

107
Res.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

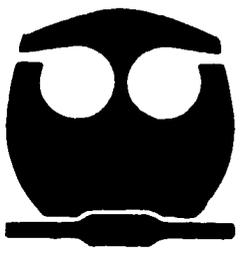
FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DE MEMBRANAS POLIMERICAS
PARA ULTRAFILTRACION



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ARMIDA DE PAZ REYES



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo.
VOCAL: Prof. José Nuñez Flores.
SECRETARIO: Prof. Carlos Guzmán de las Casas.
1er. SUPLENTE: Prof. Tomás Viveros García.
2do. SUPLENTE: Prof. Luis del Rey Oscar Jiménez Vela.

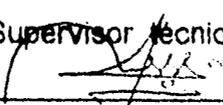
Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Investigaciones en
Materiales , UNAM. Ciudad Universitaria.

Asesor del tema:



M. en. C. José Nuñez Flores

Supervisor técnico:



I. Q. Alfredo Maciel Cerda

Sustentante:



Armida de Paz Reyes.

**Este trabajo fue presentado en el Simposium Internacional de
Polimeros, Polimex 93 con sede en Cancún, Quintana Roo.,
realizado del 1 al 5 de noviembre de 1993.**

AGRADECIMIENTOS :

A MIS PADRES POR HABERME DADO LA VIDA.

DE MANERA MUY ESPECIAL A MI MADRE : M^º INÉS REYES LAGUNAS COMO UN RECONOCIMIENTO A SU ESFUERZO POR SACARME ADELANTE ; Y A QUIEN DEBO ESTE TRABAJO. GRACIAS, PORQUE NUNCA PODRÉ PAGAR TUS DEVELOS.

A MIS HERMANOS: ANDRÉS, ADRIÁN Y SALOMÓN. PORQUE SIEMPRE ESTEMOS UNIDOS PARA COMPARTIR LAS METAS LOGRADAS.

A MIS TÍOS POR SU EJEMPLO Y GRAN APOYO EN EL MOMENTO ADECUADO, COMO ESTUDIANTE Y COMO PERSONA.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DE MANERA MUY ESPECIAL AGRADEZCO LA ATINADA DIRECCIÓN DE ESTE TRABAJO A MI ASESOR: M. C. JOSÉ NUÑEZ, SIN LA CUAL NO HUBIERA SIDO POSIBLE REALIZARLO; DE LA MISMA FORMA, AL ING. QUÍM. ALFREDO MACIEL CERDA POR SU GRAN APOYO DENTRO Y FUERA DE MI SITUACIÓN COMO ESTUDIANTE DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

AL M. C. JOSÉ GUZMÁN POR SU VALIOSA AYUDA Y COOPERACIÓN, EN LA OBTENCIÓN DE LAS FOTOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

AL SR. ANTONIO CABALLERO POR LA IMPRESIÓN DE DICHAS FOTOS.

A TODAS LAS PERSONAS DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, QUE DE ALGUNA MANERA ME AYUDARON EN LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO:

GRACIAS.

A TODOS MIS AMIGOS: PORQUE SIEMPRE PERDURE NUESTRA SINCERA AMISTAD.

INDICE

OBJETIVO	3
JUSTIFICACIÓN	3
INTRODUCCIÓN	6

CAPÍTULO UNO

GENERALIDADES	7
1.1 Definición de membrana.	8
1.2 Características de una membrana.	9
1.2.1 Estructura de una membrana.	9
1.2.2 Mecanismo de transferencia en membranas.	11
1.2.3 Caracterización de membranas.	15
1.3 Fenómenos de transporte en membranas.	19
1.4 Modos de transporte en membranas.	20
1.4.1 Sistemas continuos y discontinuos.	21
1.4.2 Termodinámica irreversible.	22
1.4.3 Solución-difusión.	24
1.5 Tipos de membranas.	26
1.5.1 Membranas porosas.	27
1.5.2 Membranas microporosas.	27
1.5.3 Membranas gelificadas.	29
1.5.4 Membranas densas.	29
1.5.5 Membranas asimétricas.	30
1.5.6 Membranas líquidas.	30

I.6	Aplicaciones de las membranas.	30
I.6.1	En Ósmosis inversa.	35
I.6.2	En Ultrafiltración y microfiltración.	36
I.6.3	En Diálisis.	38
I.6.4	En Pervaporación.	37
I.6.5	En Separación de gases.	37
I.6.6	En Diálisis activa.	37
I.6.7	En Procesamiento de fenómenos electroquímicos.	38

CAPÍTULO DOS

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MEMBRANAS	39	
II.1	Métodos de preparación.	40
II.2	Métodos de preparación de membranas poliméricas, por inversión de fase.	41

CAPÍTULO TRES

DESARROLLO EXPERIMENTAL	43	
III.1	Diseño experimental.	44
III.1.1	Solubilidad de los polímeros.	46
III.1.2	Técnica para preparar membranas poliméricas por inversión de fase.	51

CAPÍTULO CUATRO

RESULTADOS	52	
IV.1	Análisis de resultados.	53
IV.2	Gráficas.	55
CONCLUSIONES	74	
REFERENCIAS	77	

OBJETIVO:

- 1. Preparar membranas porosas de policloruro de vinilo para ultrafiltración por la técnica de inversión de fase con disolventes de diferente polaridad.**
- 2. Conocer la relación que existe entre la estructura de membranas porosas obtenidas a partir del homopolímero de PVC y un copolímero de PVC(95%)-acrilato de metilo (5%).**
- 3. Estudiar la influencia de la polaridad de los disolventes empleados en la preparación de las membranas, sobre su porosidad.**

JUSTIFICACIÓN:

La inversión de fase es una técnica la cual contempla tres componentes (dos líquidos y un sólido, este último es soluble en un líquido pero insoluble en el otro), y que permite preparar membranas porosas mediante la evaporación de un disolvente y a la vez la absorción del otro en el cual al ser insoluble el polímero, permite su precipitación para formar así una membrana porosa.

Los medios porosos se han usado como superfiltros para coloides y como separadores sin convección en celdas electroquímicas y también en el laboratorio, en diálisis aplicada como un proceso de separación molecular en la purificación de coloides incluyendo biopolímeros.

Se utilizan membranas para intercambio iónico, en ósmosis inversa, ultrafiltración, abastecimiento y desalación de agua, barras poliméricas, lentes de contacto y métodos de separación por difusión.¹

La membrana es indudablemente, un componente muy importante dentro de los sistemas biológicos. Debido a esto, se han hecho progresos en la preparación de membranas poliméricas sintéticas diseñadas para reemplazar o sustituir la función de varios organismos dañados del cuerpo humano. Las investigaciones formales respecto a este tema se iniciaron desde 1940, aunque algunas aplicaciones de membranas tuvieron lugar antes de dicha año.²

Lo anterior es muy importante, ya que las posibilidades técnicas de procesos para preparar membranas a escala comercial llega a ser una realidad aproximadamente al comienzo de la mitad de este siglo.

En la actualidad, la preparación de membranas porosas de tipo sintético, se ha enfocado principalmente a la separación de componentes mediante la ósmosis inversa; y en menor proporción hacia aquellas a ser usadas en ultrafiltración, debido a su importancia y aplicación se hace necesario el conocimiento científico y tecnológico, el cual se encuentra en gran parte bajo la forma de patentes y por lo tanto, la información que se obtiene de este tipo de documentos es parcial y en ocasiones el acceso hacia aquellas es tardado.

INTRODUCCIÓN :

Los avances en Química de Polímeros, estimulada por la II Guerra Mundial, originó durante 1940 una rápida extensión de trabajos que incluan polímeros para Permeación de gases y vapores. Estableciéndose las características al mismo tiempo del mecanismo de transporte solución-difusión; y notándose una diferencia radical entre dicho mecanismo y la difusión de gas en microporos. Algunos de estos trabajos se realizaron considerando que haciendo una elección adecuada de los polímeros y condiciones, se podían sentar las bases de un procedimiento útil de separación molecular.²

Veinticinco años más tarde, tales separaciones de gas ya se realizaban a escala comercial. Actualmente, algunos de los procesos que requieren preparar membranas se clasifican de acuerdo al tamaño de partículas que en ellas existen. Así por ejemplo; para ultrafiltración, diálisis y ósmosis inversa, las diferentes características de las membranas, se consiguen por diversos métodos de preparación, como un ejemplo, para ósmosis inversa se consiguen membranas adecuadas al prepararlas por hilado a través de un acabado anular ; la tecnología del hilado se desarrolló en principio para fibras huecas textiles, particularmente la manufactura de hiladores. Así se tiene que las técnicas de hilado comprenden:

Hilado húmedo: en la que la solución polimérica se coagula en un disolvente, generalmente agua, se hila y después se seca.

Hilado seco, en él, un polímero en un disolvente no acuoso volátil, se hila en una columna evaporadora.

Hilado fundido, en el que al fundirse un polímero, permite parcialmente hincharse con un liquido no-volátil, hilándose y entriándose.³

También se incluye la técnica de inversión de fase, la cual permite preparar membranas porosas mediante la Inmersión de la disolución polimérica en una atmósfera de disolvente el cual no solubiliza al polímero; pero si evapora al otro disolvente para formar así la membrana porosa.

En general, los procesos con membranas requieren poco consumo de energía aunque necesiten un suministro de ella en alto grado, ya sea de tipo mecánico o eléctrico. Por lo que la viabilidad comercial de un proceso está dictado por factores económicos los que, frecuentemente son controlados por consideraciones ingenieriles.²

Algunos de los procesos de separación que incluyen membranas están identificados en la tabla

TABLA 1

PROCESOS DE SEPARACIÓN EN MEMBRANAS.³

PROCESOS	FUERZA MOTRIZ	ESPECIES TRANSPORTADAS	RESULTADO PRINCIPAL
Permeación de gas, vapor y líquido.	Difusión	Todas	Enriquecimiento
Dialisis	Concentración	Soluto	El soluto deja la solución concentrada
Ultrafiltración	Presión (5 atm)	Disolvente	El disolvente deja la solución concentrada
Osmosis inversa (O. I.)	Presión (20 atm)	Disolvente	El disolvente deja la solución concentrada
Electrodialisis	Fuerza eléctrica	Solución iónica	Evaporación del Soluto

CAPÍTULO I

GENERALIDADES:

CONCEPTOS GENERALES:

I.1 DEFINICIÓN DE MEMBRANA:

Algunos autores , consideran el término membranas poliméricas sintéticas como barreras poliméricas sin considerar el volumen hueco o estado físico, el que se ha reestructurado principalmente en la utilización de un proceso de separación con membranas.³

Membrana es una fase considerada como un sistema caracterizado por parámetros termodinámicos, selectiva (en la que se mencionan algunos como el tamaño de poro o funcionales) y permeable; que permite separar a uno o más componentes de un fluido el cual es uniforme y homogéneo; variando la materia y la energía cinética a una cierta velocidad que depende de las propiedades de dicha membrana. Comúnmente se le considera delgada, que actúa como barrera física entre dos fluidos mientras permite una comunicación entre ellos. Debido a que causaría confusión la forma en que se define una membrana y una película, es conveniente definir a la película como una lámina no porosa, que posee un espesor límite de 0.00025 m. Además, en la película existe difusión a niveles microscópicos que en la mayoría de los casos no se observa apreciablemente y lleva a determinar que los fenómenos de transporte de masa no sucedan, mientras que en la membrana sí.^{3,4,5}

Las membranas pueden clasificarse como estructurales (cómo están hechas) y funcionales (cómo y bajo que condiciones se usan).

El primer punto se refiere al tipo de estructura que forman, lo cual estaría dado como consecuencia del tipo de polímero que se utilizó en su preparación; por nombrar algunos se tendrían las estructuras isotácticas, atácticas y sindiotácticas. Respecto al segundo, existen membranas que son funcionales porque en su estructura, de alguna manera posee un grupo funcional activo o inactivo; y que como consecuencia determinará el tipo de separación que efectuará dicha membrana.

1.1.1 MEMBRANAS HOMOGENEAS Y HETEROGENEAS:

Para dar la siguiente definición se considerará la membrana de acuerdo a su morfología. Una membrana homogénea consiste de una sustancia simple (considerando su composición, cuando se trate de un homopolímero), y una membrana heterogénea es una mezcla de sustancias no separadas por interfaces internas y construidas dentro de los alrededores de la membrana (aquí se considera que la membrana como tal se prepara de un copolímero o mezcla de polímeros).

Sin embargo, al considerarse como un sistema caracterizado por parámetros termodinámicos se trata de una membrana homogénea. Es decir, una sola fase.

1.2 CARACTERÍSTICAS DE UNA MEMBRANA.

A continuación se mencionan algunas características de las membranas de manera general.

1.2.1 Estructura de una membrana:

En general, las membranas poliméricas se caracterizan con base en su estructura y su función. Principalmente, se aprecian las estructuras molecular, microcristalino y coloidal. La primera contempla la naturaleza química del sustrato polimérico y se caracteriza por factores tales como la polaridad (iónicos) y estérico; que no sólo influyen sino que son responsables de la estructura y cristalinidad de la membrana. Apreciándose en propiedades tales como el peso molecular, el número de monómeros, el tipo de estructura del polímero, la funcionalidad (considerando los grupos funcionales, por ejemplo, ceto, alcohol, ácidos y halogenados). La Microcristalinidad afecta la permeabilidad de las membranas poco porosas y las propiedades mecánicas de todas las membranas.

La estructura coloidal y estadística de poro (ésta última caracteriza a la membrana en base al análisis estadístico de datos experimentales), se obtienen por mediciones de Permeabilidad, utilizando la relación de Hagen-Poiseuille y su observación directa de Microscopía electrónica.^{1,3}

Otras posibles estructuras son los capilares cilíndricos. La estructura hueca de la mayoría de las membranas poliméricas se considera a nivel coloidal, donde los "poros" se visualizan como pasajes irregulares a través de celdas abiertas. Aunque la mayoría de las membranas exhiban estructura coloidal, son especies vacías porosas con celdas abiertas, y existiendo otros tipos como son los capilares asimétricos y cilíndricos.

Algunas de las características particulares de las membranas son:

 Espesor.

 Contenido de agua.

 Permeabilidad.

Los anteriores son parámetros importantes en la producción de membranas de colodión uniformes, sin embargo, también lo son para la mayoría de las membranas.

Lo más importante de lo anterior es contemplar su naturaleza química (molecular) y microcristalina así como información confiable de estructuras relativas al tamaño y distribución del poro, densidad de poro, tipo de hueco (celda abierta o cerrada), propiedades físicas y químicas tales como la resistencia al impacto, hidrólisis, descomposición microbiológica, (y en el caso de membranas de intercambio iónico), la magnitud y densidad de la carga así como la densidad de enlazamiento.

En cuanto a la permeabilidad es interesante considerar los coeficientes de difusión, la temperatura, la presión, la concentración del soluto en la interfase membrana-solución, y en el caso de membranas de intercambio iónico para electrodiálisis, la resistencia celular, los flujos iónicos, los perfiles de concentración, entre otros.³ Se consideran varios métodos para la evaluación de permeabilidad y permselectividad de membranas poliméricas para los procesos de: separación de gas, diálisis, ósmosis inversa, ultrafiltración, e intercambio iónico.³ Los principales factores en el transporte de materiales a través de membranas poliméricas son la difusión, y la solubilidad.

En cuanto a su uso, se dice que una membrana es una barrera física, la cual reduce el transporte de masa, razón que es aprovechada en algunos procesos de separación en membranas.

1.2.2 Mecanismo de Transferencia de Masa selectiva

El transporte de fluidos o solutos a través de membranas sucede por diferentes mecanismos, que a su vez dependen de la estructura y conformación de la mismas. En todos los casos, el transporte de cualquier especie se realiza por una diferencia en la energía libre o potencial químico de las especies que atraviesan las membranas. A las diferencias de mayor a menor, ya sea en presión, concentración, potencial eléctrico o combinaciones de estos factores se le denomina gradientes.

