

# Mintz polimerikoak

**C. Uriarte, J.J. Iruin & J.M. Elortza**

Polimeroen Zientzia eta Teknologiarene  
Departamentua. Kimika Fakultatea.  
20080 Donostia

## **Abstract**

*Membranes play a central role in our daily life. Biological membranes are hardly used in industrial applications, but separations with synthetic membranes have become increasingly important. Basically, all polymers can be used as barrier or membrane material but the chemical and physical properties differ so much that only a limited number will be used in practice. Today membrane processes are used in a wide range of applications and their numbers will certainly increase.*

*This is an introduction to the field, describing membrane processes, the criterion to choose the separation process, the parameters which determine their performance or efficiency and the historical development of membrane processes. As well it gives some definitions and a review of membrane materials.*

## **Mintz polimerikoei buruzko sarrera orokorra**

Pisu molekular baxuko molekula batek film polimeriko batean duen sortzioa eta filmean zehar duen garraioa edo difusioa, oso interes-garria da zientziaren eta teknologiarene eremu askotan. Fenomeno hauen garrantzia handiagoa da azken urteetan, gasak, likidoak, ioiak eta abar bereizteko gaitasuna duten mintzek izandako garapen ikaragarriarekin batera. Era berean filmeak (iragazkaintzak edo iragazkor selektiboak) produktu askoren enbalajetan gero eta gehiago erabiltzen dira; botiken dosifikagailu kontrolatzaileak ere gehiago erabiltzen dira (hauek printzipio aktiboaren difusioaren zinetikan oinarrituta); etab.

Material bat aukeratzea, noski, aplikazio konkretu baterako talde-lana izango da eta bertan eremu askotako ikertzaileek hartu beharko dute parte: kimikari organikoek, kimika-fisikariek, injineruek, etab.ek. Eta hau horrela material hauen portaera baldintzatzen duten faktoreak asko eta era askotakoak direlako izango da.

Material polimerikoen aplikazioak eremu hauetan bi sail handitan bana daitezke. Hona hemen bi sailak:

- Mintz polimerokoak
- Polimerokoak muga-material eran.

Lehenengo kasuan mintz polimerikoari eskatzen zaiona hau da: garraio-propietate

selektiboak eduki beharra, mintzaren alde batean jar daitekeen nahastearen osagaieki-ko, honen gainean garraioa errazten duen kanpo-indarren bat eragiten denean:  $\Delta P$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta E_{\text{elektrikoa}}$ ...

Muga-materialen kasuan, mintz polimeri-koak iragaztezina izan behar du; produktua kaltetu dezakeen zenbait agenterekiko batez ere. Eta "batez ere" esan dugu, zenbait kasutan iragazkortasun txikia komeni delako. (PVC-a erabiltzen denean haragiaren kolore gorria mantentzeko, adibidez, oxigenoarekiko iragazkortasuna behar da).

Berez, aplikazio biak *banantze-prozesuan* oinarritzen dira. Merkatal ikuspegitik diru gehien ematen duen materiala (ikus irudia) enbalaketarako materiala da. Mintzak oso gutxi erabiltzen badira ere, eta ondorioz diru aldetik kostu txikikoak izan, horietatik ateratzen den etekina izugarria da (adibidez: gasen banaketak diru asko ematen du, nahiz eta mintzak berak merkeak izan).



**1. irudia. Mintzen kontsumoa sailka.**

## Banantze-prozesuak

Disolbatze-prozesuaren kontrako fenomenoaz hitz egiten da banantze-prozesuaz hitz egiten denean. Berez nahasten diren bi substantzia

ditugula emanik, horien banantze-prozesuak kanpo-lana eskatzen du derrigorrez. Horrela ez balitz, Termodinamikaren Bigarren legearen aurka joango ginateke eta "Maxwell-en deabrutxoaren" lana egiten dela esango genuke. Irudi hau (ikus 2. irudia) Maxwell-ek sartu zuen, Graham-ek (1861) mintz sintetikoetan zehar dialisiari buruzko bere lehenengo azterketak egin zituenen (dialisia substantzien bananketa da; mintzaren bi aldeetako kontzentrazio ezberdinetan oinarritua).

"Deabrutxo" hura gai zen molekula ezberdinak banantzeko, sistema zorizko egoeratik egoera ordenatura pasaraziz (Termodinamikaren Bigarren legearen aurka).

Berez nahasten diren bi substantzia banantzeko deabrutxo erabili beharrean, nahaste-energia askearen berdina izango den lan minimoa egin beharko dugu.

Dakigunez, bi substantzia berez nahas daitezten bete behar den baldintza, nahaste-energia askea negatiboa izatea da:

$$\Delta G_M = G_{\text{nahastea}} - (G_1 + G_2) \quad \Delta G_M < 0$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \text{ izanik.}$$

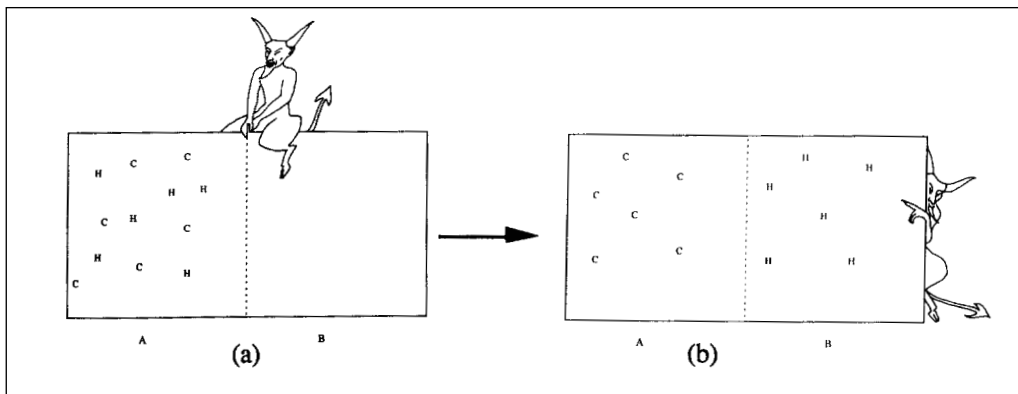
Egin beharreko lan minimoaren balioa:

$$W_{\text{minimoa}} \geq \Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

Esperimentalki, ordea, askoz energia handiagoa behar da minimo hori baino.

Banantze-teknika ezberdinak daude eta bakoitzak bere energia behar du. Adibidez, itsasoko uretik abiatuz edateko ura lortzea aipa daiteke. Teknologikoki banantze-prozesu ezberdinez buru daiteke:

- a) Distilazioaz (beroa emanez).
- b) Ura izotzutuz eta izotza jasoz.
- c) Alderantzizko osmosiaren bidez. Presio baten bidez ura pasarazten da mintzean zehar, gatzaren molekulak beste aldean gerraziz.
- d) Elektrodialisiaz. Ereku elektriko baten bidez ioiak pasarazten dira ioi-mintzean zehar, horrela ura ioirik gabe utziz.



**2. irudia. Maxwell-en “deabrutxoa”.**

e) Mintz-distilazioaz. Itsasoko urari beroa eman eta lurrina mintzean zehar pasaraziz.

