jour. of Memb. Sc., 9, 121 (1981)]

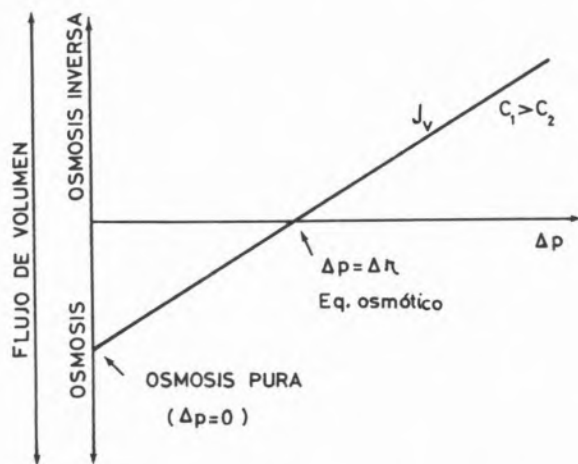


Fig. 19

Relación entre la ósmosis directa y la ósmosis inversa

presión hidrostática aplicada y la presión osmótica de la solución considerada. Se expresa generalmente por la relación.

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma \Delta \pi)$$

en donde  $L_p$  es el cociente de permeabilidad y  $\sigma$  el coeficiente de reflexión que es un factor de corrección que tiene en cuenta el hecho de que la mayor

parte de las membranas prácticas no son estrictamente semipermeables, sino que dejan pasar algo de soluto. En una membrana perfectamente semipermeable,  $\sigma = 1$ .

La ecuación anterior suele escribirse también en la forma

$$J_v = L_{11} \Delta p + L_{12} \Delta \pi$$

en donde  $L_{11}$  es el coeficiente que hemos llamado de permeabilidad y  $L_{12}$  es el coeficiente de flujo osmótico.

La presión osmótica de una solución con solutos de bajo peso molecular, tales como una solución de sal o azúcar es bastante elevada incluso a concentraciones relativamente bajas. La presión osmótica del agua del mar, por ejemplo, oscila entre 20 y 25 bars. La presión osmótica del jugo de naranja varía entre 25 y 30 bars. Una concentración tres o cuatro veces mayor de jugo de naranja supone una presión osmótica en exceso de 100 bars. Esta presión osmótica debe vencerse con una presión hidrostática para que se produzca la ósmosis inversa. Debido a las propiedades mecánicas del material de las membranas y por razones económicas esta presión hidrostática no puede superar los 100 bars.

Por otra parte, si consideramos sólo el flujo de soluto  $J_D$  relativo al disolvente se verificará igualmente

$$J_D = L_{21} \Delta p + L_{22} \Delta \pi$$

Evidentemente para que exista un flujo difusivo es necesaria una diferencia de concentración expresada aquí como la diferencia de presión osmótica  $\Delta \pi$ . Pero como indica la expresión anterior, incluso cuando  $\Delta \pi = 0$ , puede desarrollarse un flujo difusivo bajo la acción de una presión mecánica. El fenómeno es la *ultrafiltración*, ya definida y bien conocida por los antiguos químicos coloidales.

Una interesante aplicación clínica de la ultrafiltración se ha propuesto recientemente. Los pacientes con edemas deben someterse a un proceso de extracción del agua que poseen en exceso, para lo cual se le suministran diuréticos que incrementan la excreción renal del agua. Pero algunos pacientes no responden a este tratamiento y en estos casos se ha utilizado con éxito la ultrafiltración del plasma sanguíneo que extrae el agua y el sodio dejando intactos los otros constituyentes.

En algunos procesos de separación se utilizan sucesivamente la ósmosis inversa y la ultrafiltración. Así, la concentración del jugo de naranja se suele realizar en dos etapas. En una primera fase el jugo se trata en una célula equipada de una *membrana de ósmosis inversa*, pero se limita la concentración del producto tratado de modo que su presión osmótica no exceda las 50 atm. A continuación el jugo se traslada a una segunda célula donde es *ultrafiltrado* por una membrana que no sólo es permeable al agua, sino también a los azúcares y a las moléculas orgánicas de pequeño tamaño. Esta “fuga controlada” permite mantener un flujo de transparencia satisfactorio pues sólo debe vencerse una contra-presión osmótica artificialmente reducida (fig. 20).