Como las características estructurales de las membranas están sujetas a su interpretación, el mecanismo del Transporte de Masa (T de M.), también es incierto. De hecho, probablemente varíe de membrana a membrana dependiendo tanto de su estructura así como de la naturaleza de la solución o fluido a permear. Aún más, podría suceder que más de un mecanismo operara simultáneamente.²

Para propósitos de visualización, es conveniente pensar que el proceso de permeación sucede en tres pasos: las especies permeables pueden entrar a la membrana (después de disolverse como solución), enseguida pasan a través de la membrana y finalmente emergen de la superficie inferior.⁵

Si la membrana es de una red homogénea polimérica, el T. de M. sucedería vía el movimiento o difusión de moléculas individuales. Por lo que el proceso de difusión sucedería en una serie de saltos o pasos activados. Las moléculas se estabilizan y pueden moverse de una a otra posición si se activan; esto es, si se suministra la energía suficiente para llevarla a cabo. La energía se usa para generar huecos (separa los segmentos del polímero), a través de los cuales el fluido pasaría y de esta forma la molécula efectúa su movimiento.

Si por otro lado, se ha visualizado a la membrana porosa, el transporte de masa probablemente suceda primero en los espacios huecos entre regiones de material sólido de la membrana. Por lo tanto, la difusión sucedería pero solamente en la solución contenida en los huecos. El resultado es un área reducida y una gran vía tortuosa de difusión.²

Aún más, la difusión a través de la membrana es muy parecido a las soluciones (en las que se ha disuelto el soluto en todo el volumen definido). Ya que los poros proveen el espacio para el T. de M. El tamaño de poro, distribución del tamaño de

poro y naturaleza de los huecos. son de los factores principales en el T de M y la selectividad

Respecto a lo anterior, una observación que considera la teoría de difusión para el caso de líquidos. es que las difusividades para estos sistemas se ordenan en diferentes magnitudes, por las diversas propiedades del soluto y del disolvente. Estas incluyen al tamaño de partícula del soluto, y viscosidad del disolvente.

Continuando con la porosidad de una membrana, la razón de diferente permeación podría ser la naturaleza del líquido contenido en los poros. si fuera una red homogénea polimérica (refiriéndose a la estructura intrínseca del polímero), entonces la propiedad a considerar sería la movilidad de los segmentos poliméricos. Aún más, la comodidad de rotación de dichos segmentos determinarían la rapidez de permeación de solutos de diferentes dimensiones.

A estos factores, se les considera la "causa básica" en las diferencias en rapidez de difusión, sin embargo, existen otros factores adicionales, que si bien no son la causa básica, sí influyen para que se lleve a cabo. Por nombrar algunos; se tiene a la solubilidad de la especie o fluido a permear, notando que en primera instancia la solubilidad sea un coeficiente de distribución de una especie entre la membrana y la solución.

Otro factor, que contribuye a la selectividad es el tamizado, que realmente pudiera ser entendido como un efecto de la solubilidad. Y puede suceder que el tamaño o forma molecular es tal que la membrana no lo puede acomodar ; las moléculas llegan a ser tan largas que no pueden pasar a través de los poros o que los segmentos poliméricos no puedan rotar o flexionarse lo suficiente para permitir el paso. El resultado es un cribado que retarda o previene la permeación de estas moléculas. Un índice de este efecto es la relación lineal entre el tiempo de difusión medio y el área molecular transversal. Dicho efecto se ha observado para solutos con peso molecular entre 60 y 1134 difundidos a través de membranas cuprofanas.

(Las membranas cuprofanas son aquellos complejos de celulosa-cobre-amonio en soluciones de hidróxido de cuproamonio).1

Otra posibilidad que influiría en la separación, sería la adsorción en membranas (interfase de solución). El enriquecimiento o desviación que sucede en dicha interfase, está relacionada a la termodinámica de la tensión interfacial, descrita cuantitativamente por la ec. de adsorción de Gibbs. A causa de estas capas delgadas adsorbidas, ciertas membranas manifiestan lo siguiente cuando la capa se desvía del soluto dado:

Si los poros son más pequeños que el doble del espesor de la capa, entonces el soluto se excluye de la membrana y el T. de M. no se realiza. Este fenómeno es, probablemente el de mayor importancia en ósmosis inversa, incluso más que en diálisis.

Otro fenómeno, que influye en el T. de M. a través de la membrana pero, que no depende básicamente de las propiedades de la membrana es la polarización concentrada (o resistencia de fase en alrededores). Si dos especies son permeables en una membrana a diferentes velocidades, sucederá una acumulación de moléculas de baja difusión en la parte superior de la membrana y una acumulación de moléculas de mayor difusión de las especies difundidas en la parte inferior de la misma. Estas regiones de concentraciones mayores tienden a alterar (reducir) la fuerza motriz causante del T. de M.

Sin embargo, se distinguen cuatro tipos básicos de transporte en membranas, atendiendo a su tamaño de poro y también al tipo de polímero:²

1. TRANSPORTE POR CONVECCIÓN. En poros que tienen 5 nm en diámetro. El transporte de pequeñas moléculas en tales poros toma lugar primeramente por convección y es muy poco significativo porque no se tienen datos de lo contrario.

2. TRANSPORTE POR CONVECCIÓN Y DIFUSIÓN. En poros pequeños, menores de 5 nm en diámetro. Se forman de manera natural en algunos estados del polímero sólido, y las moléculas cuando son transportadas en esos poros interaccionan fuertemente con las paredes del mismo. por lo tanto el sistema poroso podría no ser continuo e intercambiable para dicho transporte. El flujo en esos polímeros tiene características de convección y algunas veces de difusión.

3. TRANSPORTE DEBIDO A UN GRADIENTE En éste se considera un polímero amorfo. Particularmente arriba de la temperatura de transición vítrea, el polímero es esencialmente líquido localmente lo cual le da propiedades de tener mayor movilidad por lo que los permeables pueden viajar por difusión bajo sus gradientes de concentración propiciado por el Movimiento Molecular Browniano.

4. TRANSPORTE POR CONVECCIÓN-DIFUSIÓN COMPLEJO: Se considera un polímero hinchable. Cuando un polímero absorbe un líquido, se forma un gel y ambos componentes toman parte en el movimiento calórico. El transporte de solutos en geles es altamente complejo, tanto la difusión y convección contribuyen pero su interrelación es distinta entre ellos mismos.

Hay que señalar que otros autores consideran otra clasificación acerca del transporte que se realiza en una membrana.

Por otro lado, la rapidez de transporte a través de membranas es inversamente proporcional a su espesor y es deseable que para alcanzar altas velocidades de transporte en membranas su espesor sea lo más delgada posible.⁶

Sin embargo, hoy en día la tecnología en polímeros para obtener membranas o películas más delgadas de 20 μ aún no se consigue; lo cual es muy importante ya que en algunos procesos de separación mediante membranas, por ejemplo, ósmosis inversa (O I) y ultrafiltración es deseable dicho espesor.

Para membranas porosas, el mecanismo de transporte generalmente no depende de la estructura de la membrana, sin embargo sí de la aplicación mecánica y resistencia química.¹ Hines y otros, exponen que mientras en los sólidos porosos son importantes los efectos convectivos en las membranas no lo son, ya que el transporte de masa a través de ella sólo se realiza por difusión. Para membranas densas el comportamiento del transporte es por el mecanismo de difusión-solución.⁵

Más aún, el transporte de un permeable a través de una membrana, se especifica en términos de una **Constante de Permeabilidad** P la cual se define como:

$$P = (J \cdot l) / (\Delta \phi), \quad (1)$$

donde las dimensiones para las variables especificadas son:

P: Constante de Permeabilidad, $[L^3 \cdot L^2 / \theta^2 M]$

l: Espesor de la membrana. $[L]$

J: Flujo del permeable. $[L^3]$

$\Delta \phi$: Gradiente de Presión hidrostática. Presión parcial, $[M / \theta^2 \cdot L]^1$

1.2.3 Caracterización de membranas.

La forma en que se caracteriza a una membrana es atendiendo a su permeabilidad, permeoselectividad, su tamaño de poro y su porosidad, sólo por mencionar algunas.

Existen diferentes métodos independientes para recabar datos con respecto a la naturaleza del poro en la membrana. Sin embargo, de los tres métodos siguientes en los cuales se determina el tamaño de poro, el segundo método también permite cuantificar su permeabilidad.³

1. Técnica Blasendruck .(La Presión de burbuja).

2. Método Hagen-Poiseuille o permeabilidad- disolvente.

3. Observación directa para microscopía electrónica de barrido.

1. TÉCNICA BLASENDRUCK .(LA PRESIÓN DE BURBUJA). Bechhold, primero evaluó el tamaño de poro midiendo la presión necesaria en el escape de aire a través de una membrana (húmeda), empleando la relación de Cantor :

$$r = 2 \epsilon / P \dots \dots \dots (2)$$

donde:

r : radio del capilar, $[L]$

ϵ : Tensión Superficial (agua / aire), $[M / \theta^2]$

P Presión. $[M / \theta^2 \cdot L]$

En la práctica se coloca un aparato de filtración en la parte inferior de tal manera que el aire pueda hacer contacto en la membranas desde abajo. Las burbujas de aire son observadas como penetran en la membrana dentro de una capa de agua en exceso. Debido a que los poros se abren a bajas presiones, éste método tiende a obtener altos valores Y sólo es válido estrictamente cuando el medio absorbente moja completamente la membrana y cuando la relación del diámetro de poro al de la especie permeable es mayor.

2. MÉTODO DE DISOLVENTE-PERMEANTE.

El radio de poro se evalúa midiendo el volumen de agua permeada en un tiempo dado a una presión constante, partiendo de la relación de Hagen-Poiseuille:

$$J = (n \pi r^4 A P t) / (8 \eta d) \dots \dots \dots (3)$$

donde:

J: flujo del efuente, [cm³]

n: [número de poros / cm²]

A: Area superficial de la membrana, [cm²]

P: Presión. [g / cm² s²]

t: tiempo. [s]

η : viscosidad de líquido fluyendo [g / cm² s]

d: longitud del capilar (espesor de la membrana). [cm]

r : radio del poro, [cm]

Como una restricción a la ecuación anterior, debe cumplirse que el Número de Reynolds (N_{Re}) < 2300 del fluido permeable. Lo anterior conlleva a considerar que se trate de un flujo laminar.

Resolviendo la ecuación anterior para r

$$r = ((8 J \eta d) / (n \pi A P t))^{1/4} \dots \dots \dots (4)$$

En términos de la Constante de Permeabilidad

$$P = J / (A P t) = (n \pi r^4) / (8 \eta d) \dots \dots \dots (5)$$

$$r = ((8 P \eta d) / (n \pi))^{1/4} \dots \dots \dots (6)$$

Este método se ha utilizado para caracterizar las membranas de poli(m-fenilén isoftalamida), con la aceptación adecuada para su uso.⁹

3. OBSERVACIÓN DIRECTA EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

En esta, las fotografías se toman a una amplificación definida y por comparación con una escala se determina el tamaño de poro, y de manera estadística se determina la densidad de poro.

1.3 FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS.

Como un establecimiento general, se ha dicho que el T. de M. es el resultado de diferencias en algunos potenciales y que las moléculas tienden a emigrar en el sentido del potencial más bajo. Por lo tanto, es conveniente puntualizar una diferencia o un gradiente de potencial como la "fuerza motriz" para T. de M.

Estas diferencias o fuerzas que normalmente operan para que se realice el T. de M. incluyen de manera general:

- 1) Potencial químico o electroquímico
- 2). Diferencia en presión: dentro de esta clasificación se incluyen las de altas presiones (ósmosis inversa) y bajas presiones (ultrafiltración).
- 3). Diferencias en temperatura: entre dos sistemas separadas por las membranas.

En cambio, los procesos de transporte en general, se describen por leyes fenomenológicas que relacionan los flujos y las correspondientes fuerzas motrices

Por ejemplo, la ley de Fick, describe la relación entre flujo de materia y un gradiente de concentración; la ley de Ohm describe la relación entre corriente eléctrica y un gradiente de potencial eléctrico; la ley de Fourier describe la relación entre el transporte de calor y un gradiente de temperatura.

A continuación, se da una tabla sobre los fenómenos de transporte más importantes que se dan en membranas.

TABLA II**CARACTERÍSTICAS DE VARIOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS 3.**

FENÓMENO.	FUERZA MOTRIZ.	FLUJO PRINCIPAL	RESULTADO PRINCIPAL.
DIFUSIÓN.	CONCENTRACIÓN.	TODAS LAS ESPECIES MÓVILES DONDE EXISTA EL GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN.	EQUILIBRIO QUÍMICO.
SOLUCIÓN.	DISTINTO: PARA SOLUTOS POLARES LA NEUTRALIZACIÓN DE CAMPOS DE FUERZA ELECTRO-MAGNETICA.	DENTRO DE SITIOS SOLVATADOS SIN OCUPAR.	LA INCORPORACIÓN DE PERMEABLE EN LA MEMBRANA.
OSMOSIS	CONCENTRACIÓN.	DISOLVENTE.	ENTRADA DE DISOLVENTE EN UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA.
ELECTROOSMOSIS	FUERZA ELÉCTRICA	DISOLVENTE	TRANSFERENCIA DE DISOLVENTE.
FLUJO POTENCIAL.	PRESIÓN.	DISOLVENTE	GENERACIÓN DE POTENCIAL ELÉCTRICO.

I.4 MODELOS DE TRANSPORTE EN MEMBRANAS.

Los modelos para T de M en membranas son propuestas formales para describir el comportamiento en los procesos de separación.²

A. MODELOS MECANISTICOS

Estos intentan explicar los fenómenos de T. de M. a través de la membrana mediante una serie de eventos que se suponen toman lugar. Partiendo de este principio, se llega a una expresión cuantitativa que relaciona el flujos (por unidad de área) y las fuerzas que lo determinan; en términos de propiedades de las especies permeables y la membrana.

Dichas expresiones conforman la teoría de la Velocidad Absoluta. Este modelo visualiza a la T de M. como un proceso activado en la cual las moléculas saltan de una posición de equilibrio a otra similar en un medio homogéneo (por ejemplo, como una membrana). Como debe moverse de una posición a otra, la molécula debe tener energía suficiente que permita los enlances necesarios para generar un hueco y seguir su movimiento. El resultado es una expresión para el flujo de una especie en términos de las propiedades de la especie y el medio a través del cual se mueve. Esta aproximación se ha aplicado tanto a la difusión en líquidos como en membranas.

También se ha considerado la Teoría Cinética. Aquí, las interacciones detalladas o colisiones de moléculas se toman en cuenta estadísticamente, mediante la función de distribución. Realizando un análisis de las propiedades de esta función, se llega a una ecuación diferencial, que cuando se resuelve, da una expresión para la función de distribución. Estos resultados se usan entonces para calcular propiedades macroscópicas, por ejemplo, el flujo en masa.

B MODELOS FENOMENOLÓGICOS

El primero y más simple de los modelos es la Ley de Fick o una de sus versiones simplificadas. Esta ley asume que la cantidad de T de M es proporcional a la fuerza causante de dicha transferencia. La fuerza es tomada como el gradiente en concentración, o en potencial. La constante de proporcionalidad resultante se le conoce como la difusividad y su constancia relativa se determina por la fuerza motriz usada. La primera Ley de Fick tiene limitaciones en cuanto a tratarse de un sistema binario.

Cuando los gradientes en el potencial químico por ejemplo, sucede para especies diferentes, entonces operan simultáneamente diversas fuerzas, aún más, se ha demostrado que el flujo de una especie dada depende no sólo de su gradiente, sino también de las fuerzas actuantes en las otras especies. Se ha tratado de explicar estos acoplamientos y algunos de ellos que lo consideran son

- a). Termodinámica irreversible y.
- b). La ecuación de Stefan-Maxwell modificada.

En general, para puntualizar con respecto al transporte teórico en membranas sólo es necesario un sistema geométrico lo más sencillo posible, que conlleve a una expresión matemática simple; y que su atención se concentre a un flujo neto que toma parte a lo largo de una dirección simple en ángulo recto respecto a la superficie de la membrana. Tales direcciones se tratan como paralelas; mientras que las divergencias de flujos en corazas esféricas y cilíndricas, o bordes de la membrana plana no se analizan. Los métodos matemáticos para manipular complejidades respecto a este punto ya se han establecido, aunque no incluyen aspectos fisicoquímicos ²

1.4.1 Modelos de un sistema de membranas continuo y discontinuo:

Al definir a la membrana como una fase selectiva y permeable y también que como componente de un proceso muestra resistencia al flujo se ha encontrado información relativa a aquella y su estructura. Esto influye en las limitaciones del T

de M. en las fases voluminosas adyacentes; las que tienden a ser modeladas de alguna manera, por ejemplo en forma de capas hipotéticas estancadas de solución e incluidas como una parte de la membrana definida, aunque no lo sean de la entidad física normalmente considerada. Tal representación tridimensional de la membrana se llama "continuo", y es la base de los métodos para estudiar el transporte de membranas.