Itsasoko urari gatza kentzeko behar den energia minimoaren kalkulua erraz egin daiteke termodinamikoki. Mol bat ur mintz batean zehar pasatzen denean, adibidez, disoluziotik beste aldera, behar den lan minimo itzulgarria, itsas uraren presio osmotikoa (~ 25 bar) bider uraren bolumen molarra (18 mol/l) da:

$$\begin{aligned}
 W_{\min} &= \pi V_{\text{H}_2\text{O}} = \\
 &= 25 \cdot 10^5 \text{ (N}\cdot\text{m}^{-2}) \cdot 18 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}) = \\
 &= 45 \text{ J/mol} = 2,5 \text{ MJ/m}^3
 \end{aligned}$$

Hala ere, izan daitezkeen banantze-prozesu guztiek emandakoa baino energia gehiago gastatzen dute, eta alderantzizko osmosia da (honetan presio osmotikoa baino handiagoa den presioa egiten da disoluzioaren aldetik) energia gutxien behar duena. Mekanismoak, dena den, oso ezberdinak dira banantze-prozesuak zein direnaren arabera eta teknologikoki aski zailak era bai. Hori dela eta, prozesuok lehiakorrak izan daitezke, nahiz kontsumatzen duten energia batean edo bestean oso ezberdinak izan.

Bananketa egiteko erabili diren propietate molekularretan oinarrituta, banantze-prozesuen sailkapena egin dezakegu. (Ikus 1. taula).

Propietate molekularra	Banantze-prozesua
Tamaina	Iragazketa, mikroiragazketa, ultrairagazketa dialisia, gasen banantzea, GPC-a, distilazioa, mintz-distilazioa.
Lurrin-presioa	Distilazioa eta mintz-distilazioa.
Fusio-puntua	Kristaltzea
Afinitate kimikoa	Erauzketa, adsortzioa, absortzioa, hiperriragazketa, gasen banantzea, perbaporizazioa, zenbait kromatografia.
Ioien karga	Ioi-trukaketa, elektrodialisia, elektroforesia.
Dentsitatea	Zentrifugazioa
Izaera kimikoa	Konplexuen eraketa, mintz likidoak.

**1. taula. Banantze-prozesuen sailkapena.**

### Banantze-prozesua aukeratzeko irizpideak

Aukeratzeko unean faktore asko kontutan har badaiteke ere, oro har bi irizpide erabili ohi dira:

- \* Banantzea teknologikoki egin ahal izango da.
- \* Banantzeak ekonomikoki ere egokia izan beharko du.

Lehenengo puntuari dagokionez, banantzea eraginkorra izan dadin, prozedimendu bat baino gehiago erabili beharko da noizbait.

Prozesuaren ekonomia, berriz, isolatutako produktuaren arabera ezberdina izango da eta askotan isolatzeko den produktuaren kontzentrazioaren menpe egongo da. Kontzentrazioa zenbat eta txikiagoa izan, lortuko den produktu puruaren prezioa hainbat eta handiagoa izango da, "Sher-wood-en diagrama" argi ikus daitekeenez.

Beste faktore batzuk ere, baldintzatzen dute azken ekonomia:

- Azken produktuari erantsitako balioa: produktuok garestiak badira, beraiek lortzeko erabil daitekeen energia txikia izan daiteke konparazioa eginda. Merkeak badira, ordea, energi gastua kontrolatu beharra dago.

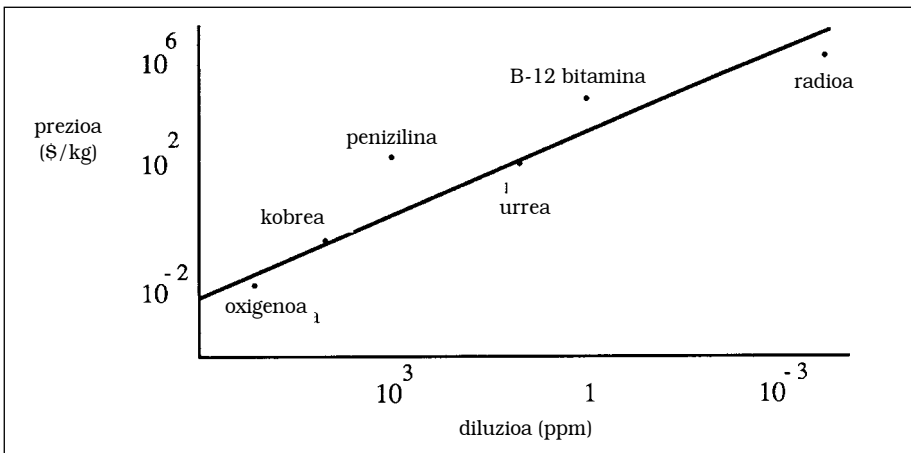
Ura, adibidez, produktu merkea da berez, baina bere prezioa oso ezberdina da leku batean ala bestean (Norvegian ala Arabian), uraren kokapen geografikoa zein den, eta banantzea burutzeko erabili diren kriterioak zein izan diren kontutan hartuta.

- Faktore politikoak eta giro-faktoreak. Ingu-rugiro-baldintzek eta gobernu-erabakiek ekonomikoki hain egokia ez den prozesu bat erabiltzera behar dezakete.
- Produktuak hondatzea eta galerak. Zenbait produktu hondatu edo galdu egin daitekeenez, banantze-prozesuaren garestitzea ere horien menpe egongo da. Hau bereziki, produktuak beroarekiko sentikor direnean gerta daiteke. Industria farmazeutikoan, adibidez, entzima, antibiotiko eta bitaminen kasuan. Galera garrantzitsua izango da bere prezioa altua bada.

### Mintzen bidezko banantze-prozesuei buruzko sarrera

Banantze-prozesuaren helburuak, oro har honelaxe sailka daitezke:

- Kontzentratzea: Lortu nahi den produktua oso kontzentrazio baxuetan dago eta disolbatzailea eliminatu beharra dago.

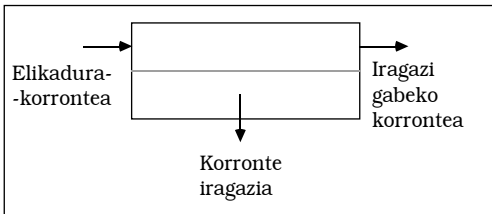


3. irudia. Sher-wood-en diagrama.

- Purifikazioa edo ezpurutasunak kentzea.
- Zatikapen edo nahaste baten osagaien banantzea.

Guzti hauek ingurune ezberdinak banantzeko gai diren mintzen bidez burutu daitezke.

Mintz-prozesu baten irudi eskematikoa 4. irudikoa izan daiteke:



#### 4. irudia. Mintz-prozesu baten adierazpen eskematikoa.

Elikadura-korrontea mintz-prozesuetan zehar bi korrontetan banantzen da: korronte kontzentratu edo iragazigabea (ingelesez "retentate") eta korronte iragazian. Hauetariko edozein izan daiteke produktua.