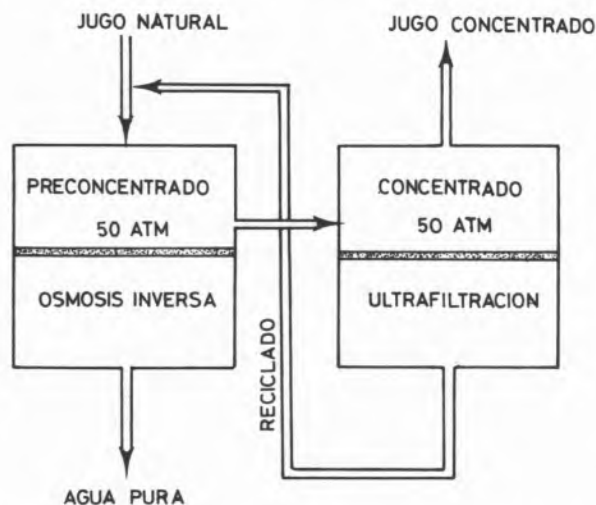


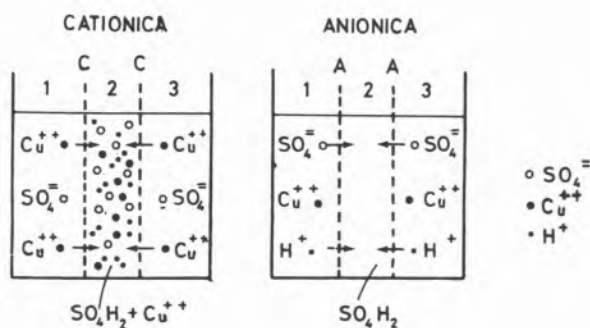
Fig. 20

La concentración de los jugos de frutas (naranja) se puede efectuar por ósmosis inversa en la célula de pre-concentración, seguida de ultrafiltración en la célula de concentración. De este modo se limita la presión osmótica del primer concentrado.

[J. NÉEL, La Recherche, 5, 33 (1974)]

Con membranas de intercambio iónico se produce también la llamada *diálisis permiónica* (fig. 21). Así, por ejemplo, una solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  contenida en el compartimiento del centro limitado por membranas catiónicas *c* constituye un auténtico intercambiador líquido de iones. Los iones  $\text{Cu}^{++}$  se concentran en el recinto 2 procedentes de 1 y 3, fig. 21 a)).

Igualmente con una membrana aniónica (A) se puede extraer  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Los aniones  $\text{SO}_4^-$  se difunden a través de las membranas A y el proceso se verifica sin desequilibrio de las cargas eléctricas

Fig. 21  
Diálisis permiónica

porque los protones  $\text{H}^+$  debido a su pequeño tamaño ( $6 \times 10^{-5} \text{Å}$ ) son capaces excepcionalmente de franquear las membranas aniónicas, (fig. 21 b)). Una mención especial merece el proceso llamado *hemodiálisis*, mediante el cual es posible separar de la sangre la urea y otras toxinas. Ya a principios de este siglo se había tratado de remediar las insuficiencias renales dializando la urea acumulada en la sangre a través de una membrana. Sin embargo, la sangre es un fluido muy particular por su tendencia a coagular y las películas artificiales fueron rechazadas en operaciones clínicas. Las tentativas se limitaron a experiencias hechas con animales con paredes de nitrocelulosa.

Posteriormente se realizaron hemodiálisis a través de la membrana peritoneal del propio paciente con una estadística que llegó al centenar de casos. La primera operación realizada con una membrana artificial tuvo lugar en Holanda durante la II Guerra Mundial. La película utilizada por el Dr. Kolff era un cilindro de celofán montado sobre un tambor en rotación y desde entonces los riñones artificiales (diálisis extracorpórea de la sangre) fueron mejorando hasta ser hoy una práctica médica corriente, aunque todavía muy costosa y que se utiliza también en el caso de envenenamiento por tóxicos o drogas.

Una membrana de hemodiálisis debe permitir un transporte rápido y selectivo de la urea. Además debe ser hemocompatible, es decir, no provocar la alteración de la sangre. La membrana más eficaz es un film de celulosa regenerada artificialmente llamado *cuprofán* que se forma por coagulación de un colodión de celulosa disuelto en licor de Schweizer, (fig. 22).

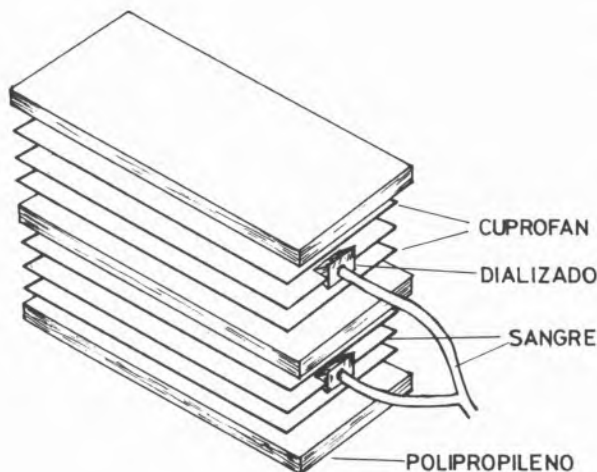


Fig. 22

El principio del riñón artificial es la diálisis extracorpórea entre la sangre y una solución de composición química definida por intermedio de una membrana semipermeable de cuprofán

### FUERZA IMPULSORA: DIFERENCIA DE POTENCIAL ELECTRICO. ELECTRODIALISIS (fig. 23)

En la electrodiálisis se utilizan dos tipos distintos de membranas. Una célula de electrodiálisis consta de pares alternativos de membranas: una de cada par deja pasar sólo cationes; la otra sólo aniones. Cuando se aplica una f.e.m. a una de estas células formada por varios pares de membranas sumergidos en agua salina, los cationes (como el  $\text{Na}^+$ ) pasan a través de las membranas permeables a los cationes, mientras que los aniones (como el  $\text{Cl}^-$ ) se mueven en dirección opuesta y pasan a través de las membranas permeables a los aniones. Así entre pares alternativos de membranas el agua se limpia de sal; en los restantes recintos el agua es más

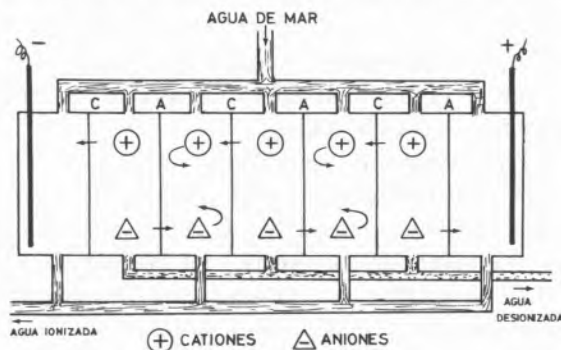


Fig. 23  
Célula de electrodiálisis

salada. La electrodiálisis puede utilizarse tanto para desalinizar el agua del mar como para concentrar una salmuera.

Dispositivos análogos se han utilizado para efectuar reacciones de intercambio iónico o de doble descomposición salina. Un primer ejemplo es el endulzamiento de los jugos de fruta por extracción del ácido cítrico. Otra aplicación es la preparación de emulsiones fotográficas por inyección electrodiálítica de  $\text{AgBr}$  en una capa de gelatina situada entre una membrana aniónica y una membrana catiónica.

## 5 — MEMBRANAS SEPARADORAS DE GASES

### a) PERMEACIÓN

Para franquear la barrera que supone una membrana el gas debe disolverse en ella y difundirse de una cara a la otra. La velocidad de difusión depende de su naturaleza y de la del polímero que constituye la pared.

Se han realizado investigaciones sistemáticas para encontrar películas orgánicas muy selectivas, a base de poliéteres aromáticos y paredes de silicona que permiten ajustar la concentración de mezclas de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$ .

Aplicaciones: Regenerar el aire de un local público, hospitales, almacenes de frutas, etc. Recuperar el  $\text{H}_2$  contenido en gases industriales. Esta permeación gaseosa viene limitada por el flujo insuficiente de las paredes actualmente disponibles y la imposibilidad de preparar películas muy delgadas.

Una aplicación reciente es "el pulmón de membrana" utilizado durante las operaciones de corazón extracorpóreas y en enfermos de insuficiencia respiratoria. La sangre es oxigenada y desprovista de  $\text{CO}_2$  haciéndole circular entre dos membranas microporosas de silicona a través de las cuales el oxígeno gaseoso circula en contracorriente, (fig. 24).

### b) PERVAPORACIÓN

La pervaporación se distingue de la permeación por el hecho de que el fraccionamiento se verifica sobre vapores saturantes. La película se sitúa directamente en contacto con una mezcla líquida. El flujo de materia se asegura manteniendo la otra cara de la membrana bajo presión reducida o bariéndola con una corriente gaseosa inerte que arrastra el filtrado.



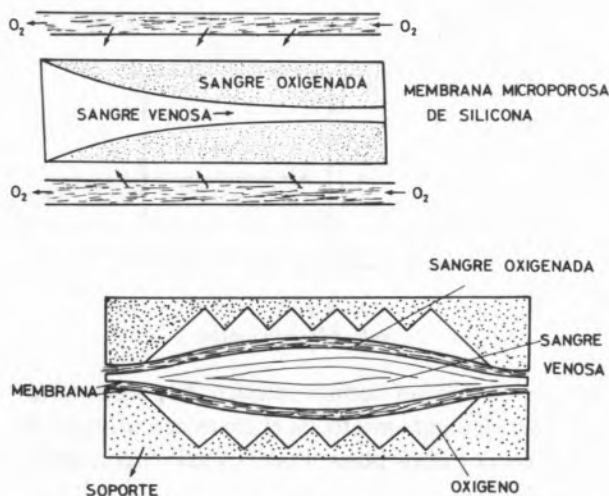


Fig. 24

Pulmón de membrana [(La Recherche, 41, 83, 1974)]

Aplicaciones: Fraccionamiento de mezclas acentrópicas de líquidos de bajo peso molecular que no pueden enriquecerse por destilación o por ósmosis inversa.

## 6 — TRANSPORTE ACTIVO

En este trabajo hemos limitado deliberadamente nuestra exposición a las membranas artificiales, es decir, barreras sintéticas más o menos selectivas en los flujos de materia. Este papel puramente pasivo les distingue fundamentalmente de las membranas biológicas. aquellas que limitan las células vivas, a través de las cuales se pueden observar transferencias incomparablemente más selectivas y que se realizan a veces en contra de los gradientes de concentración. La razón estaba en el hecho de que las membranas naturales poseen una estructura muy organizada en la que confluyen funciones y constituyentes que se acoplan al substrato transportado. Así se verifica en contragradiente la transferencia Na-K en los glóbulos rojos, lo que supondría un proceso termodinámicamente imposible si no fuera por la acción acoplada conjunta de la hidrólisis del ATP (bomba sodio-potasio) (fig. 25a). Recientemente se ha intentado reconstituir artificialmente en las membranas sintéticas este tipo de "transporte activo", utilizando para ello enzimas aisladas y purificadas que se fijan en capas de polímeros sintéticos hidrófilos. En la figura se representa la llamada *bomba de glucosa*, formada por una asociación de cuatro membranas sintéticas

tratadas adecuadamente. Situada entre dos soluciones acuosas de glucosa este azúcar es arrastrado de izquierda a derecha independientemente de la mayor o menor concentración de las soluciones. El proceso depende de la propia asimetría del conjunto y como se indica en la fig. 25b de la acción de las enzimas y del ATP.

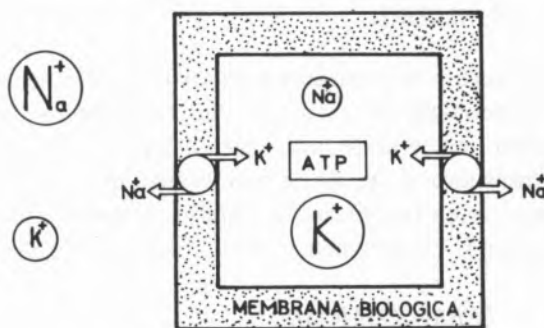


Fig. 25.a

Bomba Na-K. Gracias a la producción de ATP la membrana actúa como una bomba en contra del gradiente (transporte activo)