Por otro lado, cuando no se dispone información acerca de la estructura la membranas, se le considera como región de discontinuidad entre las dos fases uniformes. En este caso, las membranas se caracterizan solo por el control del transporte entre fases uniformes. Dicha representación se le denomina "discontinuo", y daría correlaciones valiables entre las diferentes clases del fenómeno de transporte; y no da información sobre los procesos moleculares que pudieran presentarse

Todos los proceso en Transporte no obstante si la materia o energía se transporta; toma lugar en estado de equilibrio. Los flujos de las especies permeables, son función de fuerzas motrices y se describen través de relaciones abstractas generalizadas de termodinámica irreversible.

1.4.2 MODELO TERMODINAMICO IRREVERSIBLE

Se han considerado dos formas generales de ecuaciones para el flujo a través de las membranas; la de termodinámica irreversible y la de stefan-maxwell.

Sin embargo, debido a su complejidad son menos frecuentes que la de la 1ª Ley de Fick y sólo se mencionarán los aspectos más importantes.

La termodinámica irreversible toma como objetivo el cálculo de la entropía producida por procesos irreversibles de todos los tipos que incluyan transferencia de masa a través de membranas. Se han desarrollado expresiones para ésta producción de entropía que toman la forma de la suma de los productos de flujos y

las fuerzas que los causan. La manera útil de obtener información acerca de tales expresiones crea la necesidad de conocer cómo los flujos dependen de dichas fuerzas, y la termodinámica irreversible considera dos aspectos importantes:

- 1). Para fuerzas suficientemente pequeñas los flujos están linealmente relacionados a las fuerzas y,
- 2). Todos los flujos son probablemente dependientes sobre todas las fuerzas.

Partiendo de esas observaciones, resulta un conjunto de ecuaciones fenomenológicas. Si el proceso irreversible es un flujo de masa a través de una membrana; la ecuación es:

$$N_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (7)$$

$j = 1, 2, \dots, n$

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (8)$$

dónde :

N_i : es el flujo molar de la especie i con respecto a coordenadas fijas.

L_{ij} : son las constantes de proporcionalidad o coeficientes fenomenológicos

X_j es la fuerza j -ésima actuante en el sistema

n es el número independiente de fuerza independientes

Los usos y limitaciones son los siguientes. Este modelo es muy general aplicado en principio a procesos no equilibrados por lo que las fuerzas X_j y los flujos N_i podrían ser de diferentes tipos.

Para el proceso de Permeación líquida los N_i son flujos molares de las especies permeables y las X_j las fuerzas termodinámicas propias. Las consideraciones fundamentales muestran que X_j deberían ser los gradientes potenciales

Al igual que la Ley de Fick, la termodinámica irreversible se aplica propiamente a fases homogéneas. Sin embargo, un contraste es el hecho de que el sistema que contempla al acoplamiento en la ec. de Fick, sólo contiene a dos coeficientes que lo describirían en caso de que existiesen estos acoplamientos, mientras que en la termodinámica irreversible contiene tres coeficientes y esto permite tener una caracterización más completa del proceso

1.4.3 MODELO SOLUCION-DIFUSION :

Algo muy importante por el cual una especie se transporta a través de la membrana implica la disolución de moléculas permeables en ella, en la corriente superior por difusión molecular debida al gradiente de concentración; hasta la corriente inferior de la membrana, y se puede evaporar o disolver dentro del fluido adyacente.

Este modelo se aplica cuando la membrana no tiene poros y puede considerarse para propósitos termodinámicos como un fluido; y es utilizable sólo en membranas o en capas densas de membranas asimétricas.^{1,2}

En la mayoría de los casos, se lleva a cabo el equilibrio termodinámico partiendo de las especies penetrantes entre la superficie de la membrana y la fase del fluido.

Por lo que, la permeabilidad definida anteriormente, en la ec (1) es el producto de un coeficiente de partición (C_p), y una difusividad molecular (σ), para el permeante a través de la membrana; como se muestra en la siguiente ecuación

$$P = C_p \cdot \sigma \dots\dots\dots (9)$$

De tal manera que, el resultado de una termodinámica irreversible, es la ley de Fick, siendo la que describiría la difusión molecular de la membrana mencionada anteriormente. Para llegar a ella se parte de una relación general para el flujo de un componente en un sistema binario, el cual estará determinado por la relación siguiente, considerando que el proceso es estacionario y el componente 2 es la membrana, entonces

$$n_1 = - \left(\frac{m \cdot D_{12}}{1 - w_1} \right) \left(\frac{dw_1}{dx} \right) \quad (10)$$

Esta es la parte fundamental para obtener la ley de Fick, y considera además, que la fracción masa de 1 es pequeño comparado con la unidad:

$$n_1 = - D_{12} \left(\frac{dm_1}{dx} \right) \quad (11)$$

donde

n_1 : Flujo por unidad de masa

D_{12} : Coeficiente de difusión de las dos especies

m_1 : Masa del componente 1 / unidad de volumen.

x : Flujo unidireccional en x .

w_1 : Fracción masa de la especie 1.

m : Masa total.

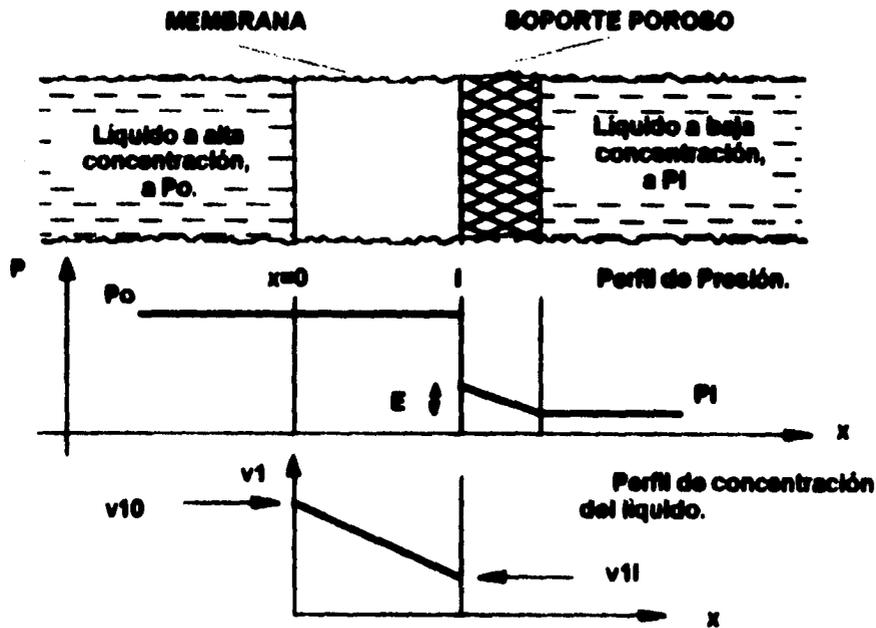


Figura I.1

Representación esquemática de Permeación hidráulica a través de membranas.¹

De acuerdo a otros autores, la separación por ósmosis inversa, se rige por un mecanismo de difusión-solución, en el que el soluto y el disolvente se disuelven en el material membranoso y permea en la membrana por difusión a través de la capa superficial homogénea no porosa.⁷

Ya que las membranas son tanto líquidas como gel, el mecanismo de transporte real con frecuencia se describe con modelos tanto para líquidos como sólidos.

La dificultad de tratar el estado líquido es evidente, ya que ellos en realidad consisten en conglomerados de átomos o moléculas dispuestas en forma irregular, las cuales existen en estado activado y presentan movimiento aleatorio.

No obstante, que pueden obtenerse valores relativamente exactos de los coeficientes de difusión a partir de las resoluciones a la ecuación de Fick para gases, líquidos y sólidos; se conoce muy poco del mecanismo real de la difusión de líquidos en comparación con los gases y los sólidos.⁵

Por otro lado, de acuerdo al modo de transporte a través de la membrana, se clasifican como membranas de difusión molecular, ultrafiltrantes, membranas micro porosas y macroporosas.¹

El mecanismo de transporte en membranas macroporosas es simple si la membrana polimérica no influye molecularmente en algún fenómeno electrocinético, lo cual ocurriría cuando la membrana sea permeada por una solución electrolítica acuosa.

1.5 TIPOS DE MEMBRANAS

A continuación se dará una breve descripción de membranas de acuerdo a la aplicación que de ellas se hacen.

1.5.1 MEMBRANAS POROSAS :

Aquellas membranas que tienen huecos grandes en comparación con sus dimensiones moleculares son consideradas macroporosas y pueden prepararse por diferentes caminos, el más común es la combinación de un disolvente y un no-disolvente para el polímero, usados ambos simultáneamente o en sucesión lo que trae como resultado que los poros sean irregulares tortuosos, no circulares, y formen una estructura interconectada. Aquí se señalan dimensiones de porosidad mayores de 0.1 micras. Debido a que los poros están interconectados y el polímero se comprime sólo en un pequeño porcentaje del volumen total, el transporte sucede dentro de esos poros.

Las membranas macroporosas no poseen capacidad de discernir entre características moleculares específicas, de las sustancias que fluyen a través de ella. Estas sustancias se usan como tamices como aquellas macromoléculas o partículas coloidales más grandes que las de tamaño rigurosamente definido.

Se pueden usar efectivamente con disolventes, los cuales hinchan poco el polímero que forma la matriz. En esa situación, el medio de transporte significativo son los poros y aquellas moléculas tales como disolventes líquidos típicos y componentes iónicos; pueden pasar libremente por los poros.

Tales membranas son ampliamente usadas en la diálisis y ultrafiltración de coloides. También se usan como membranas semipermeables en la determinación del peso molecular osmótico de polímeros en solución.

1.5.2 MEMBRANAS MICROPOROSAS:

Una membrana microporosa es en su estructura y función, muy similar al filtro tradicional. Tiene una estructura rígida, muy hueca y una distribución libre de poros interconectado; el tamaño es demasiado pequeño, del orden de 1 a 1 000 nm, en comparación a los filtros anteriores, los cuales son mayores de 1 000 nm⁶

Los microporos con diámetro comparable con el espesor de la cadena polimérica se hallan en membranas de polímeros amorfos preparados por moldeamiento o

vaciado de un disolvente son originados por el empaquetamiento irregular de cadenas de moléculas retorcidas libremente cuando las cadenas poliméricas son relativamente voluminosas y rígidas esos poros naturales pueden admitir moléculas pequeñas

En un polímero abajo de su temperatura vítrea, el movimiento térmico de los segmentos de cadenas están restringidas y los microporos tienen una permanencia real

La cristalización también conlleva a una contracción interna local en un polímero y también a la creación de defectos de densidad o microporos en los alrededores del material amorfo. En el caso de un polímero cristalizable que tenga un tipo de hinchamiento mecánico, un encogimiento y recocimiento en líquidos orgánicos estos pueden modificar la estructura microporosa y pueden usarse para realizar la permeabilidad o selectividad de tales membranas tocante a varios permeables. Las membranas en esta categoría, son útiles en separaciones de gases, líquidos o vapores.

1.5.3 MEMBRANAS GELIFICADAS:

Quando un polímero se hincha al absorber un líquido, se forma un gel a través del cual el componente líquido puede moverse por una combinación de difusión y convección. Para tal caso, se considera que cuando un polímero absorbe más del 10% por volumen del líquido tiene características de gel, y cuando es más del 30% del volumen del líquido es enteramente gel. Las membranas de ósmosis inversa, comúnmente contienen de 10-15 % de agua cuando se usan y poseen característica de un gel. Las membranas pueden contener más del 50% de volumen de un agente hinchable, por ejemplo, electrodos de membranas iónicas sensibles de PVC hinchables de intercambio iónico acuoso usado en baterías, electrodiálisis y piezodiálisis.

Un homopolímero enlazado da una estructura débil mecánicamente cuando se hincha demasiado debido a las tensiones elásticas en las cadenas poliméricas extendidas

Cuando los monómeros y un agente enlazantes se están copolimerizando en la presencia de una cantidad apropiada de disolvente se ha formado un encadenamiento abierto, el cual permanece fuerte cada vez que se hincha. La estructura encadenada, se controlaría mezclando un segundo líquido con el disolvente el cual disuelve el monómero pero no al polímero ²

La estructura obtenida por dicho camino no puede caracterizarse en detalle, pero es evidente que la distribución de las cadenas moleculares y las distancias entre enlazamientos son al azar y no uniformes. Las estructuras contienen pequeños elementos de volumen de material densamente conectado y enlazado por la pérdida de regiones enlazantes

1.5.4 MEMBRANAS DENSAS:

Por otro lado las membranas densas (aquellas que no tienen poros de dimensiones microporosas) se forman por una amplia gama de técnicas, en las que se incluyen técnicas de solución, procesos de fusión ó de polimerización directa.

En algunos casos el tipo de disolvente y el método de su evaporación afecta considerablemente las propiedades de las membranas, especialmente cuando el polímero es cristalizable o forma un vidrio cuya estructura influye desde su formación.

El término denso implica que no hay poros de dimensiones microscópicas y que todo vacío es simplemente espacio libre entre los segmentos de la cadena macromolecular. Por ejemplo, en un polímero amorfo, arriba de su temperatura vítrea, sus cadenas de segmentos se mueven similar al movimiento térmico de moléculas en líquidos

Por lo tanto, el transporte a través de cualquier membrana de este tipo puede ser un mecanismo de difusión-solución ¹

1.5.5 MEMBRANAS ASIMÉTRICAS:

Como ya se mencionó anteriormente este tipo de membranas se produjo a raíz de utilizar una membrana lo más delgada posible. Tiene una estructura muy delgada, del orden de 0.1 a 1 micras llamada también "piel" y representa la actual membrana soportada en una subestructura microporosa que tiene 0.1 a 1 mm de espesor. La "piel" como membrana asimétrica pudiera ser porosa u homogénea, y neutra o con carga, además el soporte microporoso permite un transporte relativamente rápido a la piel.⁶

1.5.6 MEMBRANAS LIQUIDAS:

La mayoría de las membranas son sólidas, pero en algunos casos son líquidas. A pesar de que la difusión a través de líquidos comúnmente es mucho más rápida que a través de sólidos, el proceso de difusión en líquidos no es tan selectiva como en los sólidos. Entonces, la selectividad en membranas líquidas generalmente surge por consideraciones de solubilidad. La transferencia de masa de componentes sucede entre dos fases a una velocidad determinada por la membrana.

En el caso común, la membrana es una mezcla surfactante-contenedor la cual se localiza en la interfase cuando una fase del fluido se dispersa mecánicamente.

1.6 APLICACIONES:

Las aplicaciones típicas de Procesos de separación que utilizan membranas se señalan a continuación.⁶

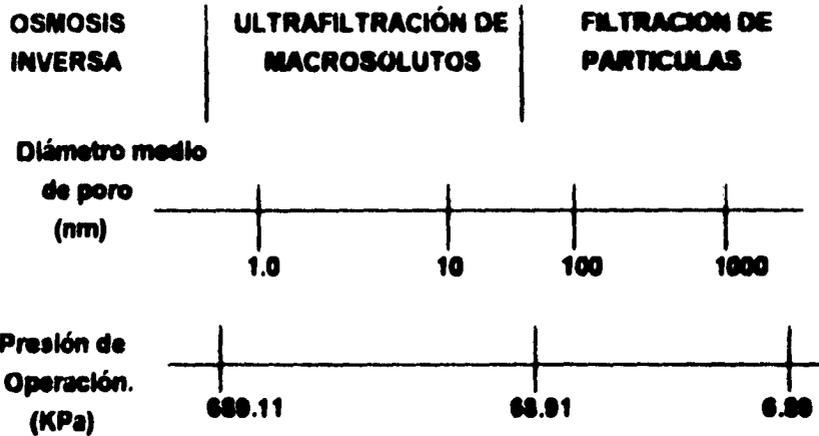


FIGURA 1.2

Es interesante observar que cuando las películas se comportan como barrera física, tienen aplicaciones similares a las membranas; por ejemplo las películas son necesarias para estudios nucleares como ventanas de tubos contadores de Geiger-Muller, la microscopía electrónica estudia el uso de películas como soportes en especímenes.⁸

Considerando que los procesos que utilizan membranas son muy eficientes en cuanto al uso de la energía y que además ofrecen gran potencial en las separaciones de componentes, precisamente la mayoría de las aplicaciones de las membranas se encuentran en la purificación del agua. Hay que mencionar que las membranas para la desalación del agua se han estudiado desde 1960.