Mintz-prozesuaren helburua kontzentratzea bada, iragazi gabeko korrontea izango da produktua. Helburua purifikatzea bada, korronte iragazia edo iragazi gabea izan daitezke amaierako produktu, kendu nahi zaion ezpurutasunaren arabera. Hala bada, adibidez, edateko ura lortu nahi denean eta ezpurutasunak hidrokarbonatuak badira, hiperriragazketa egin ohi da eta korronte iragazia izango da produktua; perbaporazioa erabiltzekotan, ezpurutasunak dira elimintatzen direnak eta iragazigabeko korrontea izango da amaierako produktua.

Mintz-teknologia orain dela 25 bat urte sortu zen. Ereku asko hartzen duenez, banantze-prozesu askotan erabil daiteke. Mintz-teknologiaren abantailak puntu hauetara bil daitezke:

- \* Banantze jarraia da.
- \* Energi kontsumo txikia du.

- \* Beste zenbait banantze-prozesurekin elkar daitezke.
- \* Ingurune uherretan ere erabil daitezke teknika hau.
- \* Tratamendu-lantegietan ondo mailaka daitezke.
- \* Mintzaren propietateak erraz alda daitezke eta prozesu konkretu bati egokitu.
- \* Ez da gehigarri behar.

Gainditu behar diren desabantaila nagusiak:

- \* Kontzentrazio-erorketaren fenomenoak.
- \* Polarizazio-fenomenoak.
- \* Batezbesteko bizitza laburra.
- \* Oro har selektibotasun txikikoa da.

Mintz-prozesu asko daude (banantze-printzipio edo mekanismo ezberdinetan oinarrituak eta arazo bereziak dituztenak) molekuletatik hasi eta partikuletaraino tamaina-tarte askotan banantzeak burutzeko gai direnak. Ezberdintasun hauek gora-behera, mintz-prozesu guztiek gauza amankomuna dute: *mintza*.

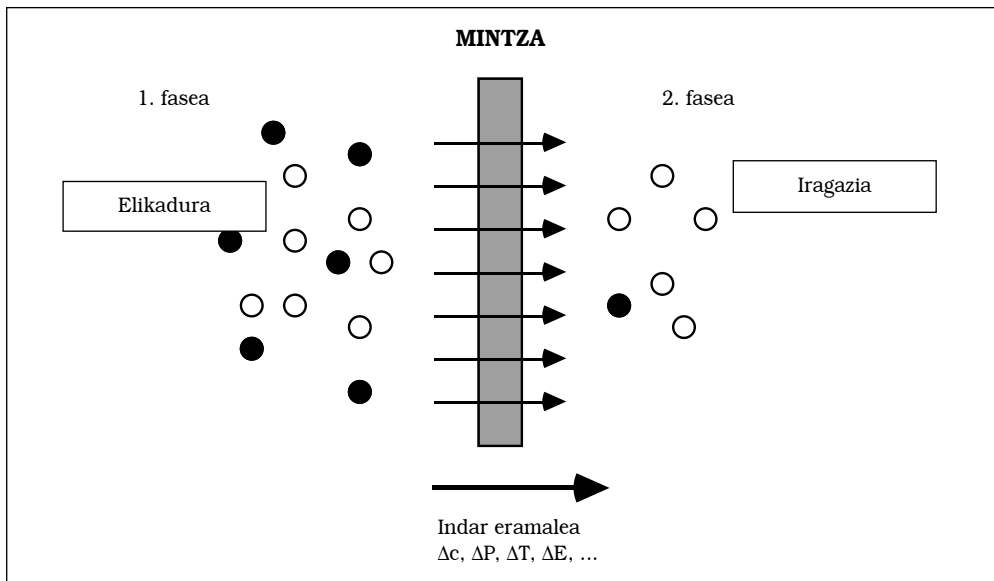
Mintz-prozesuen muina mintza da eta bi fase bereizten dituen muga "iragaz-selektiboa" (perm-selektiboa) dela esan daiteke. 5. irudian ikus daitezke prozesua.

Mintza elikadurako osagai bat beste osagaiak baino errazago eta azkarrago garraiatzeko gai denez gero, horregatik gertatzen da, hain zuzen ere, banantze-prozesua. Hala ere, oro har, mintz polimerikoak edo beste edozein, ez dira muga erdiiragazkor perfektuak (idealak).

Mintz baten efizientzia bi parametrok determinatzen dute:

- \* Selektibotasunak.
- \* Mintzean zehar dagoen fluxuak.

Fluxua, edo iragazkortasunaren abiadura ere deritzona, honelaxe definitzen da: mintzean zehar gainazal- eta denbora-unitateko pasatzen den bolumena. Honentzat aholkatzen diren unitateak SI (sistema internazionala) unitateak diren bitartean, bibliografian beste



**5. irudia. Mintz-prozesuaren irudia.**

unitate asko ere ikus daiteke, unitateen konbertsio-taulan erakusten denez. (2. eta 3. taulak).

Bolumenaren fluxua masa-fluxu edo fluxu molar bihur daiteke, dentsitatea eta pisu molekularra erabiliz.

	$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{hr}^{-1}$	$\text{gal ft}^{-2} \text{egun}^{-1}$	$\text{l m}^{-2}\text{hr}^{-1}$	$\text{l m}^{-2}\text{egun}^{-1}$
$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$	-	36	187.2	360	8640
$\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{hr}^{-1}$	0,027	-	5.2	10	240
$\text{gal ft}^{-2} \text{egun}^{-1}$	0.005	0.19	-	1.92	46.1
$\text{l m}^{-2}\text{hr}^{-1}$	0.0028	0.1	0.52	-	24
$\text{l m}^{-2}\text{egun}^{-1}$	0.0001	0.0042	0.022	0.042	-

**2. taula. Bolumen-fluxuaren konbertsio-taula.**

$$1 \text{ l m}^{-2} \text{ hr}^{-1} = \rho \text{ kg m}^{-2} \text{ hr}^{-1} = \rho/M \text{ mol m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$$

(Bolumenaren fluxua) = (masa-fluxua) = (fluxu-molarra)

**3. taula. Fluxuaren konbertsio-taula.**

Mintz baten nahaste batekiko selektibotasuna, ondorengo bi faktoreetako bat emanez definitzen da: Erretentzioa (R) eta/edo banantze-faktorea ( $\alpha$ ).

R delakoa, banantze-prozesuaren ondorioz solutuaren kontzentrazio-aldaketak adierazi nahi direnean erabiltzen da (ur-disoluzio diluituetan). Adibidez: itsasoko urari gatzak kentzea:

$$R = \frac{C_p - C_f}{C_p} = 1 - \frac{C_f}{C_p}$$

$C_f$  gatzak elikaduran duen kontzentrazioa da eta  $C_p$  gatzaren kontzentrazioa korrante iragazian. R delakoa 0 (solutua eta ura mintzean zehar askatasun osoz pasatzen dira) eta 1 (ez da soluturik pasatzen) balioen artekoa da.

$\alpha$  likido organikoen nahasteak edo gasak banandu nahi direnean erabiltzen da. A eta B osagaiez eratutako nahastea badugu:

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

$y_A$  eta  $y_B$ , korrante iragaziko A eta B-ren kontzentrazioak izanik eta  $x_A$  eta  $x_B$  elikadurako kontzentrazioak izanik.