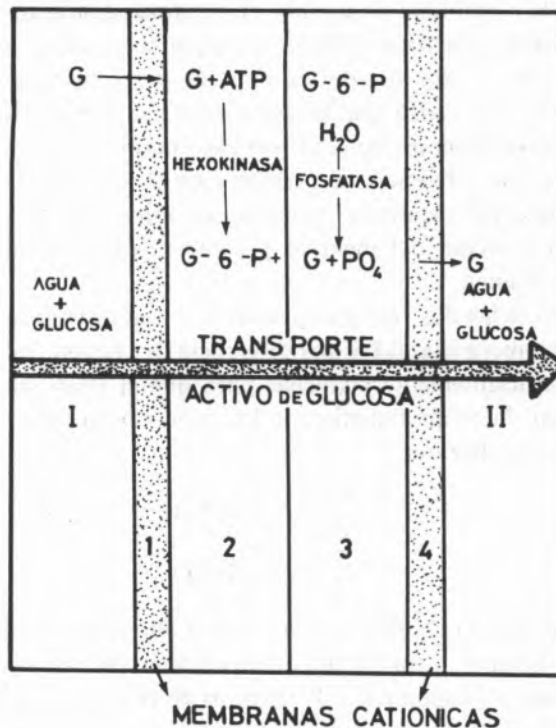


Fig. 25.b

Membrana artificial compuesta cuyo objeto es imitar la bomba de glucosa. [Reproducido de J. NEEL, La Recherche, 41, 42 (1974)]

Esta información nos permite apreciar lo que puede esperarse a largo plazo de las membranas. Se trata,

en efecto de un dominio en evolución donde cada nueva realización sólo es posible al precio de un gran esfuerzo técnico.

## 6 — INVESTIGACIONES EN ESTE CAMPO REALIZADAS EN EL DEPARTAMENTO DE TERMOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Actualmente se realizan en nuestro Departamento de Termología de la Universidad Complutense de Madrid una serie de investigaciones de fenómenos de transporte a través de membranas que pueden agruparse en tres líneas de trabajo: termoósmosis, fenómenos electrocinéticos y permeación de gases.

### 6.1 — TERMOOSMOSIS

El fenómeno de la termoósmosis consiste en un flujo de líquido a través de una membrana debido a un gradiente de temperatura. En nuestros experimentos la membrana de acetato de celulosa separa dos cámaras simétricas donde se sitúan los fluidos a estudiar. Cada una de las cámaras posee un tubo capilar de vidrio que puede disponerse vertical u horizontalmente. En el primer caso permite establecer una diferencia de presión y en el segundo, la presión hidrostática es la misma en ambas cámaras y la posición del menisco permite medir el flujo de volumen.

Si entre las dos cámaras se establece una diferencia de temperatura,  $\Delta T$  y una diferencia de presión  $\Delta p$ , lo suficientemente pequeñas para que el flujo sea lineal, la termodinámica de los procesos irreversibles nos dice que

$$J = \frac{S}{d} (A\Delta p + B\Delta T)$$

$$J_q = \frac{S}{d} (C\Delta p + D\Delta T)$$

en donde  $J$  es el flujo en moles de fluido por unidad de tiempo a través de la membrana de sección eficaz  $S$  y espesor  $d$  y  $J_q$  el flujo de calor a través de la membrana;  $A$  y  $B=C$  son los coeficientes fenomenológicos llamados "permeabilidad hidráulica" y "permeabilidad termoosmótica" respectivamente;  $D$  es la conductancia térmica. Estos coeficientes dependen de la naturaleza de la membrana y del fluido, así como de la temperatura y de la presión del sistema, (fig. 26).

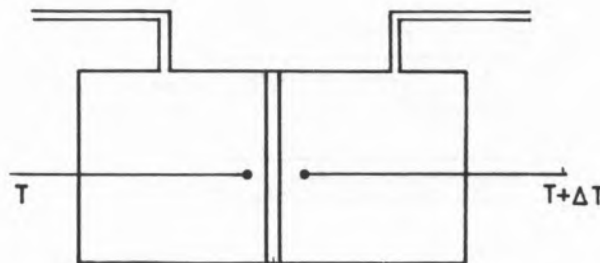


Fig. 26  
Célula de termoosmosis

La permeabilidad termoosmótica  $B$  puede calcularse del siguiente modo. Si el  $\Delta p$  es cero durante la experiencia (tubos horizontales) y  $\Delta T$  es constante, resulta

$$J = \frac{S}{d} B \Delta T$$

Para la medida de  $J$  se observa con un catetómetro el desplazamiento del menisco en los tubos de vidrio. Si  $x = x(t)$  es la función que describe el desplazamiento del menisco en función del tiempo en los tubos de vidrio, el flujo a través de la membrana en moles por segundo será

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} = \frac{a\rho}{M} \frac{dx}{dt}$$

en donde  $a$  = sección del tubo,  $\rho$  = densidad del fluido y  $M$  = peso molecular del fluido. Por tanto,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{JM}{a\rho} = \frac{SB\Delta T M}{a\rho d} = b$$

siendo  $b$  una constante. Por tanto

$$x = x_0 + bt$$

y representando  $x$  en función de  $t$  resulta una línea recta cuya pendiente es  $b$  y a partir de la cual se puede determinar el coeficiente de permeabilidad termoosmótica,  $B$ .(\*)

Otra serie de experiencias consiste en mantener  $\Delta T$  = constante y estudiar la variación de  $\Delta p$  con el tiempo, hasta que el flujo termoosmótico se anule, (fig. 27). Como

$$-\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{B}{A} - \frac{d}{q} \frac{J}{A\Delta T}$$

(\*) J. MENGUAL, J. AGUILAR, C. FERNÁNDEZ-PINEDA, *Jour. of Membrane Science*, 4, 209 (1978).

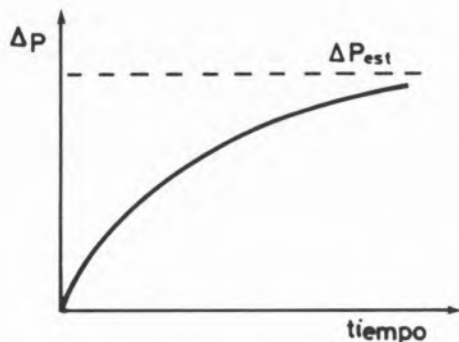


Fig. 27  
Variación de  $\Delta p$  con el tiempo

resulta en régimen estacionario,  $J=0$  y por tanto:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_{J=0} = \frac{\Delta p_{\text{est}}}{\Delta T} = -\frac{B}{A}$$

Conocido  $B$ , la medida de  $\Delta p_{\text{est}}/\Delta T$  nos permite determinar la permeabilidad hidráulica  $A$ .

De igual modo puede deducirse el calor de transporte  $Q^*$  a partir de la expresión

$$Q^* = \left(\frac{J_q}{J}\right)_{\Delta T=0} = \frac{C}{A}$$

## 6.2 — FENOMENOS ELECTROKINETICOS

Los fenómenos electrocinéticos se ponen de manifiesto utilizando una célula formada por dos recintos, cada uno de los cuales contiene una disolución electrolítica de igual concentración y separados por una membrana de cambio iónico con los dispositivos necesarios para producir diferencias de presión y de potencial eléctrico.

Si sobre una de las disoluciones a un lado de la membrana se aplica un exceso de presión respecto al otro recinto, el líquido contenido en los poros es forzado a atravesar la membrana. Como este líquido transporta una carga eléctrica neta, su desplazamiento da lugar a una diferencia de potencial eléctrico llamado potencial de flujo ("streaming potential").

Este potencial de flujo produce dos efectos: (1) actúa sobre el líquido inmerso en los poros de la membrana contrarrestando parcialmente el efecto de la presión y reduciendo el flujo; (2) acelera los iones del mismo signo que las cargas fijas de la membrana y frena los de sentido contrario de

manera que ambos, a pesar de su diferente concentración, transfieren cantidades equivalentes de carga eléctrica.

El potencial de flujo puede ser anulado utilizando electrodos reversibles situados a ambos lados de la membrana. La carga neta transportada como consecuencia del mayor fluido de contracciones produce una corriente eléctrica llamada corriente de flujo ("streaming current").

El paso de corriente eléctrica en una célula de este tipo origina no sólo el paso de iones específicos a través de la membrana, sino también el transporte del líquido existente en sus poros. Este transporte de disolvente que acompaña al paso de iones se caracteriza por medio del parámetro  $t_w$  o número de moles transferidos por el paso de un faraday y el fenómeno se denomina *electro-osmosis*. Siguiendo esta técnica(\*) hemos determinado la permeabilidad electroosmótica a través de distintas membranas de cambio iónico electronegativas utilizando disoluciones de KCl y NaCl en función de la densidad de corriente  $I$  y de la concentración exterior  $C_o$ . Los resultados obtenidos se utilizan para calcular la permeabilidad electroosmótica,  $W$  y para estudiar el comportamiento de  $I$  y  $C_o$ .

Igualmente se ha determinado el número de transporte catiónico  $t_w$  a través de membranas electronegativas en función del logaritmo de la concentración, observándose que a partir de concentraciones del orden de 0,05 N el número de transporte disminuye al aumentar la concentración, lo cual se atribuye a la pérdida de selectividad de la membrana al aumentar la concentración del electrolito.

## 6.3 — PERMEABILIDAD ISOTERMA DE GASES

La permeabilidad de gases a través de membranas puede estudiarse mediante tres técnicas isotérmicas diferentes (presión, volumen y concentración variable) y una no isotérmica (transpiración térmica). En nuestro Departamento hemos utilizado un disposi-

(\*) C. RUIZ BAUZA, J. AGUILAR, *Anales de Física*, serie B, 77, 1,31 (1981).

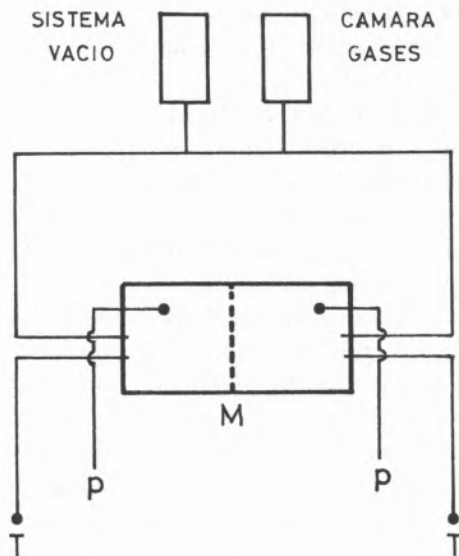


Fig. 28  
Célula de separación de gases por membranas

tivo experimental que permite realizar medidas a presión variable y medidas de transpiración térmica(\*\*).

El aparato (fig. 28) consiste en una célula de acero inoxidable dividida en dos cámaras cilíndricas por un soporte de polivinilo en el que se asienta la membrana. Una red de conducción comunica la célula con el sistema de vacío y con el depósito de gas.

Las medidas de presión se realizaron por medio de un manómetro diferencial de mercurio y las medidas de temperatura por medio de termopares de cobre-constantán.

la permeabilidad isoterma de un gas a través de la membrana se expresa mediante la ecuación fenomenológica

$$J_{\text{iso}} = -\frac{S}{kT} K \frac{\Delta p}{d}$$

donde  $J_{\text{iso}}$  es el flujo isoterma molecular por unidad de tiempo ocasionado por la diferencia de presión  $\Delta p$  entre las dos caras de la membrana de espesor  $d$  y área  $S$ ;  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $K$  el coeficiente de per-

meabilidad que depende de la naturaleza de la membrana y del gas, así como de la presión media a la que se realiza el experimento.

El coeficiente  $K$  se obtiene a partir de la variación temporal de  $\Delta p$  en el experimento isoterma que responde a la ecuación

$$\Delta p = \Delta p_0 e^{-\frac{2Ks}{Vd}t}$$

en donde  $\Delta p_0$  es el valor inicial,  $V$  el volumen de la célula y  $t$  el tiempo.

El escenario actual en la tecnología de membranas es de gran agitación, análogo en muchos aspectos a la situación en el campo de los transistores hace unos años y análogo a la búsqueda actual de materiales fotovoltaicos de bajo precio para la conversión directa de energía solar en electricidad. Se conocen buenos convertidores como el silicio ultrapuro, pero son caros. Igualmente, todavía no tenemos buenas membranas que sean baratas. ¿Ocurrirá como en la técnica de los transistores y semi-conductores, cuya baja de precios revolucionó la electrónica? Sólo el tiempo lo dirá.

## BIBLIOGRAFIA GENERAL

- H. STRATHMANN, "Membrane separation processes", *Jour. of Memb. Science*, **9**, 121-189 (1981).
- C. FERNÁNDEZ-PINEDA, J. AGUILAR, "La termodinámica irreversible y el transporte en membranas", *Las Ciencias*, **XL**, 4 (1975).
- A. KATCHALSKY, "Non equilibrium thermodynamics", *Sc. et Tech.*, Oct. 1963, p. 43.
- A. KATCHALSKY, "Living membranes", *Sc. et Tech.*, **52**, Dic. 1967.
- J. AGUILAR, C. RUIZ BAUZÁ, "Los fenómenos electrocinéticos a través de membranas", *Rev. de la Univ. Complutense*, 1981/2, p. 120.

(\*\*) B. SEOANE RODRÍGUEZ, J. AGUILAR, C. FERNÁNDEZ-PINEDA, *Anales de Física*, **B 77**, 143 (1981).