TABLA III

APLICACIONES TÍPICAS DE MEMBRANAS 3

APLICACIONES EN GENERAL.	APLICACIÓN ESPECÍFICA	TIPO DE SOLUCIÓN	PROCESO
Separación de mezclas de gases.	Separación del Helio del gas natural.	Gaseosa	Permeación de Gas.
Fraccionamiento de hidrocarburos.	Separación de Xilenos isoméricos.	Orgánica.	Permeación líquida
Mejoramiento en alimentos.	Desacidificación del jugo cítrico.	Soluciones acuosas complejas.	Electrodialisis
Concentración en Alimentos.	Concentración del jugo de tomate.	Soluciones acuosas complejas.	Ósmosis Inversa
Desalación	Obtención de agua potable a partir de agua salina y agua de mar.	Soluciones acuosas inorgánicas	Ósmosis Inversa. Electrodialisis.
Purificación de agua.	Separación de contaminantes de pulpa de licores consumidos.	Soluciones acuosas orgánicas-inorgánicas	Ósmosis Inversa, Electrodialisis, Electroforesis. (fuerza-flujo)
Biomédica.	Hemodiálisis.	Soluciones acuosas complejas	Diálisis, auxiliada por Ultra filtración

A continuación, de manera general se señalarán las aplicaciones de membranas

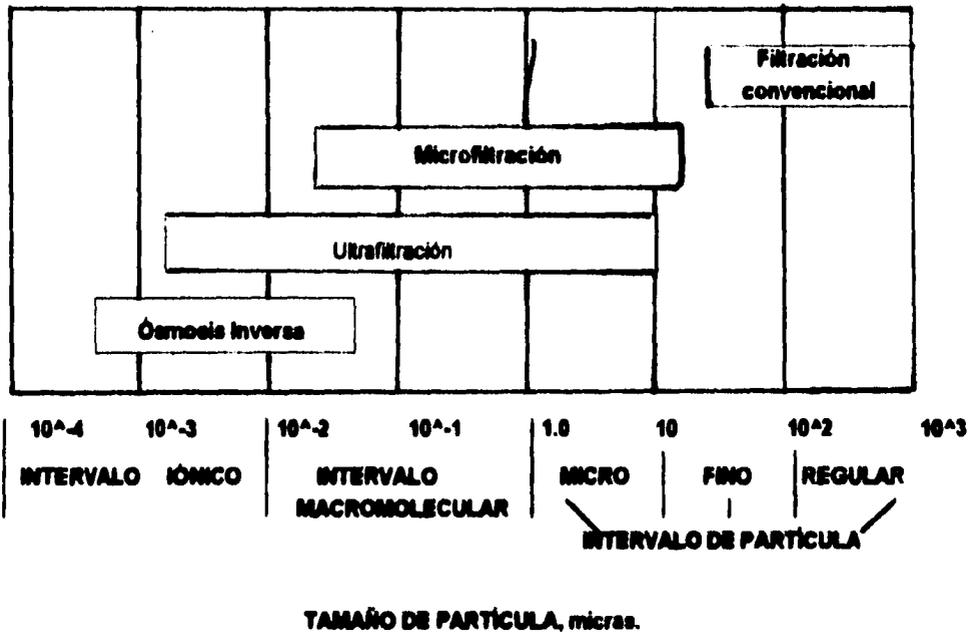


FIGURA 1.3

Ejemplo de partículas retenidas por membranas o filtros.³

Algunas partículas que pueden ser separadas son: iones, (sodio, calcio, cloruro, sulfato y otros), sacarosa, pequeñas moléculas orgánicas, resinas sintéticas, antibióticos, hormonas, enzimas, otras moléculas orgánicas grandes, virus, bacterias y otras suspensiones finamente divididas.

Enseguida también se menciona el costo de la membrana de volumen hueco (poroso) sólo de manera comparativa, de acuerdo al tamaño de poro de los mismos.

ESTRUCTURA

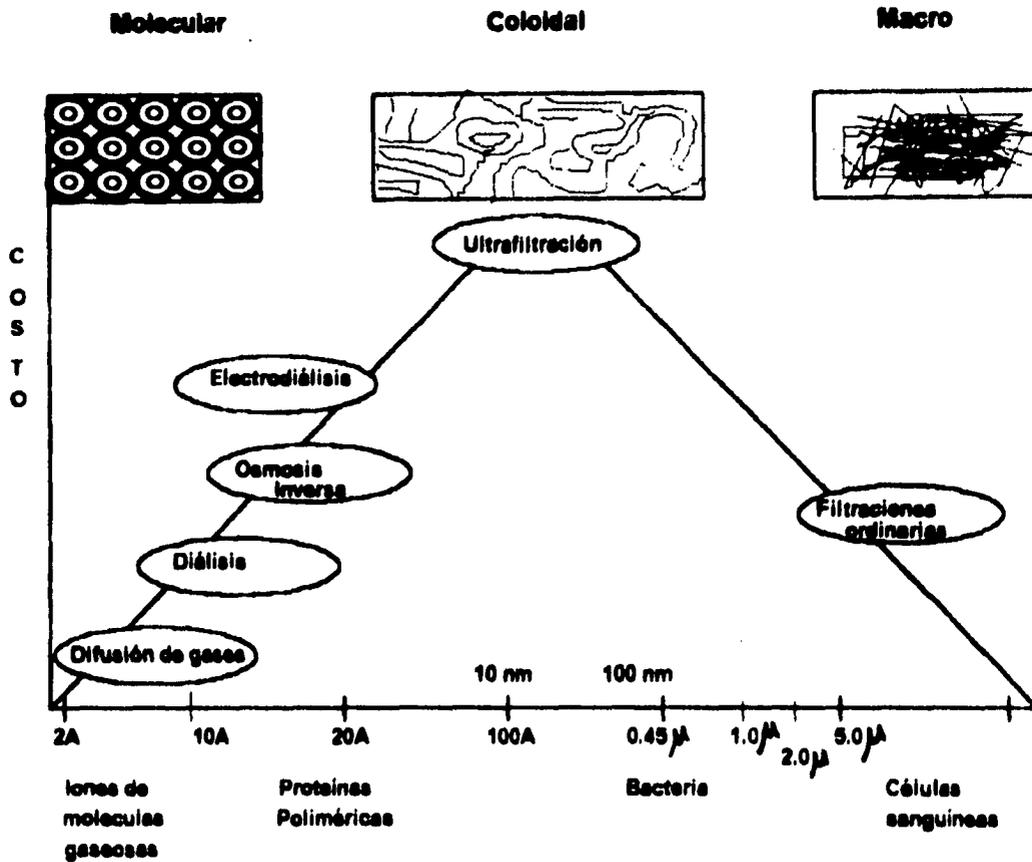


FIGURA 1.4

Relación cualitativa del costo de membranas de acuerdo al tamaño de poro de las mismas, observando además su estructura. ²

1.6.1 OSMOSIS INVERSA. (HIPERFILTRACION):

Esta técnica se aplica en la separación, concentración y fraccionamiento de sustancias orgánicas e inorgánicas, en soluciones acuosas y no-acuosas tanto en fase líquida como gaseosa.

La ósmosis inversa es simplemente la aplicación de la presión (ésta se encuentra en un intervalo de 1013 a 10130 KPa.)⁶ en una solución adicional a la presión osmótica para crear una fuerza manejable que invierta la dirección de la transferencia del disolvente osmótico.¹ Dicho de otra forma consiste en dejar pasar un flujo de fluido o mezcla de fluidos bajo presión a través de una membrana porosa y retirar de ella el producto permeado, dejando una solución concentrada de componentes en los que se encuentran en menor proporción aquél componente, que se desea separar.

Si la membrana es semipermeable, esto da como resultado que el disolvente se purifique por lo que se convierte entonces en una vía atractiva para desalar el agua. Aunque el fenómeno osmótico se conoció por dos siglos, no fue sino hasta los 60's que se le dio seriedad como tal y fue usado para la desalación.

Todas las membranas en uso común son asimétricas por ejemplo configuraciones tubulares, ondas espirales ó módulos de fibras huecas. El comportamiento del transporte en ósmosis inversa se analiza elegantemente en términos de la teoría general de termodinámica irreversible, sin embargo se aplica el modelo simplificado de solución-difusión¹

1.6.2 ULTRAFILTRACION Y MICROFILTRACIÓN:

El término ultrafiltración es generalmente usado para describir la separación de solutos determinados de dimensiones moleculares mayores de 0.02 micras en diámetro. La separación de partículas mayores de 1 micra se llama filtración.

La ultrafiltración se aplica en principio para especies disueltas ó macromoléculas suspendidas las cuales generan una presión osmótica pequeña. Las presiones

manejadas son comúnmente diferentes. del orden de cientos de KPa. los flujos tienen orden de magnitud pequeños en la microfiltración

La Microfiltración se aplica para la remoción de finas partículas de 100 nm. La presión manejada es baja. del orden de 101 kPa y los flujos son muy altos

La Ultrafiltración está en una escala micro y macromolecular. más pequeña que 10 nm y la presión osmótica alta. Como resultado. la presión manejada deberá ser de 1-10 MPa y el flujo específico muy bajo

Tanto la Ultra como Microfiltración han llegado a ser muy significativas comercialmente. La Ultrafiltración se usa para concentraciones, purificaciones o separaciones de soluciones.

Algunas de sus aplicaciones incluye el recubierto de pintura a partir de la electrodeposición de pintura en el lavado de tanques; la concentración del suero generado como un subproducto de hacer quesos; concentración y purificación de enzimas, proteínas y albúminas; y el recubierto de lignosulfato a partir de sulfitos líquidos en la pulpa y la industria del papel. Las claves de uso de la microfiltración determina la filtración vacía. 1,3,6

1.6.3 DIÁLISIS:

La diálisis está determinada por el transporte selectivo de solutos a través de una membrana como resultado de las diferencias de concentración entre las dos fases. existiendo una pequeña diferencia en presión entre dichas fases. El propósito es la separación o purificación de una solución de algunos solutos que son transferidos más rápidamente que otros. como resultado de la permeabilidad relativa de esas especies a través de la membrana

Uno de los usos comerciales más importante es la diálisis. en la cual los alimentos son purificados de desperdicios metabólicos. tales como urea. creatinina y ácido úrico mientras retiene esencialmente los constituyentes de alto peso molecular y células alimenticias. La técnica se usa como una medida de salvavidas para pacientes con pérdida parcial o total de las funciones del riñón. Se disponen en el mercado de sistemas membranosos de riñones artificiales. una nueva técnica emplea la membrana peritoneal en el abdomen. para este propósito se le ha llamado Diálisis Peritoneal Ambulatorio Continuo (DPAC).^{1.7}

1.6.4 PERVAPORACIÓN:

Cuando una mezcla de líquidos se evapora la composición del vapor está en equilibrio termodinámico con la mezcla líquida. Dicha relación de equilibrio es la que determina que grado de separación se obtiene en un proceso simple ó destilación multietapa. En algunos casos, una separación más completa se obtiene sobre las bases cinéticas donde la composición está determinada por la rapidez relativa a la cual las especies diferentes permean una membrana. Esta combinación se ha llamado Pervaporación. El transporte selectivo de especies, depende tanto de la relación de absorción de equilibrio entre los componentes y la membrana así como de los coeficientes de difusión relativa para cada especie en la membrana.

Los procesos no comerciales usan este concepto por la baja productividad inherente al espesor relativamente, de las membranas densas. Muchas investigaciones se han hecho al respecto en membranas por poseer altos grados de selectividad en la manera de operar. Tanto la selectividad como la permeabilidad se relacionan con las interacciones químicas específicas y preferentes entre los componentes a separar y el polímero. Los factores físicos tales como la densidad y las ramificaciones del polímero afectan la selectividad de la membrana.¹

1.6.5 SEPARACIÓN DE GASES:

El uso de membranas para separar gases es una vieja idea que ha estimulado a investigadores en la permeación del gas a través de polímeros. El principal avance económico de las membranas de separación de gases es su bajo consumo de energía comparada con la tecnología de procesos criogénicos.¹

1.6.6 DIÁLISIS ACTIVA:

En diálisis ordinaria, los solutos son transferidos desde una solución concentrada a una más diluida; por lo que este proceso no puede usarse para concentrar una corriente de proceso tal como sería al utilizarla para una evaluación química ó como ayuda para la contaminación ambiental. Esta restricción se quita siempre y cuando exista una reacción química compatible con el proceso de diálisis. En dicho proceso, el soluto reacciona con otra sustancia química en la corriente inferior de fluido. La

reacción crea una condición para el soluto del lado de la corriente de tal manera que el gradiente de concentración necesario a través de la membrana se presente

Entonces, la corriente inferior se concentraría en el producto de reacción que en la corriente superior en términos de un soluto inactivo. Por supuesto, la membrana es relativamente impermeable a la forma de reactivo del soluto y el paso de reacción debería ser inversa en una operación de separación si el soluto se recupera en su estado original químico ¹

1.6.7 PROCESAMIENTO CON MEMBRANAS ELECTROQUÍMICAS:

Se construye un tipo de proceso completo con respecto al uso de membranas de intercambio iónico, en el cual la fuerza motriz de transporte sea un potencial eléctrico, por ejemplo, electrodiálisis.

El diseño para la desalación del agua requiere de alternativas tal como las membranas aniónicas (membranas que pasan aniones pero no cationes).

El potencial dado provee una fuerza direccional de cationes para emigrar desde el cátodo y de aniones para emigrar en la dirección opuesta. Como resultado de las características selectiva-aniónica de las membranas, el electrólito se quita de la corriente de alimentación y se concentra en la corriente de descarga.

La electrodiálisis se usa comercialmente pero en escala limitada. Algunos de los problemas serios son la formación de membranas estables, un alto flujo de intercambio iónico y el control o minoración de la polarización electroquímica la cual limita la productividad e incremento a el consumo de energía.

Uno importante avance en la utilización de membranas electroquímicas se logrado en la producción de cloruros y sosa cáustica.

CAPITULO II

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MEMBRANAS :

II.1 METODOS DE PREPARACIÓN :

Algunas membranas y películas se preparan vertiendo la disolución polimérica sobre placas, las cuales pueden ser de vidrio (pudieran ser circulares, rectangulares, pulidas y sólo requerirá vaciarse, rociarse o sumergirse) o de tipo metálico (se utilizan cuando los polímeros requieren ser calentados), o en su defecto superficies líquidas (por ejemplo agua o mercurio). Esto último es recomendable para películas que deseen obtenerse muy delgadas, porque se obtienen películas adherentes y carecen de defectos e imperfecciones debidas a superficies sólidas e irregulares. Específicamente en el caso del mercurio, éste le permite pasar por un encogimiento ilimitado durante su formación, otros como el CCl_4 se usa sólo como soporte para películas gelatinosas de soluciones acuosas.⁸

Sin embargo, estas disoluciones al vertirse sobre dichas placas pueden llegar a formar películas si se dejan evaporar a sequedad; lo que no sucede con las membranas, ya que estas se evaporan parcialmente formando de esta manera poros de ciertas dimensiones.

El proceso para preparar membranas es al de preparación de las películas por ejemplo, la película al prepararse mediante la técnica de solución, en principio se determina su moldeo y luego se evapora el disolvente; aquí es importante señalar que al prepararse la membrana se toma en cuenta el disolvente empleado y la forma de en que se le evapora, porque, los poros tienden a formarse a raíz de la evaporación del mismo y así dejar huecos, si el tiempo para la eliminación es grande, el polímero vuelve finalmente a su estado original (en tal caso se formará una película); si no es así entonces, se considera que otro disolvente evitará que se unan nuevamente para formar una película y por lo tanto obtener una membrana.

Otro aspecto que se tiene que considerar en la preparación de una membrana es el espesor que deberá tener. Esto es muy importante porque algunos de los métodos que se emplean para medir las secciones muy delgadas de membranas (o películas), lo hacen utilizando un ultramicrotomo siendo éste necesario en su observación en microscopía electrónica, lo que finalmente lleva a determinar la distribución del tamaño de poro en la membrana.

Pero, hay que señalar que lo importante de que una membrana sea delgada estriba en que cuando su espesor es pequeño permitiría que el transporte sea alto.