Edozein kontzentrazio-mota erabil daiteke, baina A eta B aukeratu behar dira  $\alpha$  bat baino handiagoa izan dadin.  $\alpha_{A/B} = \alpha_{B/A} = 1$  bada, ez dago banantzerik.

### Historia

Mintzaren teknologiarri dagokionez bi hedapen ezberdin ikus daitezke: Hedapen zientifikoa (4. taula) eta merkatal hedapena (5. taula).

Ondoren ematen den zerrendan zenbait mintz-prozesuren hedapena ikus daiteke.

Garapen teknologikoei dagokienez, merkatal mintzen hasiera Lehen Mundu Gerraren bukaerakoa da, Sartorius-ek Alemanian zelulosa eraldatzeko (nitrato edo nitrato-azetatoko) mintzak sartu zituenean, nahiz eta laborategi mailan bakarrik erabili izan.

Dialisia 1870. urteaz gero ezagutzen zen, baina hala ere hemodialisirako erabili zen lehenengo mintza Holandan egin zen 40.eko hamarkadan.

Mintzen garapenak 50.eko hamarkadan hartu zuen abiada handia, sandwich mintzak (asimetrikoak) asmatu zirenean; hauek ba-

Behaketa esperimentalak	Osmosia: Nollet, 1748 Elektrosmosia: Reuss, 1803, Porret, 1816 Dialisia: Graham, 1861
Oinarritzko erlazioak	Difusioa: Fick, 1855 Presio osmotikoa, Van't Hoff, 1887 Elektrolitoen garraioa: Nernst-Planck, 1889
Adierazpen teorikoak	Presio osmotikoa: Einstein, 1905 Mintz-potentzialak: Henderson, 1907 Mintz-orekak: Donnan, 1911 Osmosi anomaloa: Sollner, 1930 Termodinamika itzulezina: Kedem, Katchalsky, 1964
Garraio-ereduak	Mintz ionikoak: Teorell, 1977, Meyer, Sievers, 1936 Poroen ereduak: Schmid, 1950, Miores, 1956 Dislozio-difusio ereduak: Lonsdale, 1965

#### 4. taula. Hedapen zientifikoa.

Mintz prozesua	Herraldea	Urtea	Erabilpena
Mikroiragazketa*	Alemania	1920	Laborategiko erabilpena(bakterioak)
Ultrairagazketa*	Alemania	1930	Laborategiko erabilpena
Hemodialisia*	Holanda	1950	Giltzurrun artifiziala
Elektrodialisia#	USA	1955	Gatz-gabetzea
Hiperriragazketa#	USA	1960	Itsas uraren gatz-gabetzea
Ultrairagazketa#	USA	1960	Makromolekulak kontzentratzea
Gasen bananketa#	USA	1979	Hidrogenoa berreskuratzea
Mintz-distilazioa#	Alemania	1981	Ur-disoluzioak kontzentratzea
Perbaporaketa#	Alemania/ Holanda	1982	Disolbatzaile organikoen deshidratazioa

\* Neurri txikian  
# Industri mailan

### 5. taula. Merkatal hedapena.

nantze-ahalmena eta erresistentzia mekanikoa baitzituzten. Horrekin gatz-gabetzeko aplikazioak (1960) eta gasen bananketa (1979) areagotu egin ziren.

Garapen berriagokoak (1982) perbaporaketa-mintzak izan ziren. Hauetan likidoetan dauden osagaien bananketa egiten da, lurrindu eta gero gasen bananketa eginez.

Aurreko zerrendan emandako datek mintz-prozesu teknikoaren hedapenaren hasiera besterik ez dute ematen.

#### **Definizioak eta mintz-motak.** **Mintz-prozesuak**

Beste aukera askoren artean, mintza bi fase-  
ren arteko muga selektiboa dela esan daiteke;  
"selektibo" hitza mintzari berari edo proze-  
suari dagokiona delarik. Berez definizio hau  
definizio makroskopikoa da; bananketa, be-  
rriz, maila mikroskopikoan gertatzen da. Defi-  
nizioak ez du deus esaten mintzaren morfolo-  
giaz edo funtzioaz (mehea den ala ez, homoge-  
noa edo heterogenoa den, pasiboa edo aktiboa  
den, garraioa *T*, *p*, *C*, direlakoaren bidez gerta-  
zen den, etab.)

Informazio gehiago lortzeko zenbait sailka-  
pen egin daiteke ikuspuntuaren arabera.

#### *Sorrerari dagokionez*

- \* Biologikoak.
- \* Sintetikoak.

Egin daitekeen bereizketarik argiena da.  
Egin daitekeen lehenengoa ere bada; mintz-  
-motak oso ezberdinak baitira erabilpen eta  
egiturari dagokienez.

Biologikoez hitz egingo badugu ere, sinteti-  
koez arituko gara batez ere. Biologikoen arte-  
an *biziak* (bizitzeko beharrezkoak) eta *ez-  
-biziak* (liposomak eta fosfolipidoen besikulak)  
bereiz ditzakegu. Hauek gero eta interes han-  
diagoa dute medikuntzan eta biomedikuntzan  
banantze-prozesuetan.

Sintetikoak honelaxe sailka daitezke:

- \* Organikoak (polimeroak edo likidoak)
- \* Ez-organikoak: zeramikak, likidoak,  
etab.

#### *Morfologia edo egiturari dagokionez*

- \* Simetrikoak
- \* Asimetrikoak edo konposatuak (sand-  
wich)



*Poroaren tamainari dagokionez*

- \* Ez-porotsuak: muga-material eran erabiliak.
- \* Porotsuak.

Mintz *simetrikoen* lodiera (porotsua izan ala ez) 10/200 mikra (µm) bitartekoa da, masarekiko duen transferentzia mintzaren lodiera osoak baldintzatzen duelarik. Lodiera permeatze-abiadurarekiko alderantziz proportzionala da, baina erresistentzia mekanikoa-erekiko zuzenki proportzionala. Erabilpen bakoitzerako behar dena aukeratu behar da.

6. irudian zenbait mintzen ebakidurak ematen dira.

Mintz *asimetrikoa* 0,1/0,5 µm lodiera duen gainazal sendo batez (ez-porotsua) eratuta dago, substrato porotsu baten gainean; honek 50/150 µm-ko lodiera eduki ohi du. Bien bidez mintz sendoaren, ez-porotsuaren, selektibotasuna eta mintz mehearen permeatze-abiadura handia elkartzen dira. Bi geruzen materiala berdina da.

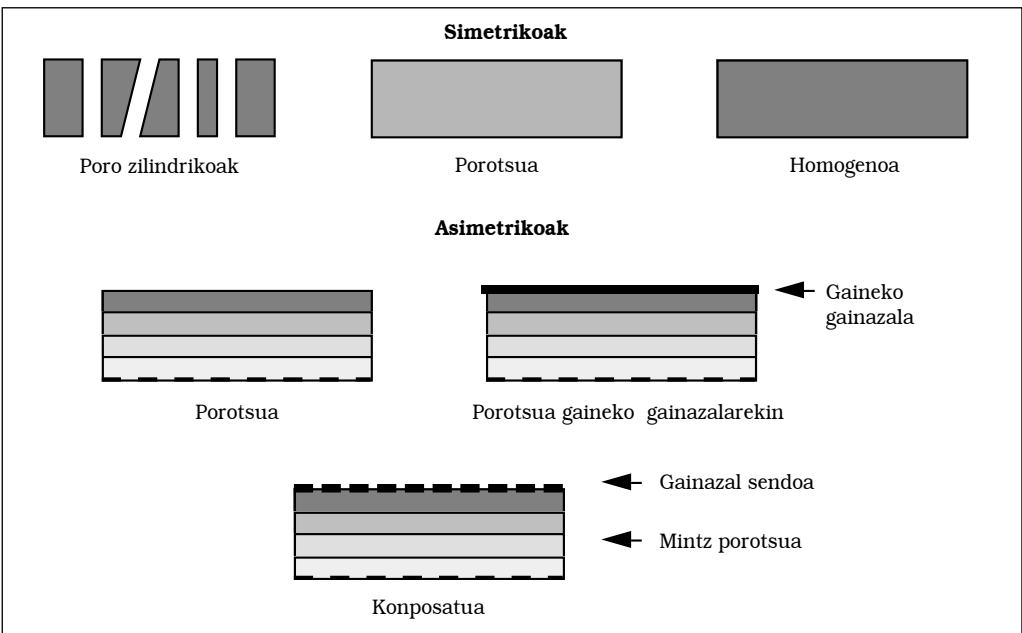
Mintz *konposatuak* asimetrikoak dira, baina hauetan bi geruzen materiala ezberdina da. Geruza bakoitza bere aldetik optimizatzen da. Substratu bezala dagoen mintz porotsua beste sandwich edo beste zenbait materialen alderdi konposatua ere izan daiteke.

*Mintz-prozesuak*

Elikaduraren osagaien gain dagoen indar eramalearen ondorioz gertatzen da garraioa mintzean zehar. Kasu askotan iragaz-abiadura mintzean zehar indar eramalearekiko zuzenki proportzionala da. Fluxu/indar eramale erlazioa *ekuazio fenomenologiko lineal* baten bidez adieraz daitekeela esan daiteke:

$$J = - A \cdot dX/dx$$

J fluxua delarik, A koefiziente fenomenologikoa eta dX/dx indar eramalea, X-aren gradiente bezala adierazita (tenperatura, kontzentrazioa, presioa...) garraio-mugarekiko el-



**6. irudia. Zenbait mintzen ebakidurak.**

Masa-fluxua	$J_m = - D \cdot dc/dx$	Fick-en legea; D: difusio-koefizientea
Bolumen-fluxua	$J_v = - L_p \cdot dP/dx$	Darcy-ren legea; $L_p$ : iragazkortasun-koefizientea
Bero-fluxua	$J_h = - a \cdot dT/dx$	Fourier-en legea; a: difusibitate termikoa
Fluxu elektrikoa	$J_i = - 1/R \cdot dE/dx$	Ohm-en legea; 1/R: eroankortasuna
Momentu-fluxua	$J_\eta = - \eta/\rho \cdot dv/dx$	Newton-en legea; $\eta$ : liskatasuna, $\rho$ : dentsitatea

**6. taula. Zenbait ekuazio fenomenologiko.**

kartzut den x koordinatuan zehar. Minus zeinua x koordinatuan zehar X makaltzen delako agertzen da, baina J beti balio positiboz ematen da.

Joan den mendez gero honelako zenbait ekuazio fenomenologiko erabili ohi da (ikus 6. taula).

Adierazpen hauek erabiltzean, berriz, esan beharra dago mintza egiturari edo morfologia-ri buruz ezer ez dakigun "kutxa beltza" bezalakoa dela eta garraio-prozesua makroskopi-koa dela. Kontutan hartu beharra dago, osagai puru batentzat ekuazio hauek linealak direla. Nahasteetan, termodinamika itzulezinen formulismoen bidez adierazten diren elkartze-fenomenoak daude.

Mintzetan gertatzen diren prozesu-mota ezberdinak indar eramalearen arabera, lehenbizi, eta mintzek banatzen dituzten faseen egoeraren arabera sailka daitezke.

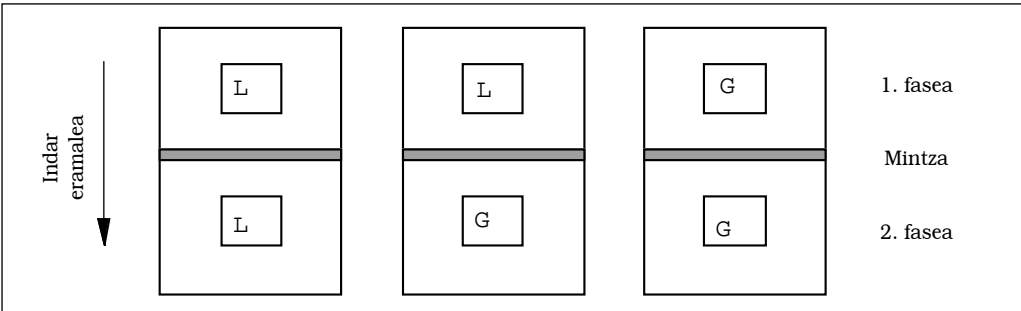
Faseen egoerak aztertzen baditugu, hiru sistema-mota egon daitezke (ikus 7. irudia).

7. taulan mintzaren prozesu teknologikoak ematen dira indar eramalearekin eta faseen egoera fisikoarekin batera:

Indar eramaleaz aparte, mintza bera izango da selektibitatea eta fluxua determinatzen dituen faktore nagusia. Berez, aplikazio-mota mintzaren izaerak (morfologiak eta materialak) determinatzen du: partikula mikroskopikoak banantzetik, tamaina eta forma berdina dituzten partikulak banantzeraino. Mintzak baldintzatzen du antzerako indar eramalearen ondorioz sortutako zenbait prozesu ezberdin.