Otros métodos de preparación consisten en utilizar instrumentos básicamente. Por ejemplo, la técnica que emplea vertimiento giratorio o centrífugo.

II.2 METODOS DE PREPARACIÓN DE MEMBRANAS :

II.2.1 POR INVERSIÓN DE FASE (I. F.) :

Esta técnica no es muy usual en la preparación de membranas. Las membranas porosas de inversión de fase (I. F.) deben su porosidad a la inmovilización del gel formado, el cual es el causante de limitar la evaporación del disolvente de la disolución original.²

Es importante señalar que mientras que la preparación de membranas densas a partir de disoluciones poliméricas comprende la evaporación completa, las disoluciones encaminadas a obtener membranas de I. F. no deben evaporarse a sequedad, antes de que su estructura quede definida como tal.³

Por otro lado, la pérdida parcial del disolvente se afecta de tal manera que la disolución inicial homogénea se separa en dos fases líquidas intermezcladas conocidas como coacervado al mismo tiempo que sucede la transición de sol a gel.

Los requisitos para llegar a formar una membrana porosa por I. F. son

- a) Los polímeros deberán ser solubles en sistemas de uno o más disolventes (con otros componentes)
- b) El polímero deberá tener una cierta polaridad e incluso Actividad superficial. La actividad superficial no sólo ayuda a la separación de la solución en dos fases líquidas intermezcladas, sino también a la estabilización en la salida de la fase dispersa una vez que se ha formado.

Posterior a la preparación de la disolución polimérica, se deposita en una superficie de vidrio y propicia la evaporación completa o parcial, seguida por la inmersión en otro disolvente.

La pérdida de disolvente volátil resulta en el enriquecimiento del componente que se hincha, de tal manera que la transición de sol a gel es más gradual que abrupta.

La afinidad del polímero y la concentración del componente (éste se refiere al que precipita al polímero) en la disolución polimérica son factores importantes en el control del tamaño de poro, tipo y tamaño de la celda (hueco); así como el volumen vacío del gel primario. Sin embargo también son importantes los factores externos ambientales tales como la temperatura y humedad relativa.

Hay que señalar que en el diseño de una membrana para un uso definido, es necesario enfatizar en la estructura primaria del gel que en las secundarias

A las membranas preparadas por inversión de fase que siguen a la gelación y contracción (en el proceso combinado evaporación-difusión), se le ha llamado estructuras de gel primaria, para distinguirlas de las secundarias las que resultan después de que la estructura primaria ha estado sujeta a otras formaciones posteriores. Las modificaciones de estructuras de gel primaria en secundarias son de gran interés, en especial para aplicaciones con altas presiones.

Los medios físicos, tales como el calor, presión e incluso factores estructurales se emplean en el control de la permeabilidad, permeoselectividad y resistencia física de las membranas, y para dichos fines se emplean métodos químicos como por ejemplo la hidrólisis, oxidación, entrelazamientos e injertos

Las irregularidades resultan del poco control de condiciones y aún más de causas debidas a la naturaleza específica de la disolución inicial y el empobrecimiento del control de factores microambientales, dos ejemplos que de este tipo se han encontrado en membranas son la placa (película) rugosa y los poros grandes anormales.

Algunos autores, emplearon la técnica de inmersión de fase por policondensación de un monómero y disolución del polímero.⁹

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL:

III.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL :

Para poder determinar qué método es el adecuado para preparar membranas poliméricas para ultrafiltración se consideran los factores importantes en dicha preparación. En principio es necesario que las membranas cumplan la función para la que fueron creadas, en este caso, que separe uno de dos ó más componentes y que lo haga en mayor cantidad (alto rendimiento). Luego, hay que observar qué factores determinaron la preparación de membranas realmente eficientes y, de que manera pueden controlarse y cuantificarse. Para el primer caso, es necesario tener en cuenta el procedimiento y el material utilizado. En el segundo, es importante la caracterización de las membranas y que de esta manera se reproduzcan. Debido a que existe una gran influencia de la polaridad de disolventes precipitantes en la porosidad de membranas húmedas de PVC, se procedió a preparar dichas membranas de ese material. Las muestras para la preparación se obtuvieron por el proveedor: POLICYD, S.A. y estas fueron:

# 121	POLICLORURO DE VINILO	P.M.	77 000
# 124	POLICLORURO DE VINILO	P.M.	66 000
# 138	COPOLIMERO	P.M.	76 000

El copolímero es de 5% acrilato de metilo y 95% cloruro de vinilo.

Un factor importante de la disolución polimérica, es la solubilidad de los polímeros por los disolventes.³

Puesto que la fuerza de las interacciones polímero-disolvente y polímero-polímero determina no sólo si un polímero se disuelve, sino también la configuración y agregación de los polímeros en solución en las membranas resultantes, algunas medidas de la fuerza relativa a esas interacciones en varios disolventes resultan ser la parte fundamental de lo anterior, considerándose lo siguiente

Entre las cantidades relacionadas a la fuerza de las interacciones polímero disolvente están la densidad de energía cohesiva (DEC), el parámetro de interacción polímero

-disolvente μ , la cantidad de un no disolvente (precipitante) requerido para efectuar dicha precipitación y aumento de viscosidad

El concepto de DEC se basa en el hecho de que la solubilidad de un polímero en un disolvente depende principalmente de su calor de mezclado. Se ha aplicado a casos particulares, como en polímeros amorfos no polares y polímeros cristalinos por encima de su punto de fusión. La densidad de energía cohesiva del disolvente es igual al calor de vaporización a volumen constante y se expresa en términos del parámetro de solubilidad δ , el cual se especifica como $(D E C)^{1/2}$ Siendo sus unidades $[\text{cal} / \text{cm}^3]^{1/2}$

Las interacciones entre moléculas disolventes y grupos funcionales polares se consideran de naturaleza electrostática variando de cargas parciales (interacciones dipolo-dipolo) hasta cargas totales (interacciones ión-dipolo)

Para que un polímero se disuelva en un disolvente particular, los valores de ambos deberán ser similares. lo anterior se realiza ya sea con un sólo disolvente o combinación de ellos en los que el parámetro δ será igual a la del polímero. Los valores de δ para polímeros se determinan indirectamente en el equilibrio de hinchamiento de un espécimen ramificado en varios disolventes

Cuando el hinchamiento es un máximo, los valores de δ para polímeros y disolventes son considerados idénticos. El concepto de DEC no se aplica a polímeros cristalinos por el calor de cristalización, el que podría suceder antes de que la disolución se realice.

Para polímeros cristalinos no polares (como polietileno), este efecto se supera por el uso de disolventes abajo del intervalo de fusión del polímero. Los polímeros cristalinos como por ejemplo, celulosa, derivados de la misma y las poliamidas que contienen grupos polares y podrían disolverse por aquellos disolventes que interactúan fuertemente con los grupos polares del polímero, obtendrían polímeros solvatados

El criterio común del poder de un disolvente, aplicable a los polímeros es el coeficiente de interacción polímero-disolvente μ , desarrollado originalmente para aplicar factores como el calor de solución, flexibilidad de la cadena y forma molecular, se reconoce como un factor de correlación empírica.

Primero se hicieron pruebas de solubilidad a las tres muestras. Se seleccionó como disolvente de las mismas la Dimetilformamida (DMF) ya que al disolverse el polímero en él, y luego precipitarlo en el otro disolvente en el que no es soluble, y finalmente evaporarlo (ya como membrana) se debe obtener una estructura orientada de tal forma que formen los poros.

Algunos de los datos de parámetro de solubilidad se especifican a continuación.³

DISOLVENTE	Parámetro de solubilidad, δ a 25 °C
AGUA	23.4
METANOL	14.45
ETANOL	12.9
DIMETILFORMAMIDA	12.1
ALCOHOL I-BUTÍLICO	10.5
ACETONA	9.66
TETRAHIDROFURANO	9.32
HEXANO	7.24

La solubilidad de polímeros en diferentes disolventes, se da a continuación:

SOLUBILIDAD DE POLICLORUROS DE VINILOS :¹²

ALTO PESO MOLECULAR

DISOLVENTES

THF Acetona/CS₂
 metileticetona
 DMF, ciclopentanona
 acetona, ciclohexanona
 nitrobeneno, DMSO

NO DISOLVENTES

Hidrocarburos alifáticos, aceites
 minerales (sw), cloruro de vinilo
 alcoholes, glicoles, anilina(sw) ácidos
 carboxílicos, anhídrido acético(sw)
 ésteres, nitroparafinas(sw), CS₂, álcalis
 concentrados

SOLUBILIDAD DE (continuación)

BAJO PESO MOLECULAR

DISOLVENTES

Tolueno, xileno, cloruro de metileno y de etileno, percloroetileno/acetona, 1,2 diclorobenceno, Dioxano, ciclopentanona, - isofurano, DMF, nitrobenzono, HMPT, tricresilfosfato

NO DISOLVENTES

CLORADO, 63 % Cl

DISOLVENTES

Hidrocarburos aromáticos, cloroformo, clorobenceno, THF, dioxano, acetona, CCl₄, ciclohexanona, acetato de butilo, DMF, DMSO, acetato de metilo, nitrobenzono

NO DISOLVENTES

Hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, nitrometano, ácidos orgánicos e inorgánicos.

POLI(ACRILATOS), GENERAL

DISOLVENTES

Hidrocarburos aromáticos y clorados, THF, ésteres, cetonas

NO DISOLVENTES

Hidrocarburos alifáticos, naftaleno, éter dietil

SOLUBILIDAD DE ... (continuación)**POLI(ACRILATO DE METILO)****DISOLVENTES**

Ver general. dimetil-THF
tricloruro de etanol CCl₄

NO DISOLVENTES

Metanol

Observando el valor de las constantes dieléctricas en comparación con otros fluidos y sólidos

MUESTRA	Cte dieléctrica a 20 ° C. 13	Cte dieléctrica a 25 ° C. 14	Momento Dipolar. 14
GASES Y VAPORES	1 0	-	-
ALCOHOLES ACÍCLICOS	16 a 35	-	-
ETANOL.	-	24.55	1.69
METANOL.	-	32.70	1.70
AGUA	81.0	78.30	1.84
VIDRIO.	4.6	-	-
ÉTER.	4.5	-	-

Se hicieron pruebas de solubilidad de la siguiente forma a 10 ml de DMF se adicionaban pequeñas cantidades del polímero en cuestión. esto con el fin de

saturar el disolvente y establecer la cantidad máxima a disolver y consecuentemente la concentración máxima en %

Las concentraciones determinadas fueron las siguientes.

MUESTRA	CANTIDAD A DISOLVER (g). al 2 %
# 138	1.0887
# 124	1.3958
# 121	1.0834

De los datos anteriores se procedió a determinar las concentraciones adecuadas en la preparación de las membranas.

$$\rho = 0.944 \text{ g/ml}$$

ρ : densidad de DMF

$$m = 10 \text{ ml} \cdot 0.944 \text{ g/ml}$$

m: masa de DMF

Cálculos para encontrar el porcentaje de la concentración máxima (C_{mx}). Ejemplo muestra # 138:

$$\% C_{mx} = (1.0877 \text{ g} / 9.44 \text{ g}) \cdot 100 = 11.52 \%$$

$$C_{mp} = 1.0877 \text{ g} / 10 \text{ ml} = 0.1087 \text{ g / ml}$$

C_m : Conc. de la mezcla

$$C = (0.1087 \text{ g / ml} \cdot (2\% / 11.52\%)) \cdot 10 \text{ ml} = 0.1887 \text{ g}$$

C : Cantidad a disolver de polímero en DMF para una concentración del 2%

C_{mp} : Concentración de la mezcla polimérica

Las concentraciones iniciales fueron del 2, 4, y 6 % con esto se procedió a preparar las membranas y observar también el espesor de acuerdo a la concentración

Finalmente solo se trabajó con la concentración del 2 %

MUESTRA	%	CANTIDAD A DISOLVER (g) al 2 %
# 138	11.52	0.1887
# 124	14.78	0.1888
# 121	11.47	0.1889

De esta forma, la disolución adecuada en este experimento es la siguiente: A 10 ml de DMF adicionarle la cantidad correspondiente a 2 % y ponerlo a baño maría a una temperatura de 65°C y con agitación constante. Una vez disuelta la muestra correspondiente, se procedió a preparar las membranas utilizando la técnica de inversión de fase.

Previamente se hicieron pruebas de observación en la velocidad de precipitación de la mezcla polimérica. En principio, se usó como líquido precipitante al agua encontrándose muy rápida.

En los otros precipitantes se observó menor precipitación.

De acuerdo a lo anterior se tiene que una vez que se han preparado las soluciones poliméricas se vierten sobre una caja Petri y se dejan en una atmósfera de agua, de metanol o de etanol tomándose el tiempo en el cual se forman las membranas.

Finalmente, una vez que se han formado se retiran del vapor, de acuerdo a tiempos definidos: 44, 52, 252, 336 y 504 hrs respectivamente; se enjuagan con 2 ml de agua desmineralizada y se guardan en una bolsa de polietileno de tal manera que se evite su evaporación hasta sequedad.

Para la caracterización de las membranas se determinó su Permeabilidad y Porosidad mediante la técnica de Disolvente-Permeante (Método 2, descrito en el apartado 1.2.3) y su microestructura por microscopía electrónica de barrido. Para realizar las pruebas de flujo, se procede a filtrar un fluido en este caso agua. Haciendo notar que la presión a la que se trabajó fue de 0.7 atm.

III.1 2 TÉCNICA PARA PREPARAR MEMBRANAS POLIMÉRICAS POR INVERSIÓN DE FASE

Resumiendo la técnica por inversión de fase para preparar membranas porosas comprende

- 1. DISOLUCIÓN (POLÍMERO Y EL DISOLVENTE), A UNA TEMPERATURA DE 60-65 °C Y CON AGITACION CONSTANTE.**
- 2. INMERSIÓN DE LA DISOLUCIÓN POLIMÉRICA EN ATMÓSFERA DE OTRO DISOLVENTE (QUE NO SOLUBILICE AL POLÍMERO, EJEMPLO ETANOL); EN UNA CÁMARA CERRADA.**
- 3. FORMACIÓN DE LA MEMBRANA, A UN TIEMPO DEFINIDO.**
- 4. EXTRACCIÓN DE LA MEMBRANA DE LA CÁMARA EN LA CUAL ESTABA INMERSA.**
- 5. LAVADO DE LA MEMBRANA POR MEDIO DE ALGUN DISOLVENTE (AGUA EN ESTE CASO).**

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS:

IV.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS:

Considerando la técnica descrita en el paso final (5) la razón por la cual se hizo el lavado con agua corresponde al hecho de permitir que la membrana adquiriera mayor resistencia a la deformación y ser de esta forma manejable (sobre todo en la caracterización)

Una de las características básicas en la caracterización de una membrana es su Permeabilidad y Porosidad. Por lo que la Permeabilidad de la misma se evaluara considerando el Flujo (dependiente del tiempo que requiere para formarse)

El Flujo estará calculado directamente de los datos experimentales

$$J = \frac{\text{Volumen permeado}}{\text{Tiempo requerido}} \quad [\text{cm}^3 / \text{s}] \quad (12)$$

La constante de permeabilidad por la ecuación (5)

$$P = \pi \cdot n \cdot r^4 / 8 \cdot \eta \cdot d = J / A \cdot P \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{poros} / \text{g}]$$

La Porosidad estará dada a partir de la ecuación anterior

$$n \cdot r^4 = (8 \cdot J \cdot \eta \cdot d) / (\pi \cdot A \cdot P) \quad [\text{poros} \cdot \text{cm}^2] \quad (13)$$

Donde para cada parámetro se tiene

J: Líquido permeado por unidad de tiempo [cm³ / s]

d: Espesor de la membrana [cm]

n: Densidad de poro en la membrana [poros / cm²]

A: Area de la membrana que permite el flujo [cm²]

P: Presión de operación [g / cm * s²]

η: Viscosidad del líquido permeable [g / cm * s]

r: Radio del poro [cm]

Sustituyendo valores se tiene

$$A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot (4/2)^2 \text{ cm}^2 = 12.566 \text{ cm}^2$$

$$P = 0.7 \text{ atm} = 7.07 \cdot 10^5 \text{ g / cm} \cdot \text{s}^2$$

$$\eta = 0.01 \text{ g / cm} \cdot \text{s} \quad (\text{para agua a } 20^\circ \text{C})$$