Hona hemen prozesu ezberdinen errepasso azkarra:

**Mikro, ultra eta hiperriragazketa,** iragazketaren prozesu normalak dira, eta gerrarazi behar dena hauen artean ezberdintasuna sortzen duena da: partikulak (>100 nm), makromolekulak edo pisu molekular baxuko substantziak. Banandu behar dugun produktu bakoitzearen tamaina zenbat eta txikiagoa izan, hainbat eta sendoagoa izan behar du mintzak eta hainbat eta handiagoa izan behar du aplikatu behar den presio-diferentziak ( $\Delta P$ ). Lortutako produktaren fluxua  $\Delta P$ -aren menpe eta mintzaren



**7. irudia. Mintz-prozesu ezberdinak faseen egoeraren arabera.**

Prozesua	1. fasea	2. fasea	Indar eramalea
Mikroiragazketa	L	L	$\Delta P$
Ultrairagazketa	L	L	$\Delta P$
Hiperriragazketa	L	L	$\Delta P$
Piezodialisia	L	L	$\Delta P$
Gasen banantzea	G	G	$\Delta P$
Dialisia	L	L	$\Delta c$
Osmosia	L	L	$\Delta c$
Perbaporizazioa	L	G	$\Delta P_v$
Elektrodialisia	L	L	$\Delta E$
Termo-osmosia	L	L	$\Delta P_v - \Delta T$
Mintz-distilazioa	L	L	$\Delta P_v - \Delta T$

**7. taula. Mintzeko prozesu teknologikoak.**

erresistentziaren menpe egongo da. Balio normalak hauexek dira:

**MIKROIRAGAZKETA:**

$$\Delta P = 0,1-2 \text{ bar}$$

$$J > 0,5 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{egun}^{-1}\text{bar}^{-1}$$

**ULTRAIRAGAZKETA:**

$$\Delta P \approx 1-5 \text{ bar}$$

$$J \approx 0,1-0,5 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{egun}^{-1}\text{bar}^{-1}$$

**HIPERRIRAGAZKETA:**

$$\Delta P \approx 10-100 \text{ bar}$$

$$J < 0,05 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{egun}^{-1}\text{bar}^{-1}$$

**Elektrodialisia:** Mintz-prozesu honetan indar eramalea potentzial elektrikoaren diferentzia da eta eta mintzean zehar garraio ionikoa eragiten du. Molekulek karga dutenean baino ez daiteke erabil. Mintzek ioni-koak edo karga dutenak behar dute izan.

**Gasen banantzea:** Prozesu honek komertzializazio-maila lortu du. Bi mintz-mota guztiz ezberdin erabil daitezke: mintz sendoa, garraioa difusioz izanik, edo mintz porotsua, garraioa Knudsen-en fluxuaz izanik. Indar eramalea presio-gradientea da. Hidrogenoaren errekuperazioa eta  $O_2/N_2$  eta  $CH_4/CO_2$  banantzeak honen aplikazio komertzialak dira.

**Perlurrintzea (Perbaporizazioa):** Mintz-prozesuetan, perlurrintzeari, mintz-likidoi eta gasen banantzeari batzuetan "bigarren belaunaldiko mintz-prozesu" deritze. Taulan ikusten denez, fase-trantsizioa gertatzen deneko mintz-prozesu bakarra da, elikadura likido bat eta iragazkina gasa edo lurri-na izanik. Honek, guxtienez iragazitako produktuaren lurrintze-

-beroa eman behar zaiola adierazten du.

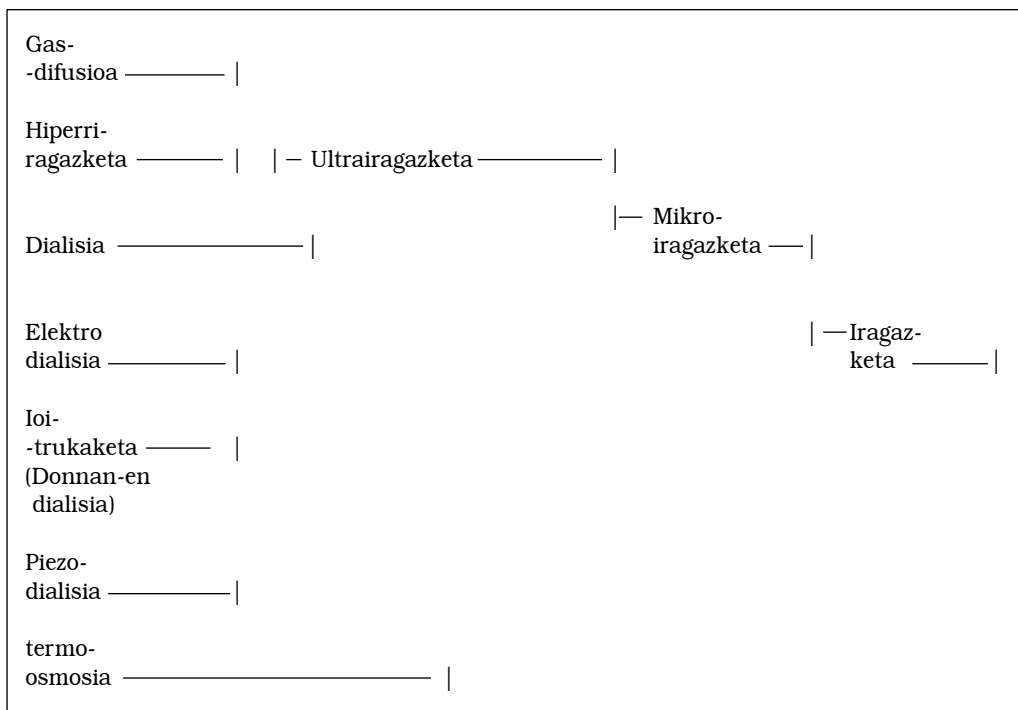
Perlurrintzea, nagusiki, likido organikoek ura kentzeko (deshidratazioa) erabiltzen da. Honek nahaste likido baten osagaiak gas-egoeran banantzea dakar ondorio gisa, elikadura presio atmosferikoan eta beste aldea presio erreduzituan mantenduz, mintzean zehar iragatea bultzatuz.

**Mintz-distilazioa:** Hemen bi fase-trantsizio kontentsatu gertatzen dira. Kasu honetan bi ur-disoluzio tenperatura ezberdinetan mintz mikroporotsu eta hidrofobiko batez berezita daude. Osagaien lurrin-presio ezberdinen eraginez, garraioa alderdi berrtik hotzera poroetan zehar gertatzen da. Disoluzioek ez dute mintza bustitzen. Lurrinketa tenperatura altuko alderdian gertatzen den bitartean, kondentsazioa tenperatura baxuko alderdian gertatuko da.

Ur-disoluzioak (ez-organikoak) purifikatzeko eta kontzentratzeko erabili ohi da.

Mikroporotsuaren orde, mintz sendo homogenoa erabiltzen bada, prozesuari **termoosmosia** deritzo. Honetan ez da fase-trantsiziorik jazotzen eta banantze-mekanismoak eta bereizgarriak guztiz dira ezberdinak.

**Dialisia:** Mintz homogeno batean zehar kontzentrazio-diferentzia bat eragiten bada,



erradioa (nm) 1                      10                      10<sup>2</sup>                      10<sup>3</sup>                      10<sup>4</sup>                      10<sup>5</sup>  
 Molekula txikia ——— | — Makromolekula ——— |    Koloideak    |    Partikulak  
 eta ioia

### 8. irudia. Banantze-prozesuak partikulen tamainaren funtzioan.

gertatzen den prozesuari dialisia esaten zaio. Erabilpen nagusia medikuntzan dugu, giltzurrunetan kalteak dituzten gaixoentzako tratamenduan (giltzurrun artifizialak). Garraioa difusioz gertatzen da eta banantzea difusio-abiadura ezberdinen ondorioz edo pisu molekular ezberdinen ondorioz. Mintz hauek selektiboak izaten dira nahastearen osagaiekiko.