J_n y d son función del tipo de membrana

Haciendo un primer cálculo para datos experimentales obtenidos a un tiempo de formación específico de la membrana se tiene

Para la muestra 121 en Etanol y a un tiempo de 52 hrs

De la ec (12) Para los datos experimentales

$$J_1 = 0.2998 \text{ cm}^3 / \text{s}$$

$$J_2 = 0.2450 \text{ cm}^3 / \text{s}$$

Calculando la porosidad con la ec (13)

$$\begin{aligned} [n \cdot r^4]_1 &= (8 \cdot J \cdot \eta \cdot d) / (\pi \cdot A \cdot P) \\ &= (8 \cdot 0.2998 \cdot 0.01 \cdot 0.032) / (\pi \cdot 12.566 \cdot 7.07 \cdot 10^5) \\ &= 2.7495 \cdot 10^{-11} \text{ (poros} \cdot \text{cm}^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [n \cdot r^4]_2 &= (8 \cdot 0.2450 \cdot 0.01 \cdot 0.055) / (\pi \cdot 12.566 \cdot 7.07 \cdot 10^5) \\ &= 3.8624 \cdot 10^{-11} \text{ (poros} \cdot \text{cm}^2) \end{aligned}$$

El cálculo de la Permeabilidad

$$P_1 = \pi \cdot n \cdot r^4 / 8 \cdot \eta \cdot d = (\pi \cdot 2.7495 \cdot 10^{-11}) / (8 \cdot 0.01 \cdot 0.032)$$

$$P_1 = 3.375 \cdot 10^{-8} \text{ (poros} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s) / g}$$

$$P_2 = 2.750 \cdot 10^{-8} \text{ (poros} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s) / g}$$

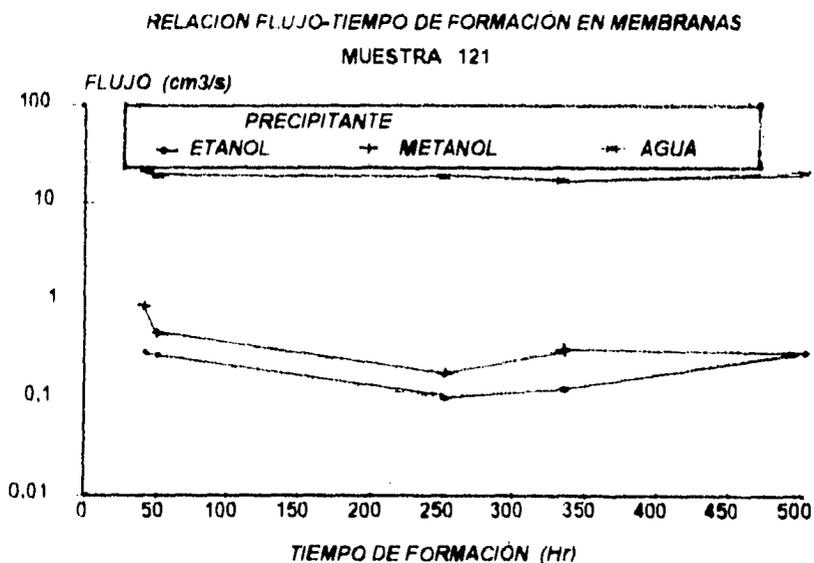
Los valores promedios de los tres parámetros anteriores son

$$J_{\text{prom}} = 0.2723 \text{ cm}^3 / \text{s}$$

$$[n \cdot r^4]_{\text{prom}} = 3.305 \cdot 10^{-11} \text{ (poros} \cdot \text{cm}^2)$$

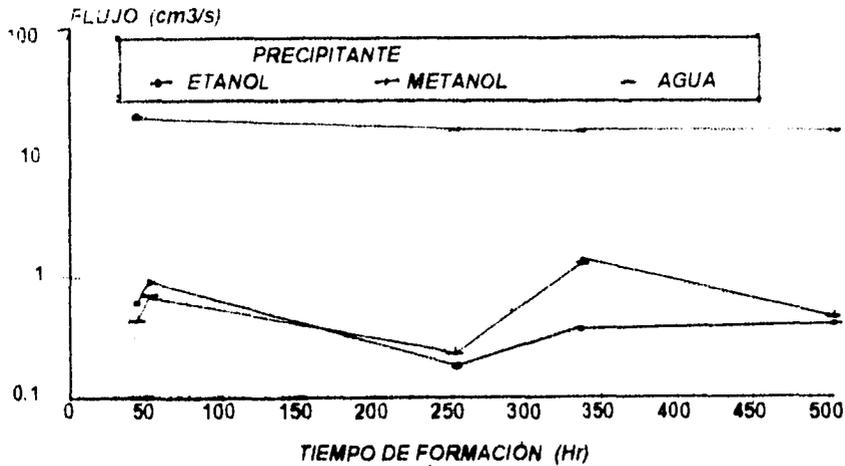
$$P_{\text{prom}} = 3.062 \text{ (poros} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s) / g}$$

Hay que señalar que los puntos de las gráficas siguientes son los valores promedios. A continuación en principio se muestran las gráficas donde se relaciona el Tiempo de formación de las membranas y el Flujo considerando las tres muestras



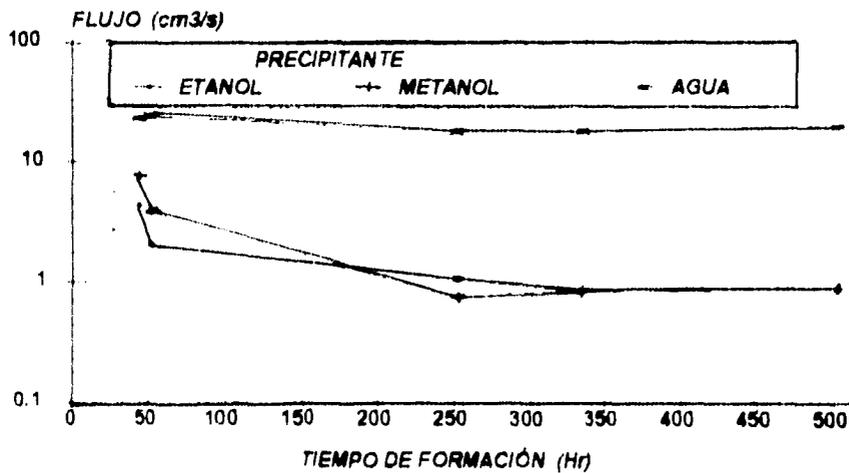
GRÁFICA IV. 1

RELACIÓN FLUJO-TIEMPO DE FORMACION EN MEMBRANAS
MUESTRA 124



GRÁFICA IV. 2

RELACIÓN FLUJO-TIEMPO DE FORMACION EN MEMBRANAS
MUESTRA 138



GRÁFICA IV. 3

A) En lo que respecta al tipo de polímero hay que recordar que la muestra 121 tiene un Peso Molecular (P.M.) de 77 K, la 124 de 66 K y la 138 de 76 K (además la 138 contiene 5 % de acrilato de Metilo y 95 % de PVC). Se observa que sólo el polímero 138 es el que permite permear mayor volumen del fluido a través de la membrana posteriormente la muestra 124 y finalmente la 121 como se muestra en las gráficas IV 1, IV 2 y IV 3.

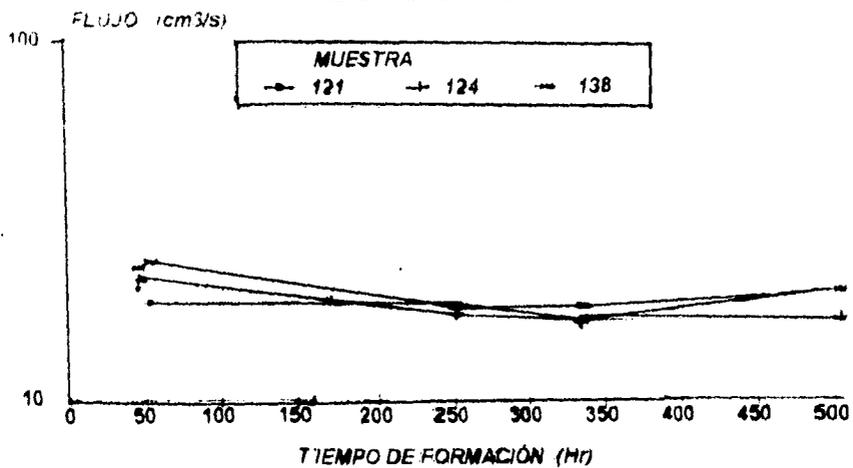
Observando los valores de flujo en la siguiente tabla:

INTERVALO DE FLUJO EN MUESTRAS [cm³/s]

TIPO DE PRECIPITANTE	MUESTRA 121	MUESTRA 124	MUESTRA 138	TOTAL
ETANOL	0.0992 - 0.3	0.18 - 0.91	0.85 - 4.29	0.0992 - 4.29
METANOL	0.17 - 0.87	0.22 - 1.36	0.75 - 7.66	0.17 - 7.66
AGUA	16.74 - 20.62	16.74 - 21.749	18.29 - 24.34	16.74 - 24.34
TOTAL	0.0992 - 20.62	0.18 - 21.799	0.75 - 24.34	

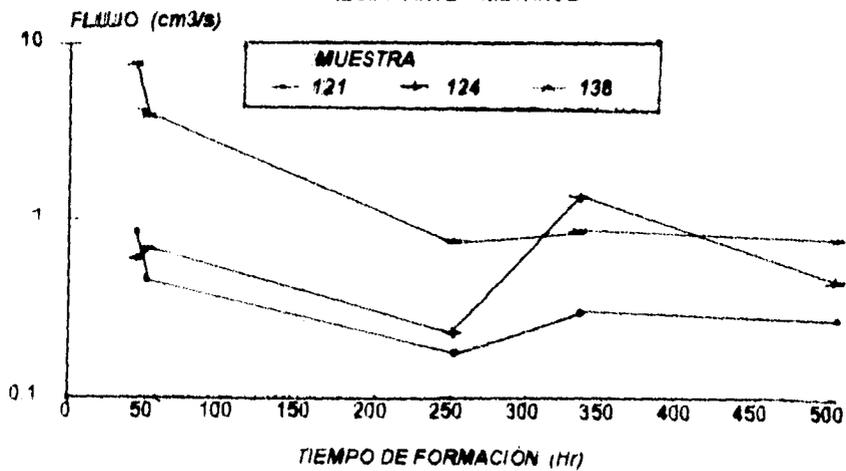
Como se observa, la muestra 138 es la que conserva los valores más altos en flujo, pero además en lo que respecta al precipitante, aquellas membranas porosas que poseen altos valores de flujo son las obtenidas en atmósfera de vapor de agua seguida por las obtenidas en Metanol y finalmente Etanol independientemente del tipo de polímero como se muestra en las siguientes gráficas:

RELACION FLUJO-TIEMPO DE FORMACION EN MEMBRANAS
PRECIPITANTE AGUA

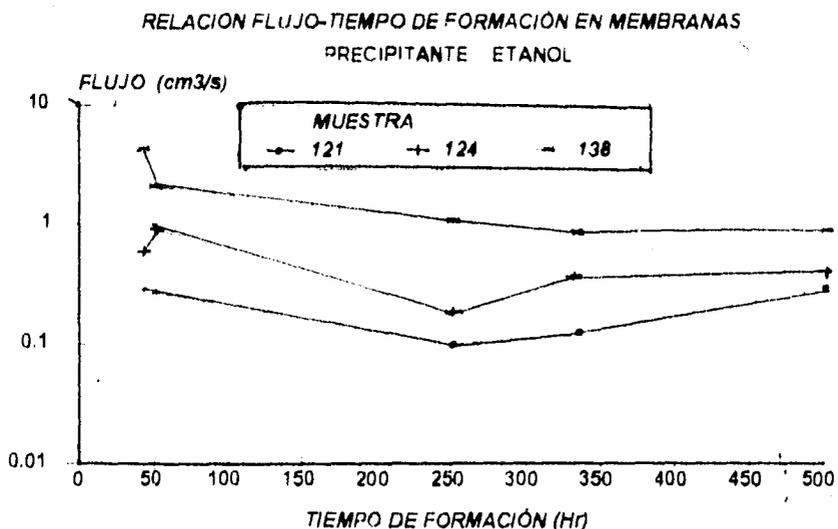


GRÁFICA IV. 4

RELACION FLUJO-TIEMPO DE FORMACION EN MEMBRANAS
PRECIPITANTE METANOL



GRÁFICA IV. 5



GRÁFICA IV. 6

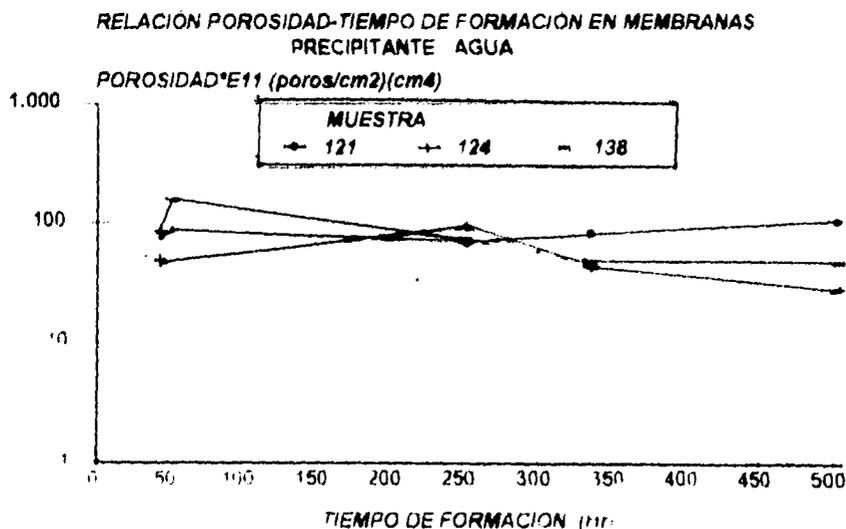
Con base en lo anterior y resumiendo se dirá que a medida que la polaridad del precipitante se va incrementando también lo hace el flujo lo que lleva a deducir que existe una relación directa entre la polaridad del precipitante y el flujo permeado

Otro aspecto que se señala es que a medida que el tiempo requerido para formar la membrana aumenta el flujo disminuye sin embargo y observando las 6 gráficas anteriores en los casos en que se utiliza Metanol y etanol pareciese que a un tiempo determinado en dicha formación de la membrana tiene un límite mínimo en el flujo y después se incrementa con excepción de la muestra 124 en Metanol no siendo así para la muestra 124 en agua ya que en este último su tendencia es disminuir cuando el tiempo aumenta

Si el flujo que pasa por la membrana (formada en agua) es mayor que en la de Metanol y etanol respectivamente se debe a que los poros tienen un diámetro mayor esto pudiera deberse a lo siguiente

En la disolución polimérica la solubilidad en ambas se realiza en forma completa sin embargo al sumergir dicha disolución en atmósfera de un compuesto polar la polaridad del mismo mantiene una atracción entre las mismas moléculas que impide unirse con las de la disolución polimérica. lo que no sucede con la misma intensidad con otro componente no muy polar

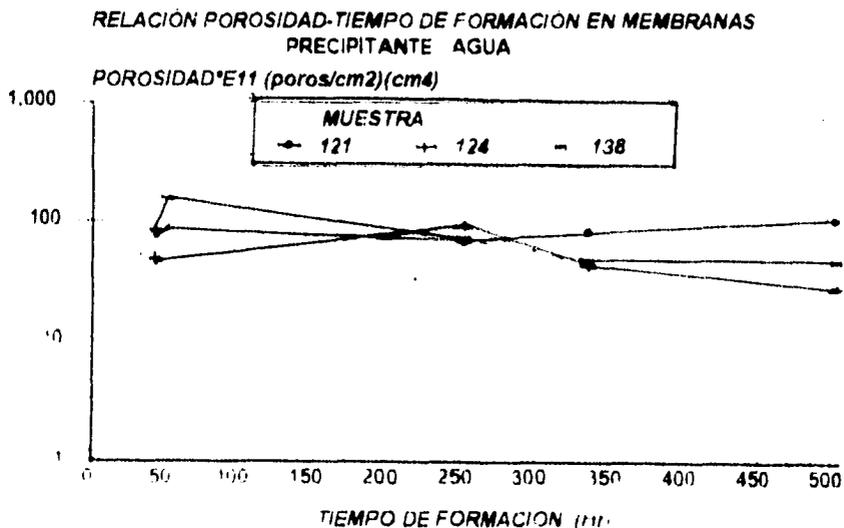
B) Con respecto a la porosidad evaluada en términos de nr^4 [poros * cm^2] en atmósfera de vapor de agua se observa que en todos los casos siempre es alto comparado con los restante precipitantes. Lo anterior se muestra en las gráficas IV 7 IV 8 y IV 9



GRAFICA IV. 7

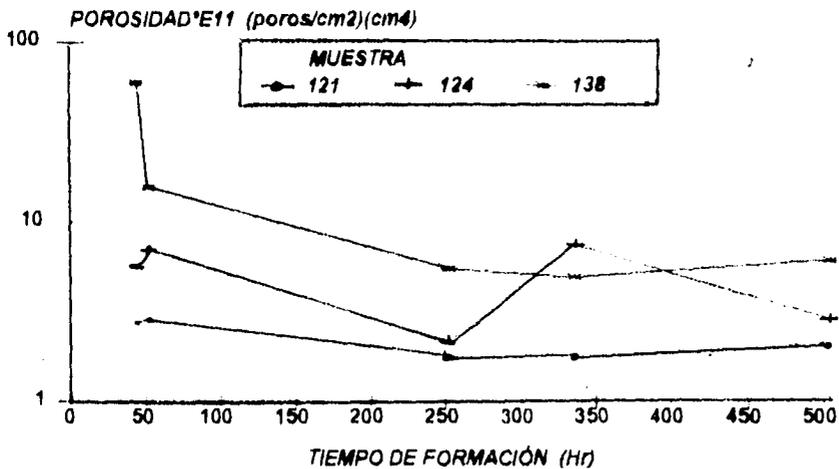
En la disolución polimérica la solubilidad en ambas se realiza en forma completa sin embargo al sumergir dicha disolución en atmósfera de un compuesto polar la polaridad del mismo mantiene una atracción entre las mismas moléculas que impide unirse con las de la disolución polimérica. lo que no sucede con la misma intensidad con otro componente no muy polar

B) Con respecto a la porosidad evaluada en términos de nr^4 [poros \cdot cm^2] en atmósfera de vapor de agua se observa que en todos los casos siempre es alto comparado con los restante precipitantes. Lo anterior se muestra en las gráficas IV 7 IV 8 y IV 9



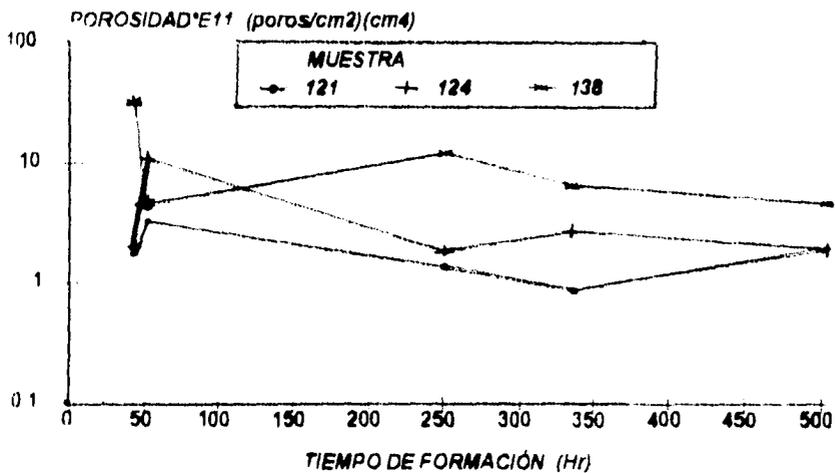
GRAFICA IV. 7

RELACIÓN POROSIDAD-TIEMPO DE FORMACIÓN EN MEMBRANAS
PRECIPITANTE METANOL



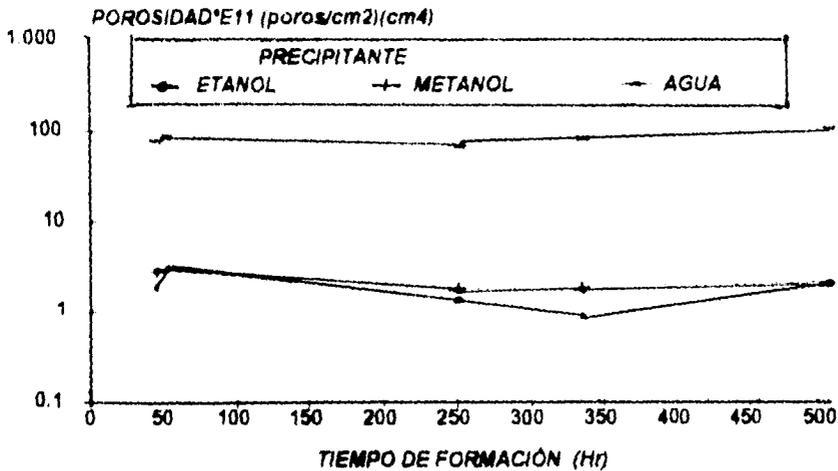
GRÁFICA IV. 8

RELACIÓN POROSIDAD-TIEMPO DE FORMACIÓN EN MEMBRANAS
PRECIPITANTE ETANOL



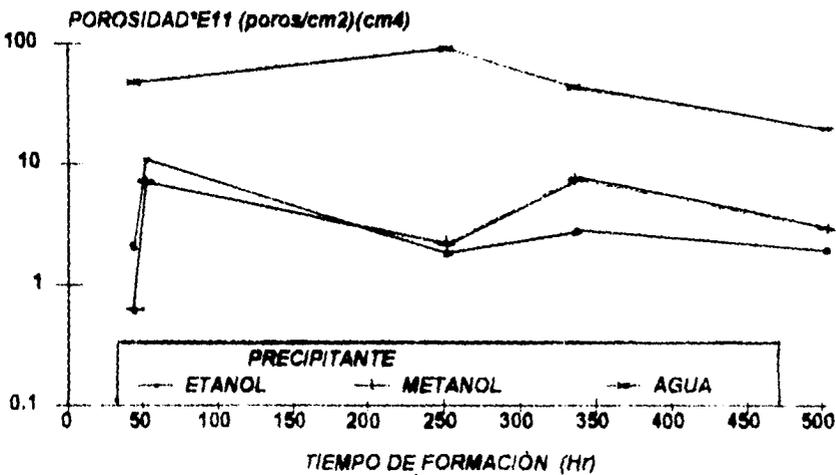
GRÁFICA IV. 9

RELACIÓN POROSIDAD-TIEMPO DE FORMACIÓN EN MEMBRANAS
MUESTRA 121



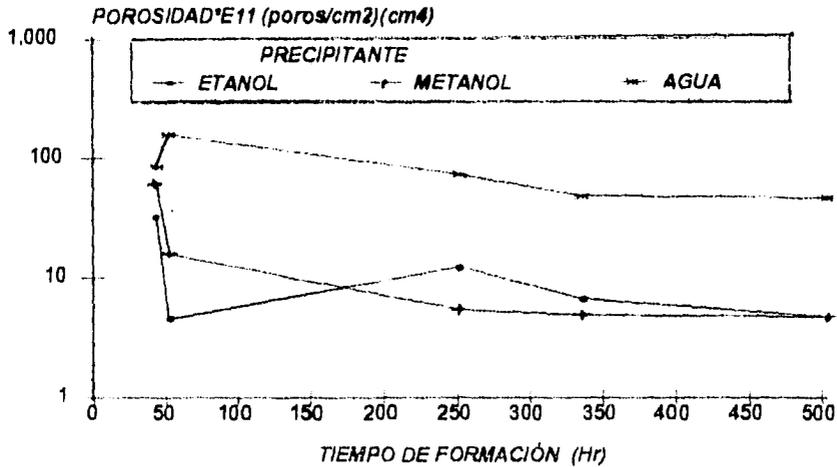
GRÁFICA IV. 10

RELACIÓN POROSIDAD-TIEMPO DE FORMACIÓN EN MEMBRANAS
MUESTRA 124



GRÁFICA IV. 11

RELACIÓN POROSIDAD-TIEMPO DE FORMACIÓN EN MEMBRANAS
MUESTRA 138



GRÁFICA IV. 12

Para una mejor visualización de lo anterior, los datos se resumen en la siguiente tabla

INTERVALO DE POROSIDAD*10⁻¹¹ [poros *cm²]

TIPO DE PRECIPITANTE	MUESTRA 121	MUESTRA 124	MUESTRA 138	TOTAL
ETANOL	0.888 - 3.369	1.85 - 10.823	4.47 - 31.87	0.888 - 31.82
METANOL	1.74 - 2.87	2.16 - 7.42	4.90 - 59.30	1.74 - 59.30
AGUA	67.26 - 101.3	43.19 - 90.81	45.94 - 155.47	43.19 - 155.47
TOTAL	0.888 - 101.3	1.85 - 90.81	4.47 - 155.47	

Se observa que otra de las características que presentan las membranas es el hecho de seguir siendo la muestra 138 la que tiene un valor alto en porosidad en comparación a las restantes, como se ha observado en las gráficas IV.10, IV.11 y IV.12.

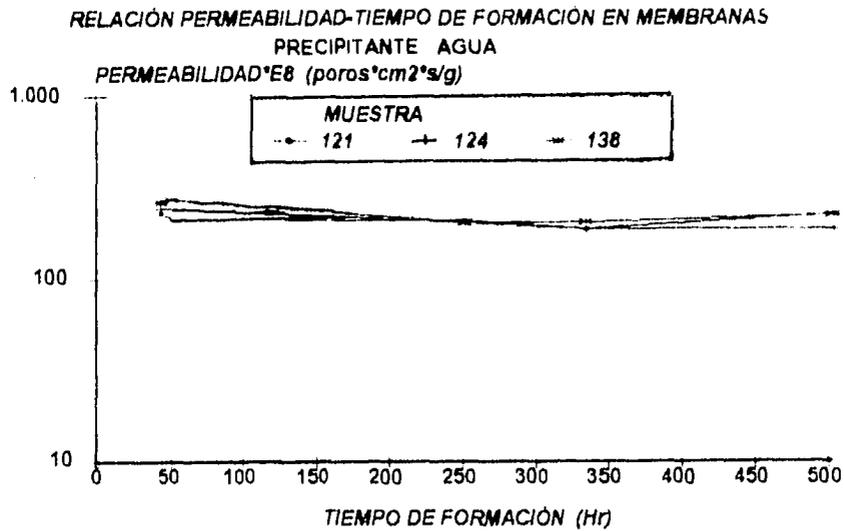
En este punto cabe señalar lo siguiente es muy importante para el cálculo de la porosidad el espesor de la membrana. como ejemplo se han considerado el conjunto de datos experimentales para el caso de la muestra 138 en etanol a un tiempo de formación de 44 hrs (Gráfica IV 9):

J [cm ³ / s]	d [cm]	nr ⁴ * 10 ⁻¹¹ [poros * cm ²]
3.8484	0.008	8.824
4.554	0.031	41.44
4.381	0.036	45.21
Prom. 4.261		31.827

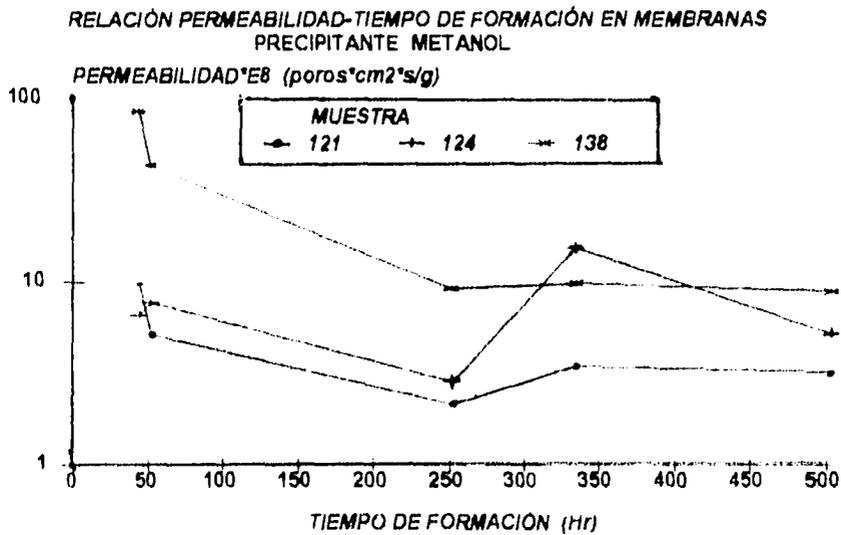
Se observa que cuando el espesor de la membrana es pequeño aún cuando el flujo permeable no varía demasiado, la porosidad es baja también. sin embargo. cabe señalar que sólo en las membranas formadas en agua poseen un espesor pequeño y su porosidad grande, lo anterior sucede en el caso de etanol y metanol., lo que se justificaría señalando que cuando la membrana es muy delgada, el número de poros decae debido a que el área para ello se reduce.

C). Finalmente, en lo referente a la Permeabilidad se señala lo siguiente:

A medida que la polaridad del precipitante aumenta, también lo hace la Permeabilidad, lo anterior se muestra en las gráficas IV: 13, IV.14 y IV.15. Además, el copolímero (muestra 138) también es el que obtuvo los valores más altos de éste parámetro evaluado. como lo muestran las gráficas IV.16, IV 17 y IV.18 a continuación.