Orain arte aipatu ditugun prozesuek mintz solidoak erabiltzen dituzte. Banantzea mintz likido batean zehar ere gerta daiteke. Hauetan osagai solidoa difusio pasiboz garratzen da. Prozesu hau garrantzaile bat erantsiz erraz daiteke. Horrek solutu jakin baten garraioa erraztu ohi du. Mintz likido hauek garrantzi handia hartzen ari dira;

oso arazo bereziak gainditzeko erabil baitaitezke.

Ondoren ematen den 8. irudian banantze-prozesuen laburpena egin nahi da, partikulen tamainaren funtzioan. 9. irudian, mintzaren morfologiak banantze- eta iragazte-eran zer eragin duen ikus daiteke.

#### Mintz-eran erabil daitezkeen polimeroak

Jadanik esana denez, mintz sintetikoak organikoak eta ez-organikoak izan daitezke. Lehenengoak polimeroz osatuta daude.

Oro har, edozein polimero erabil daiteke mintz material moduan. Polimeroa ezin da

nolanahi aukeratu. Izan ere, egitura-faktoreek baldintzatzen dituzten oso propietate berezietan oinarritzen da. Orain mintz gisa erabil daitezkeen polimeroez arituko gara.

Industri mailan mintzak prestatzeko, 8. taulan ematen diren termoplastikoak eta material zelulosikoak erabiltzen dira nagusiki.

Material hauek mintz porotsuetan erabiltzen dira nagusiki. Erabilpen hauentzat aukeratzen diren polimeroak bi arrazoi hauengatik hautatzen dira: poro-banaketa berdineko mintzak lortzeko erraztasunagatik eta duten erresistentzia kimiko, termiko eta mekanikoa-gatik.

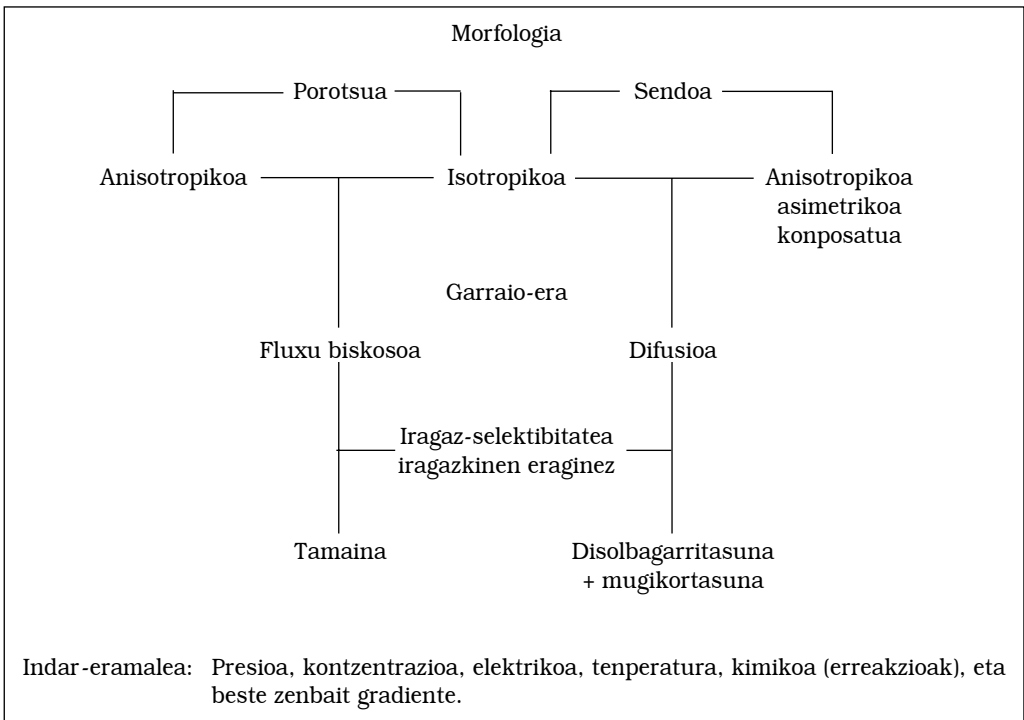
Mintz porotsuetan, mikroiragazketan eta ultrairagazketan erabilitakoetan, material-hautaketak ez ditu banantzearen berezitasunak determinatzen. Hemen, poroaren tamaina, poro-tamainaren banaketa eta partikula edo tamaina molekularra izaten dira faktore

nagusiak. Materiala aukeratzeko unean, mintza prestatzeko prozesaketaren betebeharrak eta egonkortasun termikoa eta kimikoa izaten dira faktore garrantzitsuenak.

Mintz ez-porotsuetan edo sendoetan, perlurrintzean eta gasen banantzean erabilitakoetan, materiala-aukeraketak determinatzen du zuzen-zuzenean banantze-prozesua (selektibitatea eta fluxua). Mintz hauek, mintz konposatuetan eta asimetrikoetan erabiltzen dira batez ere. Material-aukeraketa aplikazio-motaren arabera emanda dago. Aplikazioak bitan sailka daitezke:

- a) likidoen banantzea (perlurrintzea, hiperriragazketa)
- b) gasen banantzea

Polimero eta gas baten artean dagoen elkarrekintza, normalean txikia da eta horren ondorioz gasaren disolbagarritasuna ere txikia



**9. irudia. Mintzaren morfologiak banantze- eta iragazte-prozesuetan duen eragina.**

Materialak	Laburdurak	Prozedurak
Zelulosa azetatoa <sup>a</sup>	CA	MF, UF, RO, D, G
Zelulosa triazetatoa	CTA	MF, UF, RO, G
CA-Triazetato nahastea		RO, D, G
Zelulosaren esterrak, nahastuta		MF, D
Zelulosa nitratoa		MF
Zelulosa birsortuta		MF, UF, D
Gelatina		MF
Poliamida, aromatikoa		MF, UF, RO, D
Poliimida		UF, RO
Polibentzimidiasola	PBI	RO
Polibentzimidazolonoa	PBIL	RO
Poliakrilonitriloa	PAN	UF, D
PAN/polibinil kloruroa kopolimeroa	PAN-PVC	MF, UF
PAN/metalil sulfonato kopolimeroa		D
Poliarileter sulfonak <sup>b</sup>		MF, UF, D, G
Poli(dimetil fenileno) oxidoa	PPO	UF, G
Polikarbonatoa <sup>c</sup>		MF
Poliesterra <sup>c</sup>		MF
Politetrafluoretilenoa	PTFE	MF
Poli(biniliden fluoruroa)	PVF <sub>2</sub>	UF, MF
Polipropilenoa	PP	MF
Polielektrolitoen konplexuak		UF
Poli(metil metakrilatoa) <sup>d</sup>	PMMA	UF, D
Polidimetil siloxanoa	PDMS	G

<sup>a</sup> MF = mikroiragazketa, UF = ultrairagazketa, RO = osmosi inbertsoa, D = dialisia, G = gas-banantzea

<sup>b</sup> Polisulfona

<sup>c</sup> Track-etched

<sup>d</sup> Konplexu estereotopikoak

### 8. taula. Industrian mintzak prestatzeko erabiltzen diren prozedurak.

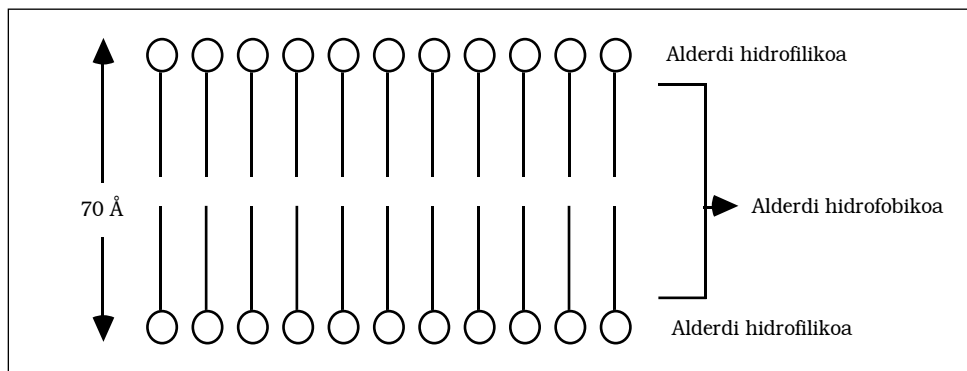
da polimeroan. Bestalde, likidoarekin duen elkarrekintza askoz handiagoa da eta horrek eragin handia du garraio-propietateetan.

Likido baten difusio-koefizientea polimeroan duen likidoaren kontzentrazioaren menpe dagoen bitartean, gasarentzat difusio-koefizientea konstante mantentzen da.

Mintz ez-porotsu asko enpirikoki prestatuta daude eta banatze-mekanismoari buruz gutxi dakigu. Beraz, ez dago sistematikarik aukeraketan.

### Mintz ez-organikoak

Erresistentzia kimikoa eta mekanikoa handiagoa izateaz gain, mintz ez-organiko gutxi erabili da orain dela gutxi arte. Adibide bat, U<sup>235</sup> hexafluoruroaren banantzea edo aberastea mintz zeramiko porotsuetan zehar egitea da. Knudsen-en fluxuaren arabera. Dena den, aplikazio guztiak mikroiragazketa eta ultrairagazketaren eremukoak dira.



**10. irudia. Mintz zelularren egitura eskematikoa.**

Azken denboraldian, hala ere, mintz ez-organikoez gero eta interes handiagoa dago eta oro har honela sailka daitezke:

- zeramikoak
- beirak
- metalak: azken hauek wolframio edo molibdenoaren sinterizazioaz lortutakoak. Azken honetan bakarrik izan dute garrantzia material hauek.

Zeramikoak, metal baten (Al, Ti, Zr) eta ez-metal baten arteko nahasteak dira, hauek oxido, nitruro edo karburu eran daudelarik.

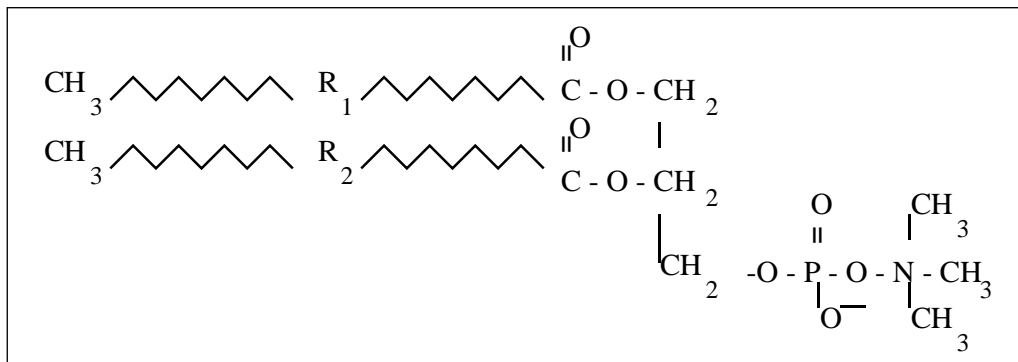
Beirak, SiO<sub>2</sub> silize-erakoak, teknika ezberdinak erabiliz lor daitezke.

### **Mintz biologikoak**

Hauen egitura eta funtzionalitatea mintz sintetikoekin konparatuz oso ezberdinak dira. Bete behar dituzten funtzioak ezberdin eta ugari direla eta, egiturak oso konplexuak dira. Hala ere, zenbait mintz zelularren bereizgarri amankomuna, lipidoen oinarritzko egitura izatea da. 10. irudian, honelako egitura eskematikoa ematen da.

Lipido-molekula bakoitzak alde hidrofilikoa eta alde hidrofobikoa ditu. Alderdi hidrofilikoa mintza/ura faseartekoan dago, eta alderdi hidrofobikoa barruko aldean.

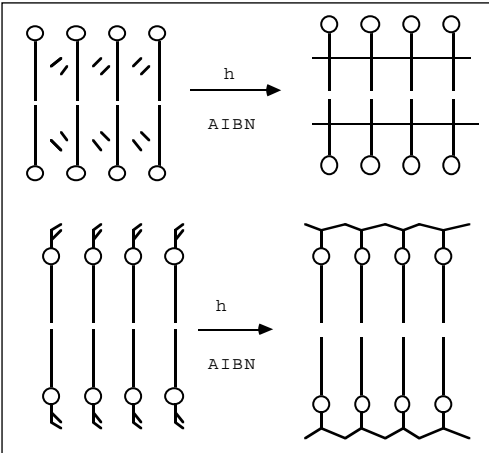
Mintz zelularretan gehien erabilitako lipidoa fosfolipidoa da, honen oinarritzko egitura kimikoa 11. irudikoa da.



**11. irudia. Lipido fosfolipidoaren oinarritzko egitura kimikoa.**

## Mintz biologiko sintetikoak

Lotura bikoitzak dituzten fosfolipidoekin mintz biologikoak sintetizatu egin dira. Elektrolitoak ukituz egonkortzen diren mizelak (bi geruzako egiturak) eratzen dituzte eta argi ultramorea eta hastarazleren bat (AIBN-a) erabiliz lotura bikoitzek erreakzionatu egiten dute.



**12. irudia. Besikulen ("euskailuak") polimerizazioa.**

Material hauek mintz zelularretan gertatzen diren prozesuak ulertzeko erabili dira

eredu gisa. Era beran, era kontrolatua aska daitezten medikamentu-"euskailu" gisa erabili dira.



## Bibliografia

- 1.- G. Beefort "Synthetic Membrane Processes". Academic, N.Y. (1984)
- 2.- A.F. Turbala. "Synthetic Membranes". Acs Symposium Series 154, ACS (1981)
- 3.- R. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes: A structural perspective". Wiley, N.Y. (1985)
- 4.- M. Mulder, "Basic Principles of Polymer Technology". Kluwer Academic Publishers (1991).
- 5.- Encyclopedia of Polymer Science, 2nd Editors, Vol.9: "Membranes"; Vol. 2: "Barrier Polymers"; Vol. 10: "Packaging Materials".
- 6.- "Polymer Permeability", J. Comyn. Elsevier Applied Science Publishers LTD. (1985)
- 7.- "Barrier Polymers and Structures", W.J. Koros; 423 ACS Symposium Series.