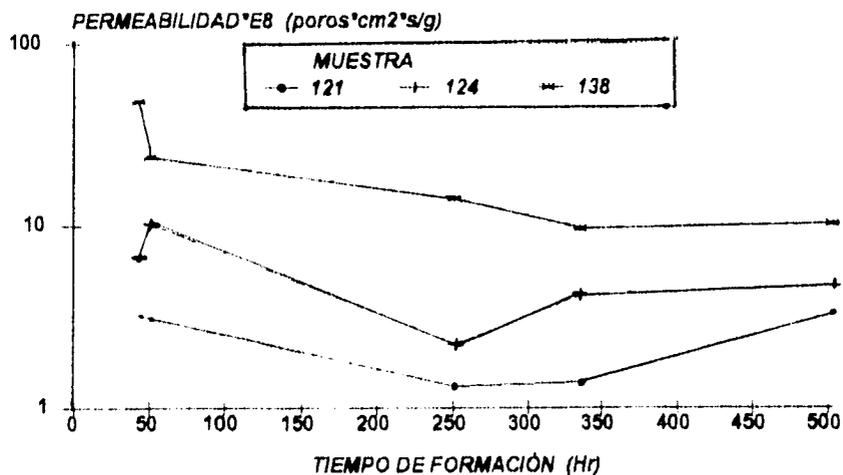


GRÁFICA IV.13



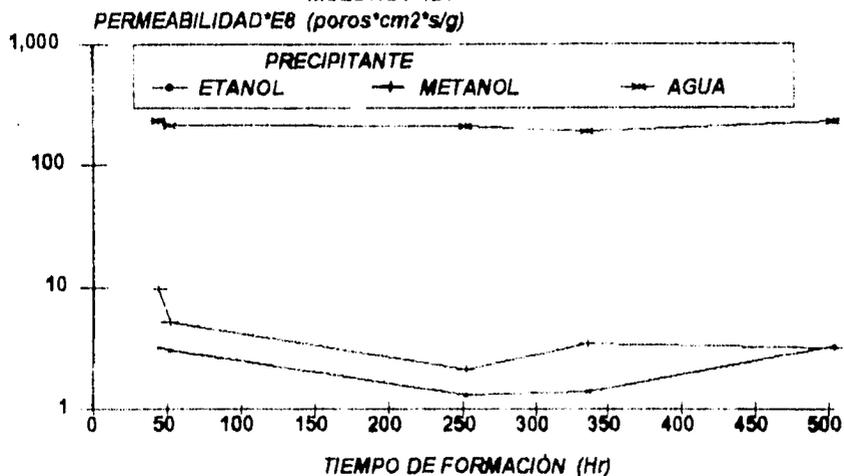
GRÁFICA IV.14

RELACIÓN PERMEABILIDAD-TIEMPO DE FORMACIÓN EN MEMBRANAS
PRECIPITANTE ETANOL

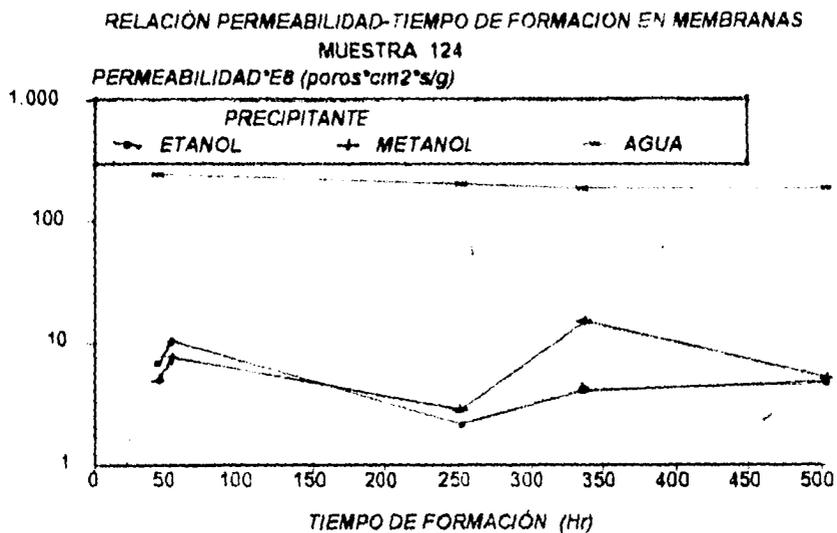


GRÁFICA IV.15

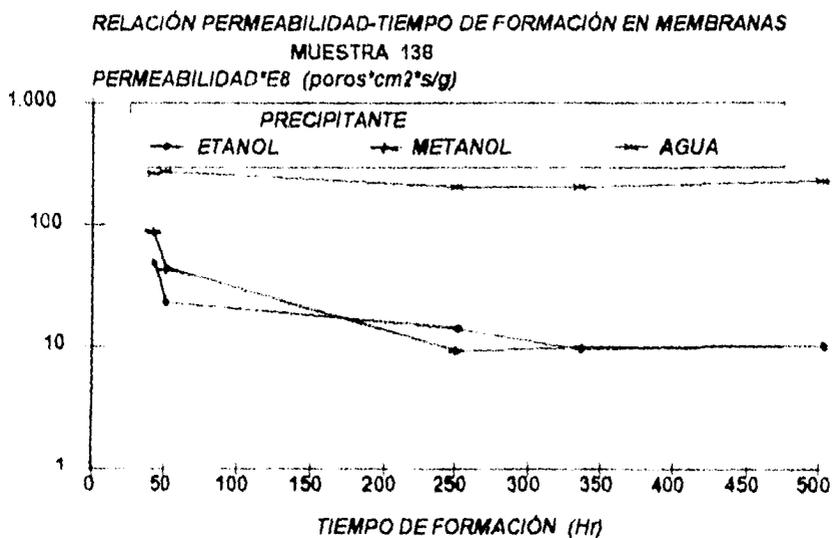
RELACIÓN PERMEABILIDAD-TIEMPO DE FORMACIÓN EN MEMBRANAS
MUESTRA 121



GRÁFICA IV.16



GRÁFICA IV.17



GRÁFICA IV.18

Resumiendo lo anterior y para una mejor visualización se tienen los intervalos de la Permeabilidad

INTERVALO DE PERMEABILIDAD*10⁻⁸ [poros * cm² * s / g]

TIPO DE PRECIPITANTE	MUESTRA 121	MUESTRA 124	MUESTRA 138	TOTAL
ETANOL	1.30 - 3.28	2.21 - 10.31	9.58 - 48.37	1.30 - 48.37
METANOL	2.30 - 9.79	2.82 - 15.33	8.81 - 86.26	2.13 - 86.26
AGUA	188.5 - 232.1	188.4 - 245.3	205.0 - 264.4	188.5 - 264.4
TOTAL	1.30 - 232.1	2.21 - 245.3	9.58 - 264.4	

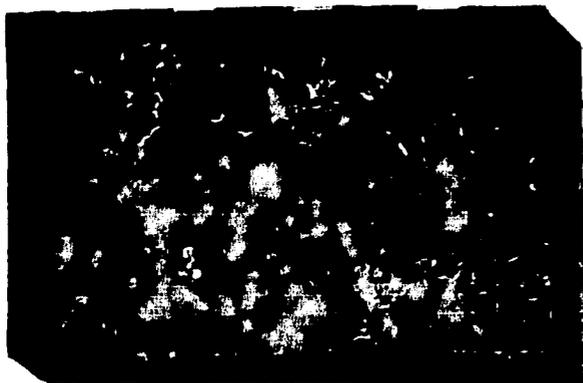
Cabe señalar que aún cuando el espesor de la membrana afecta la Porosidad la Permeabilidad no es afectada por aquél.

A continuación se muestran algunas fotos de Microscopía Electrónica de Barrido de las membranas obtenidas. En las que se observa por comparación el tamaño de poro y su abundancia.

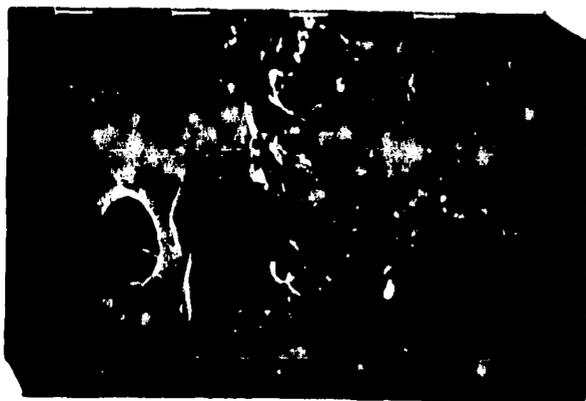
Considerando que la Técnica de Separación por Ultrafiltración tiene un intervalo de partícula desde 0.01 a 10 micras en tamaño, las membranas obtenidas en este experimento se utilizan para este fin

De las fotos de Microscopía Electrónica de Barrido se observa que el radio del poro de la membrana es inferior a 1 micra cuando se obtiene en etanol mientras que es de 1 a 2 micras en Metanol y finalmente mayor de 2 micras en agua en lo anterior se tomó en cuenta sólo al tipo de precipitante.

FOTOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.
(TOMADAS A UNA AMPLIACION DE 3500x).



MUESTRA 121
En atmosfera de etanol.
Tiempo de formación, 52H
 $r = 0.42$ micras.



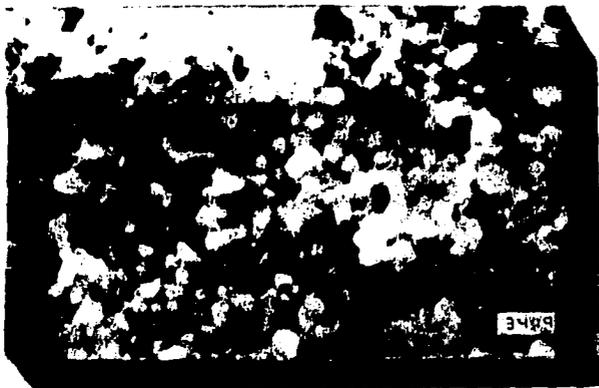
MUESTRA 121
En atmosfera de metanol.
Tiempo de formación, 52 H
 $r = 0.48$ micras.



MUESTRA 121
En atmosfera de agua.
Tiempo de formación, 52 H
 $r = 1.7$ micras.

FOTOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

(TOMADAS A UNA AMPLIACION DE 3500x).



Muestra 124

En atmosfera de metanol.

Tiempo de formación, 44 H
 $r = 0.77$ micras.



MUESTRA 124

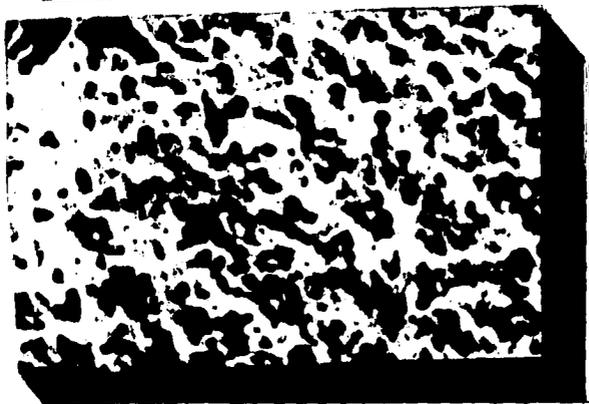
En atmosfera de agua.

Tiempo de formación, 44H
 $r = 1.1$ micras.

FOTOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.
(TOMADAS A UNA AMPLIACION DE 3500x).



MUESTRA 124
En atmosfera de etanol.
Tiempo de formación 52 H
 $r = 1.1$ micras.



MUESTRA 124
En atmosfera de metanol.
Tiempo de formación, 52 H
 $r = 0.43$ micras



MUESTRA 124
En atmosfera de agua.
Tiempo de formación, 52 H
 $r = 1.6$ micras.

FOTOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

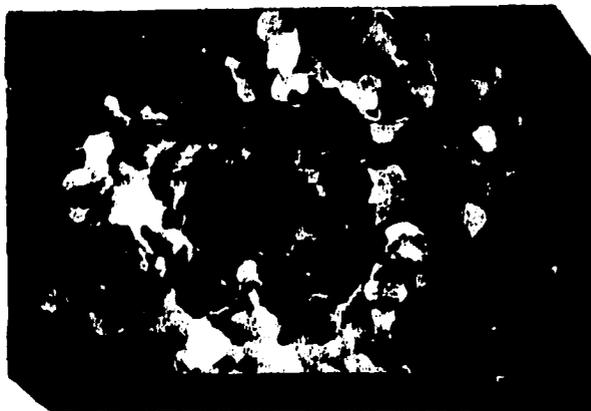
(TOMADAS A UNA AMPLIACION DE 3500x).



MUESTRA 138
En atmosfera de etanol.
Tiempo de formación, 44 H
 $r = 1.3$ micras.



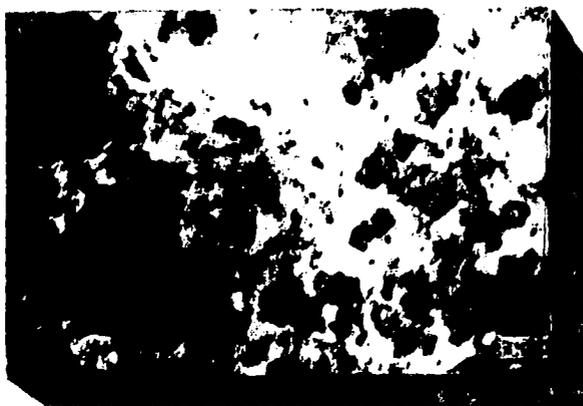
MUESTRA 138
En atmosfera de metanol.
Tiempo de formación, 44 H
 $r = 1.8$ micras.



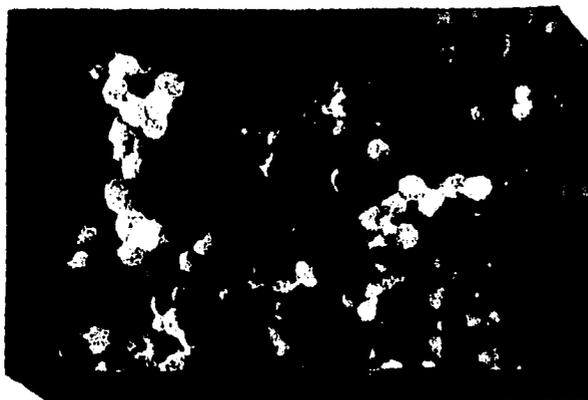
MUESTRA 138
En atmosfera de agua.
Tiempo de formación, 44 H
 $r = 1.1$ micras.

FOTOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

(TOMADAS A UNA AMPLIACION DE 3500x).



MUESTRA 138
En atmosfera de etanol.
Tiempo de formación, 52 H
 $r = 0.43$ micras.



MUESTRA 138
En atmosfera de metanol.
Tiempo de formación, 52 H
 $r = 0.54$ micras.



MUESTRA 138
En atmosfera de agua.
Tiempo de formación, 52 H
 $r = 1.0$ micras.

CONCLUSIONES:

CONCLUSIONES:

De los resultados anteriores se concluye .

De la técnica

1. A medida que la Polaridad del precipitante de la disolución polimérica se incrementa, también lo hace la porosidad y la permeabilidad; específicamente, el flujo guarda una relación directamente proporcional a la polaridad.

Es importante señalar que de acuerdo al tamaño de poro de las muestras analizadas por microscopía electrónica de barrido (0.5 - 2.4 micras), la aplicación adecuada es la Ultrafiltración.

A grosso modo, otro aspecto es el peso molecular del polímero, aquél de bajo P.M. tiene menor permeabilidad y porosidad; en cambio en el copolímero estas propiedades disminuyen.

2. La técnica de inversión de fase es sencilla y podría decirse que económica.

3. El hecho de realizar la disolución polimérica a una temperatura de 60-65 °C se compensa con la recuperación que de la materia prima se hace hasta en un 80% de la Dimetilformamida (D.M.F.) utilizada.

Las membranas obtenidas por esta técnica tienen las características siguientes :

- Las membranas preparadas por la técnica de inversión de fase y analizadas por los métodos descritos presentan poros cuya magnitud se encuentra en el intervalo de 0.5 - 2.4 micras, lo que las hace útiles para separaciones típicas de ultrafiltración.
- Las membranas obtenidas en etanol poseen un tamaño del orden de 0.5 micras como mínimo y hasta cerca de 5 micras como máximo mientras que si se obtienen en agua la magnitud del poro se encuentra entre 1 y 2.4 micras.
- Por lo que puede decirse que empleando algún disolvente que posea un valor de polaridad inferior al etanol y un tiempo de formación menor, se obtendrá una membrana porosa dentro del intervalo de 0.5 a 2 micras en el tamaño de poro.

SUGERENCIAS:

- Si se requieren membranas con alta porosidad es necesario que el espesor no sea muy delgado.
- Si se requieren membranas que sean porosas, permeables y que tengan un alto flujo de permeación, sería necesario utilizar copolímeros y que el tiempo de formación sea pequeño.

REFERENCIAS:

REFERENCIAS:

1. **Kirk-Orthmer. Enciclopedia of Chemical Tecnologie. 3° Edition. Edit. John Wiley & Sons. Vol. 15, (1981).**
2. **Mears, P. Membrane Separation Process. Edit. Elsevier Science Publisher, N. Y. (1976).**
3. **Robert E. Kesting. Synthetic Polymeric Membranes. 1° Edition, Edit. McGraw-Hill, (1971).**
4. **S. Hirose, A. Shimizu. Preparation and structures of the Poly(vinyl chloride) Porous Membranes. . Journal of Applied Polymer Science Vol. 23, 3193-3204. (1979).**
5. **Anthony Hines, R. . Maddox. Transferencia de Masa. Fundamentos y Aplicaciones. Edit. Prentice-Hall, Hispanoamericana, S.A. 1° Ed. (1984).**
6. **Earry L. Karger, L. R. Snyder. An introduction to Separation Science. Editorial John Wiley & Sons. Inc. (1973).**
7. **Sourirajans, S. Reverse Osmosis and Sintetic Membranes: Theory, Tecnology, Engineering. Editor S. Sourirajan, Otawa Can. (1977).**
8. **Eloísa B. Mano, & Leni Akcelrud Durao. Review of Laboratory Methods for the Preparation of Polymer Films. Journal of Chemical Education, Vol. 50, Núm. 3. (1973)**

9. V Ramachandhran, B M Misra & M.P Romani Poly(m-Phenylene Isophthalamide) Membranes for Reverse Osmosis Separations Inter. Jour. Polymeric Mater. Vol. 14, 157-163 (1990).
10. F. Vigo, C. Uliana. Ultrafiltration Membranes obtained by Grafting Hydrophilic Monomers onto Poly(vinyl chloride). Journal of Applied Polymer Science, Vol. 38, 1197-1209. (1981).
11. K.N Allpress & B. J. Cowell, A. C. Herd. The Vinyl Acetate Content of Packing Film Journal of Chemical Education. Vol. 58, Núm. 9. (1981).
12. J Brandrup, E.H. Immergut. Polymer Handbook, 3ª Edition, Edit. John Wiley & Sons. 1989. N.Y.
13. The Merck Index, 9ª Edition
14. Lange's Handbook of Chemistry Thirteenth Edition. Edit. A. Dean. Mc Graw Corporation. N.Y. (1985)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA