



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DE MEMBRANAS PERMEABLES A PARTIR DE MEZCLAS DE POLIPROPILENO (PP) Y COPOLIMERO DE ETILENO ACETATO DE VINILO (EVA) PARA FILTRACION SELECTIVA

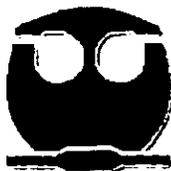
291505

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ANTONIO LUIS REYES



MEXICO, D. F.

EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2001



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. CASTRO ACUÑA CARLOS MAURICIO
VOCAL: PROF. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO
SECRETARIO: PROF. MACIEL CERDA ALFREDO
1er. SUPLENTE : PROF. VALENZUELA MONJARAS RAUL ALEJANDRO
2o. SUPLENTE: PROF. VIVALDO LIMA EDUARDO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
U.N.A.M.**

ASESOR DEL TEMA:


I.Q. ALFREDO MACIEL CERDA

SUSTENTANTE :


ANTONIO LUIS REYES

DEDICATORIAS

A mi madre: María Reyes Sánchez, como un reconocimiento a tu esfuerzo por sacarme adelante. Gracias, porque nunca podré pagar tus desvelos.

A mi padre: Antonio Luis Morales, por el invaluable apoyo que me has dado en todos los aspectos. Gracias, prometo no fallarte.

A mis hermanos: Joel, Eva, Isabel, Rosario, Edith y José Ángel, por todo su cariño y apoyo. Gracias.

A mis abuelos: Adolfa Morales[†] e Ignacio Luis[†]
Maximina Sánchez y especialmente a Ángel Reyes[†]

A Alfredo Maciel por brindarme tu amistad y los gratos momentos que hemos compartido.

A Oscar Argueta por su valiosa amistad y apoyo en todos los aspectos.

A mis amigos: Magali G., Guadalupe B., Raquel M., Rosario G., Verónica S. Juan Carlos V., Luis Carlos O., José Luis O. Por los gratos momentos que hemos compartido.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme el camino hacia una vida profesional.

A la Facultad de Química, por la formación profesional que en ella adquirí.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por brindarme todos los medios necesarios para poder realizar el trabajo de tesis.

Al I.Q. Alfredo Maciel Cerda

Por asesorarme en este trabajo, por su paciencia, su confianza y por compartir sus conocimientos científicos y de la vida diaria.

Al I.Q. Ernesto Sánchez

Por su ayuda y asesoría en la utilización de el equipo de extrusión.

Al Dr. Antonio Sánchez

Por el apoyo en la utilización del equipo deshumidificador.

Al M. en C. José Guzmán

Por su ayuda en la obtención de las micrografías que se presentan en el trabajo.

Al Ing. Fernando Silvar

Por su apoyo en la utilización de nitrógeno.

A la Sra. Sara Jiménez

Por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.

Al Ing. Oscar Argueta

Por su apoyo y ayuda en la realización de todo el presente trabajo.

A todas a las personas que participaron en la realización del presente trabajo de tesis.

Verónica Salas, Celso Velázquez, Gilberto Martínez, Emilio Zúñiga, Ruperto Almeida y Héctor Berger

Este trabajo fue presentado en el VII Simposio Latinoamericano de Polímeros. SLAP 2000 con sede en La Habana, Cuba, realizado del 20 al 24 de noviembre del 2000.

Índice

CAPÍTULO 1

1.1	Resumen	4
1.2	Objetivos	6
1.3	Justificación	7
1.4	Introducción	9

CAPÍTULO 2

	Antecedentes teóricos	
2.1	Reseña histórica	12
2.2	Generalidades sobre membranas	13
2.3	Marco general	14
2.4	Definiciones	15
2.5	Aplicaciones	16
2.6	Estructura de las membranas	18
2.7	Fuerzas motrices en los procesos de separación por membranas	25
2.8	Procesos de separación	26
2.9	Procesos actuales	34
2.10	Mecanismo de transferencia selectiva de masa	35
2.11	Materiales empleados en la preparación de membranas	37
2.12	Mezclas de polímeros	38
2.13	Elaboración de membranas	40
2.14	Proceso de extrusión	40

CAPÍTULO 3

	Procedimiento experimental	
3.1	Elaboración de membranas	45
3.2	Eliminación de la película superficial de polipropileno	45
3.3	Extracción de los polímeros solubles EVA y ELVANOL	47
3.4	Influencia de la temperatura en la morfología de la superficie de las membranas	47
3.5	Determinación de tamaño de poros	48
3.6	Microscopía electrónica de barrido	50
3.7	Elaboración de membranas con las mejores condiciones de procesamiento obtenidas previamente	51

CAPÍTULO 4

	Resultados	52
--	------------	----

CAPÍTULO 5

Análisis de resultados

5.1	Morfología de membranas con baño de arena	60
5.2	Membranas producidas por flujo elongacional	63
5.3	Densidad superficial de poros	78
5.4	Tamaño de poro	79
5.5	Morfología interna de las membranas	80

CAPÍTULO 6

	Conclusiones	86
--	--------------	----

CAPÍTULO 7

	Bibliografía	88
--	--------------	----

CAPÍTULO 1

1.1 Resumen.

La obtención de membranas a partir de mezclas de polímeros implica variables relacionadas con la miscibilidad entre ellos, la concentración de los polímeros, la microestructura y otros factores que modifican la morfología. En este trabajo se estudian las condiciones óptimas de obtención de membranas por extrusión, su morfología, densidad y tamaño de poro el cual debe estar en el intervalo de $3.5E-2\mu\text{m}$ y $20\mu\text{m}$.

Se empleó polipropileno [PP] como matriz y poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] [EVA] y poli(alcohol vinílico) [ELVANOL] en diferentes proporciones con el propósito de formar poros en la membrana. Las temperaturas de extrusión fueron 205, 210, 215 y 225°C. Para eliminar la película superficial de PP formada durante el proceso de extrusión se usó flujo extensional y desbastado mediante baño de arena. Para extraer los polímeros solubles ELVANOL y EVA se empleó agua pura, emulsiones agua/tolueno, e inmersiones sucesivas en agua y tolueno a diferentes temperaturas. Se analizó el tamaño, forma y distribución de los microdominios en las membranas en un microscopio Stereoscan 440. El tamaño de los poros también fue medido por el método de punto de burbuja.

Con los métodos de extracción con agua y con emulsiones se extrae más de treinta por ciento en peso. En la extracción con emulsión, una sola operación extrae tanto el ELVANOL como el EVA. La extracción en etapas alternadas de agua y tolueno extrae el total de los polímeros solubles. La extracción de la fase de EVA es más eficiente debido probablemente a la menor tensión interfacial del tolueno. La deformación extensional, en este caso, favorece la aparición de poros en la superficie y de ella depende su cantidad, tamaño y forma. Este método ha sido empleado con anterioridad para producir poros de mayor dimensión.

La densidad de poros depende tanto de la velocidad extensional como de la temperatura de obtención. A bajas tasas de deformación se presentan mayor cantidad de poros en la superficie, debido a que los microdominios de ELVANOL, formadores de poros en la superficie, se dispersan en menor cantidad y mantienen su forma inicial en estas condiciones.

El tamaño de poros determinados por microscopía electrónica en la superficie de la película con concentración de 50PP/30EVA/20ELVANOL deformada por flujo extensional, con baño de arena es entre $0.3\mu\text{m}$ y $2.5\mu\text{m}$. La determinación de tamaño de poro por el método de punto de burbuja en membranas con concentración de 48PP/12EVA/40 ELVANOL es entre $2\mu\text{m}$ y $2.5\mu\text{m}$. La extracción con tolueno es más eficiente que con agua debido a su mayor facilidad para penetrar en las cavidades de la membrana. El flujo elongacional así como la presencia de ELVANOL permiten producir poros en la película superficial de las membranas, en tanto que con la presencia de EVA se puede obtener una morfología con mayor regularidad. Altas velocidades extensionales a la salida del extrusor dispersan los poros superficiales y disminuye su densidad por unidad de área.

De acuerdo al tamaño de los microdominios que se obtuvieron en la superficie de todas las membranas con estirado que fueron entre $1.00\mu\text{m}$ y $0.30\mu\text{m}$, éstas membranas pueden ser usadas en los procesos de microfiltración.

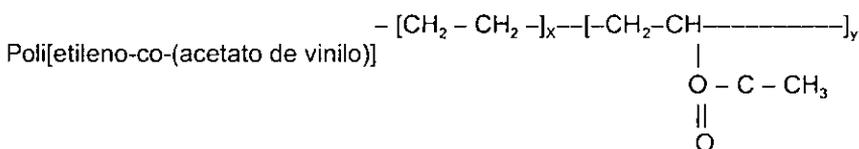
Objetivos.

- Obtener membranas porosas con mezclas de polipropileno/poli[etileno-co-(acetato de vinilo)]/poli(alcohol vinílico) por medio de flujo elongacional en un extrusor y un equipo de calandreo.
- Conocer el efecto de las concentraciones de los polímeros así como las condiciones de procesamiento y obtención en la morfología interna y externa de las membranas.
- Encontrar el efecto del tipo de solvente, el tiempo y la temperatura en el método de extracción de poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] y poli(alcohol vinílico) para la obtención de membranas porosas.
- Caracterizar las membranas mediante la determinación de la densidad, tamaño y distribución de poro.

1.3 Justificación.

Los procesos de separación por membrana han sido usados en aplicaciones industriales, como por ejemplo la destilación por membrana y en los procesos de separación de gases. Estos procesos bajan considerablemente los costos en los procesos de separación, es por ello que las mezclas de polímeros han sido usadas para diseñar plásticos con las mejores relaciones entre el costo y las propiedades del material.

Los componentes que se usaron para la elaboración de la membrana son:



El polipropileno es usado en mezclas debido a que de entre las poliolefinas, es el polímero más importante por sus propiedades intrínsecas tales como una alta temperatura de fusión (173°C), baja densidad, alta resistencia a los ataques químicos y la capacidad de ser producido con diferentes morfologías y estructuras moleculares, además de ser un polímero importante en el mercado.

El copolímero de EVA es el producto de la tecnología del polietileno de baja densidad. Sus propiedades son gobernadas por el porcentaje de acetato de vinilo y el índice de fluidez, el EVA proporciona claridad, flexibilidad, resistencia al rompimiento y al impacto, además de que es un copolímero común en el mercado. Las mezclas PP/EVA han sido estudiadas debido a su bajo costo, baja densidad, facilidad de procesamiento y al gran intervalo de propiedades mecánicas que son posibles de obtener. El uso del ELVANOL en la mezcla es muy importante porque determina la porosidad junto con el EVA, el ELVANOL es soluble en agua y el EVA soluble en tolueno.

De los métodos existentes para obtener mezclas de polímeros como el calandreo, extrusión, inyección y mezclado en solución, se usó la extrusión en este trabajo. La extrusión tiene ventajas respecto a los otros porque es un proceso continuo, por la rapidez con que se puede obtener una lámina, así como la sencillez de controlar las variables en el proceso de mezclado (presurizar, calentar, homogenizar y bombear).

La caracterización de membranas implica conocer el tamaño de poro, densidad de poro y la porosidad. Las membranas elaboradas podrán ser usadas en microfiltración para separar compuestos orgánicos e inorgánicos del agua con tamaño de partícula dispersa del orden de micras.

Introducción.

Las mezclas de polímeros son una de las herramientas utilizadas por los científicos e ingenieros en el área de los polímeros para modificar y mejorar las propiedades de uno o más de los componentes. Estas técnicas han sido usadas como el principal método para diseñar plásticos con mejores relaciones entre el costo/propiedad del material. La mayoría de las mezclas de polímeros consisten de polímeros inmiscibles dando como resultado sistemas multifase.

La cadena rígida del polipropileno le da una mayor temperatura de fusión y resistencia a la tensión, pero menor cristalinidad que el polietileno. El polipropileno es un polímero termoplástico, su producción inició en 1957 por la compañía Montecatini en Italia y la compañía Hércules en Estados Unidos, fue el primero del grupo de polímeros estereoregulares y desde entonces es el polímero de más rápido crecimiento. Tiene muy amplia aplicación en la industria de los termoplásticos, particularmente para fibras y filamentos, extrusión de películas y moldeo por inyección.

El copolímero de EVA, es el producto de la tecnología del polietileno de baja densidad. Los copolímeros de EVA son materiales termoplásticos que consisten en una cadena de etileno a la cual se incorpora el 5 al 50% de acetato de vinilo (VA), en general el contenido de VA controla la cristalinidad y la flexibilidad de la resina. Por otra parte el EVA proporciona claridad, flexibilidad y resistencia al rompimiento a baja temperatura, resistencia al impacto, pero disminuye las propiedades a alta temperatura respecto al polietileno de baja densidad. Además la polaridad debida a los grupos carbonilo ha permitido su uso en membranas.

Los diferentes procesos de elaboración de membranas incluyen aspectos que hacen difícil la tarea de obtención. Los métodos tradicionales para transformación

de polímeros ofrecen la posibilidad de emplear las características que se presenta en los procesos de extrusión y de inyección de polímeros.

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de la transformación de plásticos. Entre los productos que se pueden manufacturar se encuentran: tubería, manguera, fibras, película y un número ilimitado de perfiles⁽¹⁾.

La caracterización de membranas⁽²⁾ implica conocer el radio, la densidad de poros y la porosidad. Existen métodos indirectos para determinar el radio de poros como son el de presión de burbuja, donde se mide la presión necesaria para formar burbujas de aire a través de una membrana que contiene agua y el método de permeabilidad de solvente usando la ecuación de Hagen-Poiseuille (ver página 19). El radio y la densidad de poro se pueden determinar por observación directa al microscopio electrónico de barrido⁽²⁾. La microscopía de barrido ha sido empleada también para caracterizar la morfología de membranas con la mayor cantidad de poros que pasen de una a otra cara de la membrana, es decir, con mayor interconexión.

CAPÍTULO 2

Antecedentes teóricos.

2.1 Reseña histórica. ^(3,4,5,6)

En sus inicios, el hombre utilizó polímeros naturales para alimentarse como las proteínas y el almidón y también los utilizó para protegerse usando por ejemplo el caucho para fabricar artículos elásticos e impermeabilizar tejidos⁽³⁾. Con el tiempo desarrolló estos polímeros para otros fines, fabricó papel con celulosa y amplió el uso de fibras de naturaleza proteica para hacer cuerdas e hilos. Sin embargo, nada se sabía acerca de la naturaleza y composición química. Fue hasta el siglo pasado, en que se conoció el verdadero nacimiento de la ciencia y la técnica de los altos polímeros ⁽⁴⁾.

El primer estudio sistemático sobre el fenómeno de las membranas data de 1748, cuando Abbé Nollet descubrió que al llenar de vino la vejiga de un animal y sumergirla en agua pura, esta se reventaba debido al paso del agua a través de la misma. Estos experimentos demostraron la existencia de una membrana semipermeable, la cual era más permeable al agua que al vino tanto como lo permitiera la presión osmótica natural de la solución. Sin embargo el concepto de presión osmótica fue introducido en los 80's del siglo XVIII por Dutrochet. El desarrollo de las membranas sintéticas empieza con la utilización de nitrato de celulosa como barrera semipermeable para los estudios clásicos sobre difusión de Fick en 1855. Pocos años después Trube preparó membranas mediante la precipitación de ferrocianuro cúprico en una capa delgada de porcelana. Estas membranas fueron usadas por Pfeffer y Van't Hoff para sus estudios sobre el fenómeno de la ósmosis. Al mismo tiempo Graham descubrió que el caucho exhibía diferentes permeabilidades para diferentes gases. El desarrollo de las membranas con diferentes propiedades y aplicaciones para diversos problemas de separación comenzó alrededor del siglo XX con los trabajos de Bechhold, quien introdujo el término de "ultrafiltración" en 1908. Este hecho fue seguido de

los estudios de Bachmann, Zsigmondy y Elford principalmente con membranas de nitrato de celulosa. Las membranas para la diálisis hechas de celofán fueron estudiadas primero por Manegold y McBain, al mismo tiempo la electrodiálisis fue desarrollada por Meyer y Strauss, sus trabajos estuvieron basados en estudios anteriores de Donnan, sobre la distribución de partículas cargadas en polímeros. El gran desarrollo industrial surgió después de la Segunda Guerra Mundial, con la introducción al mercado de los primeros riñones artificiales por empresas como Sartorius y Millipore. Los trabajos de Reid, Loeb y Sourirajan condujeron al desarrollo de las membranas para ósmosis inversa, las cuales soportaron los estudios de Riley y Cadotte para producir las primeras membranas compuestas. Michaels y otros estudiaron el mecanismo de formación de las membranas asimétricas creando así las bases para el desarrollo de las membranas para ultra y microfiltración con diferentes propiedades y polímeros. Las membranas de intercambio iónico fueron producidas y usadas en gran escala por Juda y McRae. Las bases teóricas para su uso a gran escala fueron propuestas por Schlogl, Kedem, Katchalsky y Barrer quienes estudiaron el transporte de materia a través de las membranas⁽⁵⁾. Con la necesidad de incrementar la eficiencia en los procesos de separación, principalmente industriales como la producción de agua potable, las nuevas tecnologías han crecido rápidamente en los últimos 25 años⁽⁶⁾.

2.2 Generalidades sobre membranas.

Características básicas. Las membranas pueden ser caracterizadas por su estructura y por su función. En reconocimiento de esto, se pueden mencionar el espesor, tiempo de vida útil y la permeabilidad como los tres más importantes parámetros generales en sus intentos para producir membranas uniformes. Para la porción estructural de esta lista deberían adicionarse la química molecular y la naturaleza microcristalina, así como también información de estructura coloidal y el tamaño relativo de poro; la distribución poro-tamaño; densidad de poro; tipo de vacío (celda abierta o cerrada); varias propiedades físicas y químicas tales como

la resistencia a la compactación, hidrólisis, y descomposición microbológica; y (en el caso de membranas de intercambio iónico) capacidad, es decir, la magnitud y densidad de la carga y la densidad de la sección. Con respecto a la permeabilidad son de interés los siguientes parámetros funcionales: coeficientes de difusión, temperatura, presión, concentración del soluto en la membrana/solución interfase. Los efectos de difusión y solubilidad son de importancia donde el tamaño de poro es pequeño y el soluto exhibe afinidad química hacia la membrana⁽²⁾.

2.3 Marco general.

Durante los dos últimos siglos, la ciencia y la tecnología han desarrollado una multitud de técnicas de separación, tales como la destilación, precipitación, cristalización, extracción, adsorción e intercambio iónico. En muchos casos recientemente estos métodos han sido sustituidos por procesos que utilizan membranas.

El transporte de masa a través de una membrana puede ocurrir vía difusión individual de moléculas o vía convección inducida por una diferencia de concentración, de presión, de temperatura o de potencial eléctrico.

Una membrana se describe mejor cuando se define en términos de su función más que de su estructura. Algunos materiales, como revestimientos protectores y materiales de empaque, son de hecho, membranas. Todos los materiales que funcionan como membranas tienen una característica en común: obstruyen el paso de diferentes sustancias químicas de una forma muy específica⁽⁵⁾.

Las membranas que permiten el paso de cierta sustancia son permeables a esa sustancia, aquellas que no lo permiten son impermeables. Aquellas que permiten el paso de solo una sustancia o el paso de varias sustancias al mismo tiempo a través de ella pero a diferentes velocidades son semipermeables⁽⁶⁾.

2.4 Definiciones.

Las membranas son láminas de materia porosa que, colocada entre dos fluidos, permiten que se realicen intercambios de masa entre los mismos.

Las fuerzas motrices son las que impulsan el transporte de un componente a través de la membrana, debido a las diferencias de concentración, de presión, de potencial eléctrico o de la temperatura. La porosidad de una membrana se determina desde su formación a partir del polímero; la permeabilidad a gases o vapores es dependiente de la solubilidad y difusión que éstos tengan y a la diferencia de concentración.

Los procesos más comunes asociados a una membrana son: la difusión, la solución, la ósmosis inversa, microfiltración, ultrafiltración, diálisis, intercambio iónico y electrodiálisis⁽²⁾.

Difusión se refiere a la migración de una sustancia a través de un gradiente de concentración. Esto puede ser más fácilmente entendido en la difusión gaseosa, donde la concentración del gas puede ser reemplazada por su presión. Cuando dos gases están en contacto con una interfase permeable, los gases pueden atravesar la interfase ya que la presión se iguala en ambos gases después del contacto, debido a que la presión parcial de un gas en una mezcla es independiente de cualquier otros gases que estén presentes. Por razones similares, la difusión ocurre en gases condensados del mismo modo. En su primera ley empírica de difusión Fick⁽⁷⁾ cuantificó que el "Flux J" es proporcional al gradiente de concentración;

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

donde el factor de proporcionalidad D es el llamado coeficiente de difusión.

Solución, es la mezcla de dos componentes a nivel molecular. Esto ocurre cuando la energía libre de mezcla es negativa. Hay varios tipos de fuerzas intermoleculares involucrados en la solución: dispersión, orientación del dipolo e inducción, repulsión, y enlace de hidrógeno, en este caso se involucran factores estéricos y polares.

Cuando se aplica una presión que excede la presión osmótica a la solución más concentrada, el flujo de solvente se da hacia la solución más diluida, y el proceso es conocido como ósmosis inversa. La ósmosis inversa difiere de la ultrafiltración, ya que en este caso, el transporte ocurre por una difusión mas que por un mecanismo de flujo viscoso.

En el intercambio iónico en membranas hay cargas, las cuales repelen similarmente cambios iónicos de solutos (co-iones) y admiten oposición a la carga iónica de solutos (counteriones). Si se aplica una carga eléctrica para acelerar el transporte de counteriones a través de la membrana, el proceso es conocido como electrodiálisis⁽²⁾.

2.5 Aplicaciones.

Las membranas se han aplicado en diferentes campos y para ello se fija un módulo, que es un aparato que consta de platos y tiene la forma adecuada para colocar las membranas. Estos módulos están diseñados para obtener una mejor relación volumen-área.

Los campos que han aplicado el uso de membranas son: la medicina y las aplicaciones técnicas.

- Medicina.

En años recientes aproximadamente el 50% de las membranas en el mercado han sido usadas en terapia médica y diagnósticos⁽⁸⁾.

El 80% de los hemodializadores están hechos de membrana de celulosa. Para obtener alta compatibilidad con la sangre, la membrana de celulosa ha sido modificada por aditivos, lo ideal es usar la membrana como oxigenador con cubierta de silicón y polipropileno⁽⁹⁾.

- Aplicaciones técnicas.

La aplicación técnica de membranas comenzó en los años 20's con el descubrimiento de las membranas para microfiltración. Estas membranas se usaron principalmente en bacteriología y en la industria alimenticia. El mayor avance en la tecnología de membranas ha sido el descubrimiento de la morfología de la membrana de acetato de celulosa. El flujo de agua a través de ésta nueva membrana fue tan alto que la tecnología de la membrana pudo competir con la destilación para la desalinización del agua de mar. Las membranas de acetato de celulosa todavía abarcan una considerable porción del mercado de la desalinización del agua porque son económicas y resistentes, en comparación con agentes esterilizadores como el cloro.

Una aplicación importante de la tecnología de membranas es la producción del agua ultra pura para la industria microeléctrica. El proceso es una combinación del flujo de microfiltración o ultrafiltración seguido por intercambio iónico y osmosis inversa.

Las membranas tienen una gran aplicación en el tratamiento de aguas residuales para el control de contaminantes y para recuperar productos de alto valor. Algunos ejemplos son la recuperación de pintura y el abatimiento de contaminantes en los procesos y recuperación de partículas químicas en la

industria textil. Koops y colaboradores⁽¹⁰⁾ elaboraron membranas de poli(cloruro de vinilo) y poliacrilonitrilo con tres zonas de permeación para separar ácido acético de agua, esta es una mezcla que se encuentra en la industria química. Otra aplicación consiste en la separación de emulsiones contaminantes de agua con aceite. Es muy grande la aplicación de la tecnología de membranas. En la alimentación, por ejemplo, en la industria láctea sirve para controlar la concentración de queso y leche, el jugo de frutas y las bebidas alcohólicas⁽⁹⁾.

Las aplicaciones más importantes de la separación gaseosa por membranas es la separación del aire para enriquecer nitrógeno o la producción de oxígeno, en la separación de hidrógeno del nitrógeno en plantas de amoniaco, entre otras.

La remoción y recuperación de vapores orgánicos de las corrientes contaminadas de gas por separación con membranas es cada vez es más usada⁽⁹⁾. Se han desarrollado procesos para la separación de vapores orgánicos del aire u otras corrientes gaseosas que han sido comercializadas rápidamente.

2.6 Estructura de las membranas.

En general, las membranas poliméricas se caracterizan en base a su estructura y su función. Principalmente se consideran las estructuras molecular, microcristalina y coloidal. La primera contempla la naturaleza química del sustrato polimérico y se caracteriza por factores tales como la polaridad debida a compuestos iónicos y estéricos; que no solo influyen sino que son responsables de la estructura y cristalinidad de la membrana. Las propiedades moleculares que se consideran son: el peso molecular, el número de monómeros y el tipo de estructura del polímero. La microcristalinidad afecta a la permeabilidad de las membranas poco porosas y las propiedades mecánicas de todas las membranas. La estructura coloidal y densidad 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 (ec. 2) y por observación directa a través de microscopía electrónica^(2,11).

$$J = \frac{n\Gamma r^4 APt}{8\eta d} \quad (2)$$

Donde:

J = flujo

n = número de poros por centímetro cuadrado

A = área superficial de la membrana

P = presión

t = tiempo

η = viscosidad del líquido

d = longitud del capilar (espesor de la membrana)

r = radio de poro

Algunas de las características particulares de las membranas son:

- Espesor
- Tiempo de vida útil
- Permeabilidad

Los anteriores son parámetros importantes en la producción de las membranas de tamaño de poro uniforme, 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 la información confiable de estructuras relativas al tamaño y distribución de poro, densidad de poro, celda abierta o cerrada, propiedades físicas y químicas, tales como la resistencia al impacto, hidrólisis, descomposición microbiológica; en el caso de membranas de intercambio iónico, la magnitud y densidad de la carga, así como la densidad de enlazamiento⁽¹²⁾.

En cuanto a la permeabilidad, es importante 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, los flujos iónicos, los perfiles de concentración, entre otros⁽²⁾.

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 de membranas.

Si bien las membranas sintéticas varían ampliamente en su estructura física y función, pueden ser clasificadas convenientemente en cinco grupos:

1) Membranas microporosas.

Tienen una estructura muy simple, se parece a un filtro sólido con poros bien definidos, de un diámetro de 20 μm y 2nm. Estas pueden ser fabricadas con cerámicas, grafito, metales, óxidos de metales y polímeros. Su estructura puede ser simétrica o asimétrica. En la simétrica, el diámetro de los poros no varía en toda la sección transversal de la membrana, en tanto que en la asimétrica (el diámetro de los poros se incrementa desde un lado de la membrana hasta el otro en un factor de 10 a 1000). Las membranas microporosas se utilizan en procesos de microfiltración, ultrafiltración o diálisis para separar componentes que difieren marcadamente en tamaño o masa molecular, p.ej. la membrana de nitrato de celulosa⁽⁵⁾ (Fig. 1).

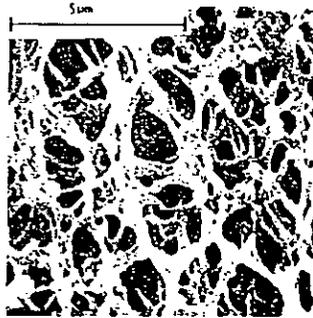


Figura 1. Superficie de una membrana de nitrato de celulosa.

2) Membranas homogéneas y heterogéneas.

De acuerdo a su composición, una membrana homogénea consiste de una sola sustancia, es decir, de un homopolímero. Una membrana heterogénea es una mezcla de sustancias separadas por interfases internas. En este caso se considera que la membrana como tal se prepara de un copolímero o mezcla de polímeros.

Sin embargo, si se consideran parámetros termodinámicos, se trata de una membrana homogénea. Es decir, de una sola fase.

Una membrana homogénea es una película muy delgada, de 10 a 50 nm, sólida o líquida y muy densa, a través de la cual, las moléculas son transportadas mediante un gradiente, que puede ser debido a un potencial eléctrico, a la concentración o a la presión del sistema. Una propiedad importante de las membranas homogéneas es que especies químicas de tamaño similar y por tanto difusividad similar, pueden ser separadas eficientemente cuando la solubilidad para cada especie en la membrana, es diferente. Pueden ser preparadas a partir de polímeros, metales y aleaciones de metales, son usadas principalmente en procesos como la ósmosis inversa, separación gaseosa y pervaporación⁽⁵⁾. Por ejemplo las membranas de polifeniléneter, poli(3-hidroxioxetanol) y poli(carbonato

de 2,2,4,4- tetrametil ciclobutano) son membranas homogéneas que se usan para separar gases.

3) Membranas Asimétricas.

La mayoría de las membranas utilizadas en procesos de separación a gran escala, son membranas con estructura asimétrica y con dos propiedades importantes: alta rapidez de transporte de masa y buena estabilidad mecánica. Estas membranas son películas porosas soportadas por una subestructura también porosa; en la parte interna los poros son mayores a los anteriores. Shojaie y colaboradores⁽¹³⁾ usaron un campo eléctrico para modificar el tamaño de poro y los defectos en la superficie de una membrana de polisulfona. Las características de separación están determinadas por la naturaleza del material con que fue fabricada la membrana y por el tamaño de poro, sin embargo, la rapidez de transporte está principalmente determinada por su espesor (Fig. 2). Estas membranas son utilizadas en procesos de ósmosis inversa, ultrafiltración y separación de gases⁽¹⁴⁾. Liang y Ruckenstein⁽¹⁵⁾ elaboraron membranas asimétricas con poldimetilsiloxano/poliestireno soportadas en polietersulfona, el espesor de la película de soporte fue de 15 μm .

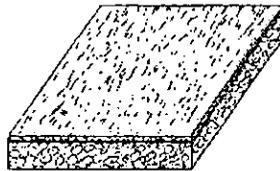


Figura 2. Esquema de la sección transversal de una membrana asimétrica

4) Membranas eléctricamente cargadas.

Estas membranas son geles que contienen en su interior, cargas positivas o negativas y son comúnmente conocidas como "membranas de intercambio iónico" (Fig. 3).

Existen dos tipos de membranas de intercambio iónico:

a. Membranas catiónicas.

Contienen grupos con carga negativa, los cuales están sujetos en la matriz polimérica y están en equilibrio eléctrico con cationes móviles que se encuentran en los intersticios del polímero, estas membranas se pueden elaborar por sulfoclorinación y aminación de láminas de polietileno. También existen aniones móviles en los intersticios, pero estos están virtualmente excluidos debido a que su carga eléctrica es la misma que la de los aniones mezclados en la matriz, por lo que estas membranas sólo pueden intercambiar cationes.

b. Membranas aniónicas.

Contienen grupos con carga positiva, los cuales están en equilibrio eléctrico con aniones móviles ubicados en los intersticios del polímero, éstas membranas se pueden elaborar por clorometilación y aminación con trimetilamina en láminas de poliestireno, por similitud con las anteriores estas membranas sólo pueden intercambiar aniones.

Generalmente estas membranas son preparadas con polímeros hidrofóbicos, tales como el polietileno, poliestireno y polisulfonas. La permeabilidad de estas membranas esta determinada principalmente por el tipo y concentración de los grupos funcionales mezclados en la matriz, la resistencia mecánica la aporta el polímero.

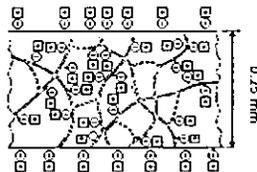


Figura 3. Estructura de una membrana de intercambio iónico

5) Membranas líquidas.

Las membranas líquidas han ganado importancia en los últimos años, especialmente porque extraen selectivamente iones pesados y disolventes orgánicos en desechos industriales⁽¹⁶⁾ y por su capacidad para separar eficientemente oxígeno y nitrógeno⁽⁵⁾.

El material usado para formar una membrana líquida debe ser completamente inmisible en el agua. La barrera selectiva se forma entre dos fases acuosas o gaseosas, es difícil mantener el equilibrio físico de la barrera mientras ocurre el proceso de separación, de manera que siempre es necesario un refuerzo que evite la fragmentación de la barrera (fig. 4).

Existen dos tipos de membranas líquidas:

a. Al primer tipo de membrana se le conoce como membrana líquida soportada, porque una membrana sólida microporosa se llena con el material líquido selectivo, en donde, la estructura microporosa proporciona la resistencia mecánica y los poros llenos del material líquido funcionan como barrera separadora.

b. El segundo tipo de membrana líquida se logra por la mezcla de dos sustancias inmiscibles como aceite y agua para formar una emulsión en la que se tienen gotas de agua en aceite estabilizada por un agente surfactante. Esta emulsión se adiciona a una tercera fase (agua) comúnmente llamada fase continua⁽¹⁴⁾.

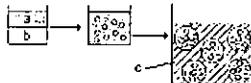


Figura 4. Preparación de una membrana líquida.

2.7 Fuerzas motrices en los procesos de separación por membrana.

Los procesos de separación por membrana, son el resultado de las diferencias en la rapidez de transporte a través de la membrana, la cual está determinada por las fuerzas motrices, aplicadas a la movilidad y la concentración de cada uno de los componentes de la mezcla. La movilidad está determinada principalmente por el tamaño molecular de cada sustancia y por la estructura física de la membrana. La concentración del soluto en la interfase esta determinada principalmente por la compatibilidad química del componente que atraviesa la membrana.

Las fuerzas motrices con mayor importancia en el campo comercial, son aquellas que generan un mayor flujo de materia como:

- 1) Presión hidrostática
- 2) Concentración
- 3) Diferencia de potencial eléctrico

En un sistema de dos fases (liq - gas, gas - gas, liq - sol, liq - liq) separadas por una membrana, una diferencia en la presión hidrostática, puede producir a un flujo de volumen y la separación de los componentes si la permeabilidad de la membrana es diferente para cada uno de ellos. De la misma forma, una diferencia en la concentración puede conducir al transporte de materia y a la separación de los componentes cuando sus difusividades a través de la membrana son diferentes. Finalmente una diferencia en el potencial eléctrico conduce también al transporte de materia cuando las partículas cargadas eléctricamente muestran diferentes movilidades en la membrana. La movilidad está determinada principalmente por el tamaño molecular de cada componente y por la estructura física de la membrana que funciona como interfase⁽⁶⁾.

2.8 Procesos de separación.

Los procesos de separación por membrana más importantes en la industria son los siguientes:

1) Microfiltración. El término microfiltración se utiliza cuando partículas con un diámetro de $3.5E-2\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$ son separadas de un disolvente o de otros componentes. El mecanismo de separación está basado en las dimensiones de las sustancias. Las membranas usadas en este proceso son de estructura microporosa simétrica, con dimensiones de poro de $3.5E-2\mu\text{m}$ a $20\mu\text{m}$, la presión hidrostática es la fuerza motriz empleada para la separación y su intervalo de operación está entre 0.1 y 5 atm.

2) Ultrafiltración. En la ultrafiltración la membrana retiene moléculas y partículas un poco menores a 0.10 μm de diámetro. Generalmente la presión osmótica de la solución alimentada es despreciable y la presión hidrostática usada es de 101kPa a 1013kPa; las membranas usadas son de estructura asimétrica con poros de 1 a 10 nm de diámetro. Este proceso se utiliza principalmente en la permeación de soluciones macromoleculares.

3) Osmosis inversa. También llamada hiperfiltración, con este proceso se separa un disolvente de una solución formada por macromoléculas, sales o compuestos de masa molecular baja. Si una membrana semipermeable es colocada entre dos compartimentos, uno de los cuales contiene una solución (disolvente y soluto) y el otro contiene al disolvente puro, el disolvente pasará a la solución a través de la membrana, este fenómeno es llamado "ósmosis". La presión exacta que debe ser aplicada a la solución para detener el flujo de disolvente es llamada "presión osmótica" (Fig. 5).

Las membranas en ósmosis inversa son empleadas con mayor frecuencia para la desalinación de agua salubre y como purificador de agua de mar. También encuentra aplicaciones en la industria alimenticia, para concentrar sueros, leche y savia de maple; para recuperar sales de agua de desecho y como un precursor para los sistemas de intercambio iónico. Las membranas más utilizadas son de estructura asimétrica⁽⁶⁾.

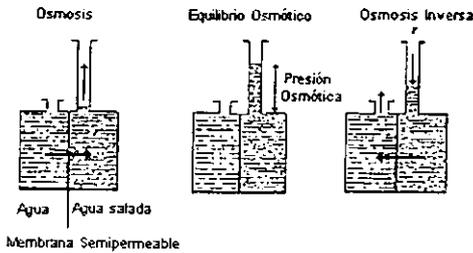


Figura 5. a) Osmosis, b) Equilibrio osmótico, c) Osmosis inversa

4) Diálisis. En este proceso uno o más solutos son transferidos de una solución (alimento) a otra (dializado) a través de una membrana, bajo un gradiente de concentración como fuerza motriz. En la figura 6 se puede apreciar un dializador de celdas separadas por membranas dentro de cámaras de soporte. El tipo de membrana utilizada para este proceso tiene una estructura microporosa simétrica con un radio de poro de 0.01 a 1.0 mm. Principalmente es utilizado para separar sales y microsolutos de soluciones macromoleculares⁽⁶⁾.

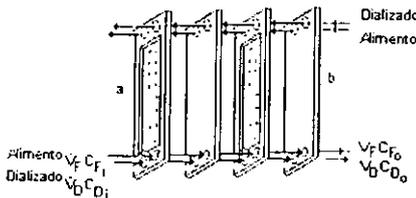


Figura 6. Dializador, a) caja espaciadora, b) membrana

5) Electrodialisis. Un diagrama típico del proceso de electrodialisis se ve ilustrado en la figura 7. El equipo puede estar formado por una serie de celdas, separadas por membranas de intercambio catiónico y aniónico, arregladas de forma alternada entre si, estas celdas se encuentran entre un cátodo y un ánodo el cual forma un campo eléctrico.

El resultado general es un incremento en la concentración de iones de las celdas 2 y 4, y una disminución en la concentración de iones de las celdas 1 y 5, la celda 3 es la solución purificada⁽⁶⁾.

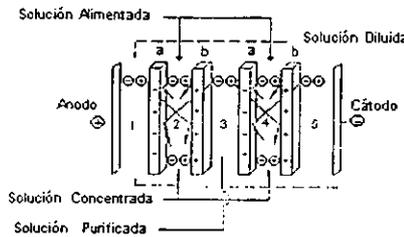


Figura 7. Proceso de electrodialisis.
 a - Membrana de intercambio catiónico
 b - Membrana de intercambio aniónico

6) Separación de gases. El proceso de separación de gases por membrana se puede ilustrar en la figura 8. La mezcla alimentada al equipo de separación es sometida a una presión hidrostática, la cual produce el transporte de componentes a través de la membrana. Se obtienen al final del proceso dos productos, uno que es comúnmente llamado "acepto" y que contienen el compuesto que atraviesa la membrana y otro comúnmente llamado "concentrado" o "rechazo"⁽⁶⁾.

Los gases pueden ser separados tanto en una membrana de estructura microporosa como en una de estructura homogénea. La selectividad de una membrana microporosa es generalmente un poco baja, en cambio la selectividad de una homogénea si es alta. Aguilar-Vega y Paul^(17,18,19) han reportado

propiedades del transporte de gas para membranas homogéneas de polifenileno, poli(3-hidroxioxetano) y poli(carbonato de 2,2,4,4-tetrametil ciclobutano).

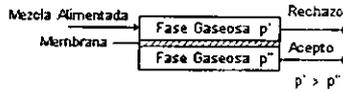


Figura 8. Separación de una mezcla gaseosa.

7) Transporte facilitado. El transporte de ciertos componentes a través de una membrana se puede facilitar de cuatro maneras:

- I. Mediante un acarreador específico.
- II. Acoplamiento de dos flujos de masa.
- III. Acoplamiento de un flujo de masa con uno de calor.
- IV. Reacción química.

Los de mayor importancia son los dos primeros ya que se utilizan en la industria para la separación de oxígeno - nitrógeno y para la separación y concentración de iones de metales pesados. En la figura 9A se muestra el transporte del componente A mediante el acarreador B, el cual es inmovilizado en la membrana. El transporte acoplado concurrente se presenta principalmente con soluciones que contienen componentes iónicos y se muestra en la figura 9B. Si un componente A es un anión solamente podrá atravesar a la membrana si es acoplado por un componente con una carga positiva, aún cuando existan más aniones en la mezcla alimentada, el acarreador puede ser selectivo solamente de un componente. La figura 9C muestra el transporte facilitado a contracorriente en el cual el componente A atraviesa la membrana bajo un gradiente de concentración. El flujo del componente A es sin embargo acompañado por el flujo del componente D en dirección opuesta, este tipo de transporte es utilizado principalmente en membranas de intercambio iónico. Si por ejemplo el

componente A es un anión y la membrana es aniónica, el flujo del componente A podría producir una caída en potencial eléctrico⁽⁶⁾.

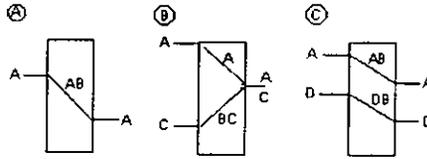


Figura 9. Transporte facilitado. a) Transporte acoplado, b) transporte acoplado concurrente, c) Transporte acoplado a contracorriente.

8) Destilación por membrana. La separación obtenida por una etapa simple de permeación, puede ser incrementada mediante la adición del número apropiado de etapas en serie para formar una cascada a contracorriente de permeación con o sin reflujo en el producto concentrado (figura 10).

En una cascada simple sin reflujo el concentrado (figura 10a), no es reciclado al proceso de separación, siendo necesario la compresión del componente que atraviesa a la membrana antes de pasar a una etapa de separación más alta. En cambio, en una cascada con reflujo, el concentrado de la etapa n es mezclado con la etapa $n-1$ y así sucesivamente. (figura 10b).

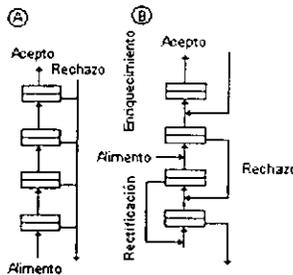


Figura 10. Diagrama de la permeación por cascada. a) Permeación sin reflujo, b) Permeación con reflujo.

En analogía a la destilación, un proceso por membrana en cascada puede ser entendido como una columna de destilación por membrana. El número de etapas necesarias para un determinado factor de separación puede obtenerse por el método de McCabe-Thiele, en donde se produce un enriquecimiento del concentrado en la sección de agotamiento y un enriquecimiento del componente que atravesó a la membrana en la sección de rectificación.

9)Pervaporación. Este proceso se utiliza principalmente para separar compuestos orgánicos volátiles, disueltos en líquidos a través de una membrana semipermeable (fig. 11) , la separación de un gas disuelto en un líquido está principalmente determinada por su presión de vapor y su rapidez de permeación en la membrana.

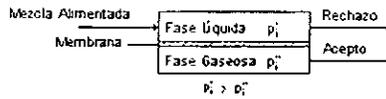


Figura 11. Proceso de pervaporación. Membrana asimétrica homogénea.

El tipo de membrana utilizada para este proceso tiene una estructura asimétrica homogénea, la cual se emplea principalmente en la separación de mezclas azeotrópicas. La separación etanol - agua fue la primera aplicación comercial de la pervaporación.

El sistema híbrido mostrado en la figura 12, sustituye a todas las etapas intensivas en energía y costo del proceso convencional, mediante una unidad de pervaporación. El vapor generado en la sección superior de destilación es condensado y alimentado a la unidad de membrana a una temperatura ligeramente menor al punto de ebullición. El agua es pervaporada preferentemente mientras el etanol se purifica más.

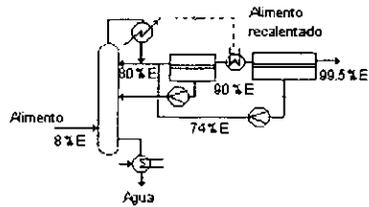


Figura 12. Proceso de pervaporación para la mezcla etanol - agua.

La pervaporación es similarmente efectiva para remover agua de líquidos orgánicos mediante una membrana hidrofílica y viceversa, remueve materiales orgánicos de agua mediante una membrana hidrofóbica⁽¹⁴⁾.

Tabla 1. Resumen de procesos de separación.

Proceso de separación	Tipo de membrana	Fuerza motriz	Método de separación	Aplicación
Microfiltración	Microporosa simétrica tamaño de poro: 3.5E-2 a 20 μm	Diferencia de presión hidrostática 10 a 500 KPa	Debido al tamaño del poro mecanismo filtración	Clarificación Filtración
Ultrafiltración	Microporosa simétrica radio de poro: 1 a 10 nm	Diferencia de presión hidrostática 0.1 a 1 MPa	Mecanismo filtración	Soluciones macromoleculares
Osmosis Inversa	Asimétrica tipo película	Diferencia de presión hidrostática 2 a 10 MPa	Difusión	Soluciones salinas
Diálisis	Microporosa asimétrica	Gradiente de concentración	Difusión convectiva	Microsolutos
Electrodiálisis	radio de poro: 0.01 a 1 μm	Gradiente de potencial eléctrico	Carga eléctrica	Soluciones iónicas
Separación gaseosa	Intercambio	Gradiente de concentración y presión	Solubilidad, difusión	Mezclas gaseosas
Pervaporación	Homogénea asimétrica	Gradiente de presión de vapor	Solubilidad, difusión	Mezclas azeotrópicas
Transporte facilitado	Membrana líquida	Gradiente de concentración	Solución y difusión	Gases
Destilación	Hidrofóbica asimétrica	Gradiente de presión de vapor	Diferencia de presión de vapor	Soluciones acuosas

A continuación en la figura 13 se señalan algunas aplicaciones de las membranas.

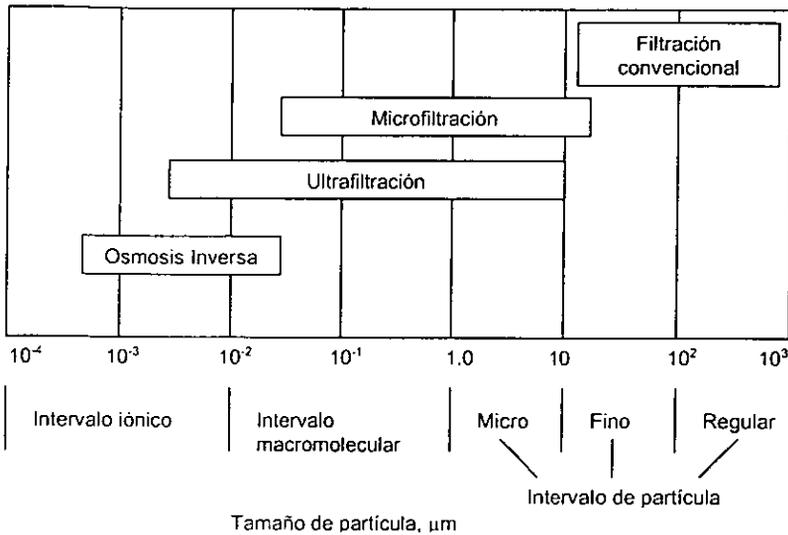


Figura13. Ejemplo de partículas retenidas por membranas o filtros. Algunas partículas que pueden ser separadas son: iones (sodio, calcio, cloruro, sulfato y otros), sacarosa, pequeñas moléculas orgánicas, resinas sintéticas, antibióticos, hormonas, enzimas, otras moléculas grandes, virus, bacterias y otras suspensiones finamente divididas⁽²⁾.

2.9 Procesos actuales.

A partir de 1989 se empezó a generar el desarrollo de nuevas tecnologías para los procesos de separación por membrana aplicados a gases disueltos en líquidos, como los desarrollados por Yamaguchi y colaboradores⁽²⁰⁾ que fabricaron módulos compuestos de membranas tipo fibras - huecas hechas de poliolefina y tiene una estructura microporosa, la presión de operación es de 50cm Hg.

El método de Anazawa y colaboradores⁽²¹⁾ consiste de un aparato que separa oxígeno de una mezcla que contiene oxígeno (esp. agua) mediante el flujo de la mezcla a través de la membrana por pervaporación.

Tozaka y colaboradores ⁽²²⁾ hicieron un módulo que es usado para la permeación selectiva y separación de gases disueltos en líquidos, está caracterizado por una membrana compuesta de forma espiral de polisulfona.

Nitami ⁽²³⁾ trabajó en separadores gas-líquido, los separadores están compuestos de una cámara depresora interna y otra cámara externa con bastantes membranas tipo fibra hueca instaladas en la cámara depresora. Estas son usadas para remover el oxígeno de líquidos.

Glassford⁽²⁴⁾ elaboró un aparato que consiste en un haz de membranas poliméricas tipo fibras huecas (hollow-fiber) montado en un ducto a través del cual pasa la mezcla. Cada membrana es de polietileno y se pueden separar disolventes clorados o ácidos inorgánicos.

Actualmente los procesos de separación por membrana han sido vistos con mucho interés, como medios para la recuperación de solutos muy valiosos o para la reducción de disolventes que contaminen ciertos fluidos. De manera particular y especial se ha trabajado con énfasis en el problema de extraer de desechos municipales e industriales, ya conocidos por su toxicidad, compuestos orgánicos clorados, pesticidas, herbicidas, etc⁽²⁵⁾. Se han reportado estudios en los que se utilizan técnicas como la ultrafiltración para separar clorobenceno y otros compuestos; la ósmosis inversa para separar fenol; pervaporación para separar trazas orgánicas cloradas a partir de soluciones acuosas⁽²⁶⁾.

2.10 Mecanismo de transferencia selectiva de masa.

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 misma. 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.

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 como de la naturaleza de la solución o fluido a purificar⁽¹⁶⁾.

Se distinguen cuatro tipos básicos de transporte en membranas, atendiendo a su tamaño de poro y también al tipo del polímero:

- 1) El transporte por convección. En poros que tienen 5nm de diámetro. El transporte de pequeñas moléculas en tales poros se da 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 5nm en diámetro. Estos poros se forman de manera natural en algunas regiones del polímero sólido, y las moléculas cuando son transportadas en esos poros interactúan fuertemente con las paredes del mismo, por lo tanto el sistema poroso podría no ser continuo e intercambiable para dicho transporte.
- 3) Transporte debido a un gradiente. En éste se considera un polímero amorfo. Particularmente arriba de la temperatura de transición vítrea, un polímero se comporta como un líquido de alta viscosidad por lo cual tiene mayor movilidad y las moléculas permeables pueden viajar por difusión con gradientes de concentración.
- 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.

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.

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

$$P = \frac{J \cdot l}{\Delta\phi} \quad (3)$$

donde las dimensiones para las variables son:

P : constante de permeabilidad, [$L^3 \cdot L^2 / q^2 \cdot M$]

l : espesor de la membrana, [L]

J : flujo del permeable, [L^3]

$\Delta\phi$: gradiente de presión hidrostática. Presión parcial. [$M \cdot q^2 \cdot L$]

2.11 Materiales empleados en la preparación de membranas.

Son más de 150 polímeros diferentes mencionados en la literatura, los cuales han sido estudiados para membranas; 24 materiales comerciales han sido utilizados desde 1987 (tabla 2)⁽²⁷⁾. Las principales demandas sobre las propiedades de las membranas son un alto flujo purificado y la alta selectividad o rechazo. Otras propiedades deseables son el pH y estabilidad térmica y mecánica para el manejo, larga vida sin ensuciamiento, baja compresibilidad y en medicina, alta biocompatibilidad. El bajo costo de materiales es también importante.

Celulosa	Poli(alcohol vinílico)	Poli(óxido de fenileno)
Acetato de celulosa	Polipropileno	Poliamida
Triacetato de celulosa	Poli(pentenal metilo)	Poli(amida éter)
Nitrato de celulosa	Poli(tereftalato de etileno)	Poli(hidracida amida)
Polietileno	Poli(tereftalato de butileno)	Polifurfural
Poli(cloruro de vinilo)	Policarbonato	Poliurea
Politetrafluoroetileno	Polisulfona	Polifosfazeno
Poliacilonitrilo	Poli(sulfona éter)	Poliacrilonitrilo modificado

Tabla 2. Polímeros usados en la elaboración de membranas.

Los derivados de la celulosa fueron los primeros polímeros usados para producir membranas sintéticas. Hoy los acetatos de celulosa son usados todavía extensamente para producir membranas para osmosis inversa, para usarse en desalinización de agua de mar. A través de las membranas de acetato de celulosa hay menor flujo de agua que en las membranas compuestas de películas delgadas. Las membranas de acetato de celulosa son competitivas porque tienen mucha mejor resistencia a los agentes oxidantes como el cloro o el ozono. Las poliolefinas (PE, PP) son importantes para la producción de membranas para microfiltración. Las poliolefinas, especialmente el polipropileno isotáctico, son excelentes polímeros resistentes a solventes, los cuales además son estables en ambientes con valores extremos de pH⁽⁶⁾.

2.12 Mezclas de polímeros.

La definición de mezclas de polímeros se aplica a una combinación de uno o más polímeros resultado de un paso común de procesamiento y es un medio para combinar las propiedades de diferentes especies poliméricas a través de medios físicos y químicos. Las propiedades de las mezclas de polímeros están determinadas por la cantidad y las propiedades de los componentes poliméricos individuales así como del modo de dispersión, tamaño y forma del material

dispersado y de la interacción de las fases. Además de esto, el modo de mezclado usado para su preparación afecta grandemente la morfología de las mezclas.

Frecuentemente las mezclas inmiscibles de polímeros se prefieren sobre las miscibles dado que pueden combinar las propiedades más deseables de los polímeros que la componen, mientras que se evitan sus mayores desventajas.

La energía libre de mezclado (ec.4) indica si hay miscibilidad en una mezcla de polímeros dependiendo del valor de ΔH_m , el término $T\Delta S$ no es significativo porque el número de moles de cada polímero en la mezcla es pequeño, esto es debido a los grandes pesos moleculares.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S \quad (4)$$

Utracki⁽²⁸⁾ define una mezcla de polímeros miscibles como una mezcla de polímeros homogénea a la cual se asocia un valor negativo en la energía libre de la mezcla.

$$\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0 \quad (5)$$

Y a una mezcla inmiscible de polímeros la define como cualquier mezcla de polímeros en donde:

$$\Delta G_m \cong \Delta H_m > 0 \quad (6)$$

Desde un punto de vista termodinámico, cualquier polímero tiene cierta solubilidad en otro polímero, pero la magnitud en muchos de los casos es excesivamente pequeña y esta puede ir desde menor a uno por ciento hasta el cien por ciento, independientemente de la temperatura de la mezcla o de la intensidad de mezclado.

El PP, EVA y ELVANOL al ser mezclados forman una mezcla inmiscible, el PP tiene alta resistencia a los ataques químicos, el EVA es soluble en tolueno y el

ELVANOL es soluble en agua, tomando en cuenta estas características es posible obtener membranas porosas, teniendo como matriz polimérica al PP.

2.13 Elaboración de membranas.

Los diferentes procesos de elaboración de membranas incluyen aspectos que hacen difícil la tarea de obtención⁽²⁹⁾. Los métodos tradicionales para transformación de polímeros ofrecen la posibilidad de emplear las características de flujo para la elaboración de membranas, en particular el flujo extensional que se presenta en los procesos de extrusión y de inyección de polímeros. Las mezclas de polímeros han sido empleadas previamente para elaborar membranas y de esta manera incluir grupos funcionales que ayuden al intercambio entre las fases⁽⁹⁾. En este caso, las mezclas de polímeros y la separación de fases que se presenta en este sistema PP/EVA/ELVANOL ayudan a la formación de membranas.

2.14 Proceso de extrusión.

Dentro de la industria de la transformación de plásticos, el proceso de extrusión es uno de los más importantes. El proceso de extrusión tiene como función elaborar productos como: tubería, mangueras, fibras, película y un número ilimitado de perfiles, se utiliza además para mezclar y formular compuestos de plástico y producir materia prima.

Los materiales utilizados en el proceso de extrusión son, por lo general, termoplásticos. Estos materiales se suavizan cuando se calientan y se transforman en fluidos, que posteriormente se endurecen cuando se enfrían y se transforman en sólidos.

La sección de husillo y barril de un extrusor tiene cuatro funciones principales: presurizar, calentar, mezclar y bombear. Para hacer cada función más eficiente se divide esta parte del extrusor en tres zonas: alimentación, compresión y dosificación. La zona de dosificación va seguida por el cabezal y el dado donde se obtiene el perfil del producto⁽¹⁾.

Durante el proceso de extrusión se aplicó una deformación extensional mediante calandreo a la mezcla de polímeros en estado fundido para provocar la migración de las partículas dispersas de ELVANOL hacia las orillas del flujo y se formen poros en la superficie de la membranas. El estirado de la película para producir hoyos o modificar los existentes, ha sido empleado con anterioridad para producir membranas poliméricas para microfiltración y otras aplicaciones. Nago S. y colaboradores⁽³⁰⁾ obtuvieron membranas de PP en láminas con cargas de CaCO_3 con varios tamaños de partículas, en las cuales analizaron el efecto de la relación de estirado en el tamaño de poro en la membrana, el estirado se efectuó en la dirección de extrusión y transversal a la extrusión, lo cual provoca agrietamiento alrededor de las partículas de CaCO_3 , dando como resultado una lámina micro porosa de PP. El decremento en el tamaño de partícula de la carga hace la porosidad de la lámina ligeramente mayor, cuando se emplea un tamaño de partícula mas grande la hace menor, con relación de estirado constante. Posteriormente Nago S. y Mizutani Y.⁽³¹⁾, estudiaron este mismo sistema de PP con CaCO_3 en el cual variaron la relación de estirado a las mismas temperaturas del trabajo anterior y posteriormente eliminaron el CaCO_3 con HCl. Entre mayor fue la relación de estirado, mayor el tamaño de poro, antes y después de la extracción del CaCO_3 . Al eliminar el CaCO_3 , se incrementa el tamaño de poro. Yang M.-C y Chou M.-T. ⁽³²⁾ estudiaron el efecto de un estirado posterior a la solidificación en membranas de fibras huecas de poliacrilonitrilo a 100 °C. En este trabajo encontraron que el tamaño de poro se incrementa al aumentar la relación de estirado. La permeabilidad del agua aumenta al incrementarse la relación de estirado, sin embargo, al incrementar la concentración de dimetilformamida en el

estirado, ésta reduce el incremento en el tamaño de poro y la permeabilidad en la membrana.

El efecto de las condiciones de estirado en membranas en forma de fibras huecas fue investigado por Yang, M. C. y Chou, M. T.⁽³²⁾ a 100°C en poliacrilonitrilo en solución, el tamaño de poro en las fibras decae al incrementar el estirado y esto permite la formación de microhuecos en la superficie externa de las fibras. La permeabilidad de las fibras al agua pura se incrementó al aumentar la relación de estirado.

Nakamae K.⁽³³⁾ y colaboradores estudiaron membranas asimétricas formadas por una capa densa y un sustrato poroso con el cual logran alta selectividad y rápida permeabilidad de copolímeros de etileno-alcohol-vinílico. La investigación de propiedades deformacionales de mezclas de polímeros se realizaron por Islam, M. A. y colaboradores⁽³⁴⁾. Obtuvieron membranas para microfiltración de policloruro de vinilo y copoli(butadieno/acrilonitrilo). La mezcla de polímeros presentó mejores propiedades mecánicas que las de policloruro de vinilo puro. El efecto de la composición, compatibilización y procedimientos de mezclado en las propiedades de barrera en mezclas de polipropileno y poliamida 6 fueron estudiados por Holti-Miettinen⁽³⁵⁾ y colaboradores. La fase de poliamida se dispersa en la de polipropileno y forma placas elongadas que aumentan significativamente las propiedades de barrera.

En este proyecto se estudiaron mezclas de polímeros en la elaboración de membranas con diferente composición para así tener diversas estructuras moleculares y con ello la posibilidad de cambiar su morfología, para obtener una membrana con las propiedades adecuadas y de esta forma permitir la separación selectiva. Para ello se empleó el método de extrusión en un extrusor monohusillo para obtener las películas a partir de un polímero fundido. Estas se recibieron en un equipo de calandreo que ayudó a controlar las características de la película

polimérica. Las formulaciones se prepararon usando PP como polímero hidrófobo y EVA para modificar la cristalinidad y propiedades mecánicas del primero y mejorar así la resistencia mecánica del PP, lo que constituyó el soporte de la membrana. El copolímero de EVA tiene una doble función: proporcionar flexibilidad a la membrana y al extraerlo con solventes, podrá formar huecos para facilitar la permeación. El poli(alcohol vinílico) [ELVANOL] fue empleado como polímero hidrofílico. Este polímero será otra fase dispersa que dará forma a los poros de la membrana. La fase de EVA fue extraída con tolueno. Se hicieron diferentes formulaciones y se procesaron a diferentes temperaturas para encontrar las óptimas condiciones para obtener una membrana porosa con la mayor interconexión posible, es decir, con mayor cantidad de poros que pasen de una a otra cara de la membrana. Las formulaciones se obtuvieron cambiando la concentración de ELVANOL y EVA respecto al PP que constituye el soporte de la membrana. La caracterización de las membranas implica conocer el radio, la densidad de poros y la porosidad.

Un método indirecto para determinar el radio de poro es el de presión de burbuja, donde se mide la presión necesaria para formar burbujas de aire a través de una membrana que contiene agua sobre la superficie⁽²⁾. El radio y la densidad de poro se determinó por observación directa al microscopio electrónico de barrido. La microscopía de barrido se empleó también para caracterizar la morfología de la membrana que produzca la mayor cantidad de poros que pasen de una a otra cara de la membrana.

CAPÍTULO 3

Procedimiento experimental.

3.1 Elaboración de Membranas.

Los polímeros para las mezclas usadas en membranas fueron: polipropileno [PP] Pro- fax 6523 de Himont, con índice de fluidez de 4 y punto de fusión de 173 °C; poli[etileno-co-(acetato de vinilo)] [EVA] EVATANE 28-5 de Ato Chem, con índice de fluidez de 7, punto de fusión de 76°C y 30% de acetato de vinilo y poli(alcohol vinílico) [ELVANOL] de DuPont, grado 51-05 con 87-89% de hidrólisis, con punto de fusión de 197 °C. Se emplearon diferentes porcentajes de PP/EVA/ELVANOL a esta mezcla se le adicionó alcohol vinílico (EVAL) con índice de fluidez de 6.4 y temperatura de fusión de 158 °C con el objeto de que reduzca el tamaño de los microdominios del ELVANOL.

Las membranas fueron obtenidas por extrusión en un extrusor monohusillo Haake modelo 257 con L/D de 25 :1. Los componentes de las mezclas fueron extruídos inicialmente en forma de fibras de 2 mm de diámetro aproximadamente a 210 °C a 20rpm. Posteriormente en forma de lámina en ese mismo extrusor. Las temperaturas empleadas a lo largo del extrusor fueron de 210, 220, 220 y 225 °C. Un segundo procedimiento para obtener membranas fue mediante flujo extensional en la salida del extrusor mediante un equipo de calandreo para obtener microdominios de los polímeros solubles en la película superficial que se forma en las membranas, además de reducir el espesor de la película obtenida. La velocidad de extruido a la salida del extrusor fue de 10.8cm/min. Se emplearon diferentes velocidades en el equipo de calandreo para lograr el estirado de las películas.

3.2 Eliminación de la película superficial de polipropileno.

Durante el proceso de extrusión, se observó que se forma una película superficial en la membrana con un espesor entre 2 y 5 μm , (micrografías 5.11 a 5.13) con lo

cual se impide la interconexión entre las caras de la membrana. Con objeto de eliminar la película superficial de polipropileno se emplean dos diferentes procesos. El primero es el proceso de desbastado mediante baño de arena (sand blast). Este proceso se efectúa en la membrana por un tiempo aproximado de 2 minutos, con lo cual se logra eliminar zonas de esta película. La otra técnica empleada para eliminar la película, es el proceso de estirado de la membrana a la salida del extrusor por un equipo de calandreo, para producir flujo elongacional. Otra forma de obtener flujo elongacional es mediante el proceso de inyección de polímeros, por lo cual se empleó para elaborar una membrana por este procedimiento. En este tipo de flujos obtenidos por calandreo y por inyección se produce el conocido flujo fuente⁽³⁶⁾. En el frente de flujo las partículas viajan hacia la pared del molde en inyección y de la película en flujo extensional⁽³⁷⁾ como se muestra en la figura 14. Se emplean velocidades que superan a las del fundido a la salida del extrusor (10.8 cm/min). La distancia de separación entre los rodillos y la cabeza de extrusión fué de 21.5 cm. Las velocidades tangenciales empleadas en los rodillos de calandreo fueron 30, 40, 50, 91, 154, 214 y 272 cm/min velocidades menores a 30 cm/min no se pueden obtener en el equipo de calandreo, las velocidades tangenciales equivalen a las deformaciones extensionales de 0.90, 1.16, 1.77, 4.08, 7.48, 11.77 y 14.56. El efecto del estirado a la salida del extrusor es de flujo elongacional, en el cual dos partículas alineadas sujetas a este tipo de esfuerzo, en la misma dirección del flujo se separan⁽³⁸⁾.

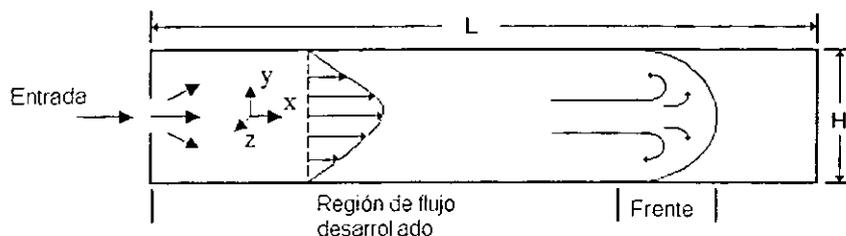


Figura 14.- Representación esquemática del flujo elongacional que se presenta en calandreo e inyección. El flujo fuente se presenta en el frente.

3.3 Extracción de los polímeros solubles EVA y ELVANOL.

Las membranas obtenidas fueron sometidas a diferentes métodos de extracción para eliminar las fases solubles de EVA y ELVANOL y producir así los poros que pueden permitir el paso de diferentes sustancias a través de ellas. En el proceso inicial de extracción, se empleó agua para extraer el ELVANOL y tolueno para extraer EVA, también se emplearon emulsiones agua-tolueno, se varió el tiempo y la temperatura de extracción. Posteriormente, para lograr mayores cantidades de polímeros extraídos, se empleó extracción sucesiva en dos etapas como se explica a continuación: las membranas fueron inicialmente extraídas en agua por inmersión durante 4 h a 90°C, posteriormente se sumergieron en tolueno a temperatura ambiente por 24 h. Antes y después de la inmersión en agua y después de la inmersión en tolueno las muestras fueron secadas y pesadas para evaluar la extracción con los solventes. Las extracciones por agua y tolueno explicadas previamente se realizaron dos veces a cada membrana. La cantidad de polímeros solubles extraídos se evaluó en función de la concentración de los polímeros PP, EVA y ELVANOL adicionados en el proceso de extrusión, en función de la velocidad de deformación a la salida de la boquilla del extrusor por flujo extensional. También se evaluó la extracción de polímeros solubles en función de la temperatura de extrusión de las membranas. Un proceso adicional incluido fue determinar la cantidad de polímeros solubles extraídos después de desbastado de la película superficial de PP mediante baño de arena.

3.4 Influencia de la temperatura en la morfología de la superficie de las membranas.

Otro parámetro importante en la obtención de membranas es la temperatura a la salida del extrusor. Se obtuvieron membranas con diferentes concentraciones a las temperaturas de 205, 210 y 225 °C. Este intervalo de temperatura se empleó debido a las características de las materias primas. A temperaturas mayores a

225 °C, el ELVANOL se descompone. A temperaturas menores a 205°C, la potencia que se requiere del equipo se eleva considerablemente, debido a que a esa temperatura los polímeros PP y ELVANOL están muy cercanos a su temperatura de fusión y la viscosidad de la mezcla es alta, además el extruido al enfriar es muy quebradizo. Las concentraciones empleadas en la preparación de membranas, las temperaturas y las velocidades tangenciales de los rodillos que se emplearon se presentan en la tabla 3.

Contenido (%) PP/EVA/ELVANOL	Temperatura de extrusión	Vel. Tangencial (cm/min)	Deformación Ext. (mm/mm)
50/30/20	205	30.00,154.00	0.90, 7.48
50/30/20	215	30.00,154.00	0.90, 7.48
40/30/30	215	30.00	0.90
50/10/40	215	30.00	0.90
50/30/20	225	30.00,91.00,154.00, 214.00,272.00	0.90,4.10,7.50,11.80, 14.60
40/30/30	225	30.00	0.90
50/40/10	225	30.00	0.90

Tabla 3. Temperaturas y deformaciones extensionales empleadas en la etapa inicial de la elaboración de membranas.

La morfología de las membranas, en un corte transversal, después de extraer el EVA con tolueno, presenta unas fibras que salen de la superficie transversal de las membranas. Para comprobar si eran de ELVANOL, se hizo una extracción con tolueno, seguida de otra con agua y posteriormente se observaron al microscopio electrónico de barrido. También se determinó la morfología en un corte transversal a una membrana con 60PP/40EVA preparada por extrusión. Se compara con la micrografía obtenida previamente en la superficie.

3.5 Determinación de tamaño de poros.

Las técnicas empleadas para analizar el tamaño de poros en las membranas fueron por microscopía electrónica de barrido y por el método de punto de burbuja. (ver página 50)

La densidad de poros se determinó en función de la concentración de los polímeros PP, EVA, y ELVANOL en las membranas, de la temperatura de extrusión y de la velocidad extensional aplicada a la salida del extrusor por estiramiento mediante un equipo de calandreo.

Para obtener la densidad de poro se obtuvieron micrografías de la superficie de las membranas y se determinó por observación directa la cantidad de poros que hay en cada micrografía, para determinar el área se usó la escala impresa en la micrografía obteniéndose que las longitudes de la micrografía son $53.79\mu\text{m}$ de largo por $36.21\mu\text{m}$ de ancho de manera que el área observada en la micrografía es de $1947.74\mu\text{m}^2$

$$\text{Densidad de poro}(\rho) = \frac{N}{A} \quad (7)$$

N: Número de poros

A: Area

Obtenida la densidad de poro se puede determinar la porosidad de la superficie de la membrana con la fórmula⁽³⁹⁾

$$\varepsilon = \rho \cdot \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad (8)$$

donde:

ε : porosidad

ρ : densidad de poro (poros/cm²)

d_p : diámetro de poro

3.6 Microscopía electrónica de barrido.

Las muestras para la determinación del tamaño y densidad de poro por microscopía electrónica de barrido de las membranas obtenidas por extrusión fueron cortadas de estos extruidos, con posterior extracción de los polímeros EVA y ELVANOL en tolueno y agua y se observaron las superficie exterior para conocer la densidad superficial de poros y un corte transversal por fractura criogénica por inmersión en nitrógeno líquido para analizar la porosidad interna de las membranas. Los especímenes cortados se colocan en un porta muestras y se recubrieron con oro en un metalizador. Las muestras fueron observadas en un microscopio marca Leica StereoScan 440.

La determinación de tamaño de poro por el método de punto de burbuja lo realizó inicialmente Bechhold, quién evaluó el tamaño de poros midiendo la presión necesaria para pasar el aire a través de una membrana húmeda empleando la relación de Laplace:

$$r = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos\theta \quad (9)$$

donde r es el radio del poro, γ es la tensión superficial y ΔP es la presión aplicada para la formación de las burbujas y θ es el ángulo de contacto. En la práctica se coloca un aparato de filtración en la parte inferior, de tal manera que el aire pueda hacer contacto en la parte inferior de la membrana. En la parte superior se coloca una capa de agua, en donde se observan las burbujas de aire que han atravesado la membrana ⁽¹¹⁾.

3.7 Elaboración de membranas con las mejores condiciones de procesamiento obtenidas previamente.

Una vez preparadas y caracterizadas las anteriores membranas, se elaboraron nuevas membranas porosas con mezclas de PP/EVA/ELVANOL. Las condiciones de procesamiento empleadas fueron las que proporcionaron las mejores características en la membrana de las condiciones ya estudiadas en este trabajo. La temperatura de procesamiento empleada fue 215 °C, las velocidades de estirado a la salida del extrusor fueron 30, 40 y 50 cm/min. Las concentraciones de los polímeros incluyeron porcentajes de los polímeros solubles cercanos a 50% del total en peso. Las mezclas PP/EVA/ELVANOL empleadas fueron 40/30/30, 40/25/35, 40/35/25, 40/20/40, 40/40/20 y 50/30/20. Los procedimientos de extracción empleados fue por etapas sucesivas con agua a 90°C y tolueno a temperatura ambiente por 48 horas.

CAPÍTULO 4

Resultados.

La tabla 4 muestra la composición de las membranas sometidas a extracción inicial con agua a 60 °C por dos horas y posteriormente 48h. a 80°C. Estas membranas están formadas por mezcla de PP y EVA y 40 % de ELVANOL, a estas mezclas se les adicionó EVAL para intentar modificar el tamaño de los microdominios de ELVANOL.

Contenido (%) PP / EVA / ELVANOL	EVAL %	Espesor Promedio(mm)
36/24/40	-	0.20
36/24/40	2	0.12
36/24/40	8	0.07
48/12/40	-	0.06
48/12/40	2	0.07
48/12/40	8	0.07

Tabla 4.

Después de las extracciones las muestras son blancas, la pérdida de la coloración amarilla se debe a la aparición de poros por la extracción de EVA y ELVANOL.

Las muestras 1, 2 y 3 se separaron en dos capas al realizar la extracción del ELVANOL y el EVA. Este efecto es característico de inmiscibilidad en mezclas. Los porcentajes de polímero extraídos se observa en la tabla 5.

No de Muestra	Contenido (%) PP / EVA / ELVANOL	EVAL %	Polímero Extraído (%)
1	36/24/40	-	24.90
2	36/24/40	2.00	8.20
3	36/24/40	8.00	11.60
4	48/12/40	-	29.20
5	48/12/40	2.00	30.20
6	48/12/40	8.00	31.80

Tabla 5. Porcentaje en peso extraído.

La determinación del tamaño de poro por el método de punto de burbuja fue realizado a las muestras 4, 5 y 6, los cuales presentan el mayor porcentaje de extracción en peso, los resultados se presentan en la tabla 6.

Contenido (%) PP / EVA / ELVANOL	EVAL %	Tamaño de Poro (μm)
48/12/40	-	2.00
48/12/40	2.00	2.30
48/12/40	8.00	2.50

Tabla 6. Resultados de la determinación del tamaño de poro por el método de punto de burbuja.

Como se puede apreciar en la tabla 6 el contenido de EVAL no produce el efecto deseado de reducir el tamaño de los microdominios, por lo cual no se empleó posteriormente.

En las mezclas siguientes se utilizan diferentes concentraciones de los polímeros para buscar una mayor porosidad. La capa superficial fue eliminada mediante el baño de arena y observada al microscopio para determinar el tamaño de poros. El porcentaje de polímero eliminado por extracción con solvente se observa en la tabla 7, 8 y 9. En la tabla 7 se presenta el % en peso eliminado a una membrana elaborada con la formulación 50PP/40EVA/10ELVANOL, sometidas a diferentes procesos de extracción, en el cual se puede notar que el tiempo de extracción es más importante en estas condiciones que las mezclas empleadas de solventes y la temperatura.

Membrana: 50PP/40EVA/10ELVANOL

Método de extracción	% en peso eliminado	Espesor (mm)
Agua 90°C 4hr-Tolueno 50°C 12hr	32.1	0.30
Emulsión(50/50) 60° 10hr	30.40	
Emulsión(50/50) 80° 4hr	25.60	
Emulsión(33/66) 80° 24hr	33.2	

Tabla 7. Influencia del tiempo, la temperatura y los solventes en la cantidad de polímero solubles extraídos para la membrana 40/20/10. La emulsión empleada fue tolueno/agua.

Membrana: 50PP/20EVA/30ELVANOL

Método de extracción	% en peso eliminado	Espesor (mm)
Agua hirv.4hr-Tolueno 50°C 12hr	15.00	0.35
Agua hirv.4hr-Tolueno 80°C 4hr	24.00	
Emulsión(50/50) 80° 12hr	15.00	
Emulsión(33/66) 80° 24hr	26.00	

Tabla 8. Influencia de la temperatura, el tiempo y el tipo de solvente en la extracción para la membrana 50/20/30. La emulsión empleada fue tolueno/agua.

En la membrana 50/20/30 el tiempo de extracción es el parámetro más importante, las membranas con 12h de extracción presentan menor cantidad de polímero extraído que las sometidas a extracción por 24h.

Composición(%) PP/EVA/ELVANOL	% eliminado
50/30/20	30.00
60/30/10	26.11
60/20/20	18.39

Tabla 9. Influencia de la concentración inicial de la membrana en la cantidad de polímeros extraídos en emulsión 30/70 tolueno/agua, 24h, a 80°C.

% DE EXTRACCIÓN OBTENIDA

PP/EVA/ELVANOL	1a. 4h agua	1a. 48 h tolueno	2a. 4 h agua	2a. 48 h tolueno	TOTAL
50/30/20	5.00	27.00	13.00	1.50	46.50
50/20/30	10.00	15.50	8.00	2.00	35.50
60/30/10	1.50	28.00	6.50	0.50	36.50
60/20/20	4.00	18.00	1.00	1.50	24.50

Tabla 10. Influencia de la concentración inicial de la membrana en la cantidad de polímeros solubles extraídos mediante dos procesos sucesivos de agua a 4h a 90°C y tolueno 48h a temperatura ambiente.

Las membranas analizadas en la tabla 9 y 10 muestran que la extracción de los polímeros solubles es más eficiente con mayor contenido de EVA. En estas condiciones de obtención, con al menos 50% de PP en la concentración inicial.

CONCENTRACION PP/EVA/ELVANOL	Tem. Extrusión °C	Deformación ext. mm/mm (cm/min)	Densidad de poros Poros/cm ²
50/30/20	225	0.9 (30)	6.67E+06
"	"	4.1 (91)	4.00E+06
"	"	7.5 (154)	3.44E+06
"	"	11.8 (214)	2.00E+06
"	"	14.6 (272)	1.33E+06
50/30/20	215	0.9 (30)	1.16E+07
50/30/20	"	7.5 (154)	1.28E+06
50/30/20	205	0.9 (30)	8.73E+06
50/30/20	"	7.5 (154)	3.34E+06

TABLA 11. Densidad de poro para membranas de PP/EVA en función de la velocidad extensional y la temperatura de extrusión

CONCENTRACION PP/EVA/ELVANOL	Tem. Extrusión °C	Deformación Ext. mm/mm	Densidad de poros Poros/cm ²
40/30/30	225	0.9	7.70E+06
50/20/30	225	"	8.27E+06
50/10/40	225	"	5.70E+06
50/30/20	225	0.9	6.67E+06
40/30/30	215	"	1.54E+07
50/20/30	215	"	9.24E+06
50/10/40	215	"	1.16E+07
50/30/20	215	0.9	1.16E+07
50/30/20	205	0.9	8.73E+06

TABLA 12. Densidad de poro para membranas de PP/EVA en función de la concentración y la temperatura de extrusión

En la tabla 11 la mayor cantidad de poros se presenta a 0.90 en la deformación extensional. En la tabla 12 la mayor densidad de poros se da a 215°C independientemente de la concentración inicial de polímeros.

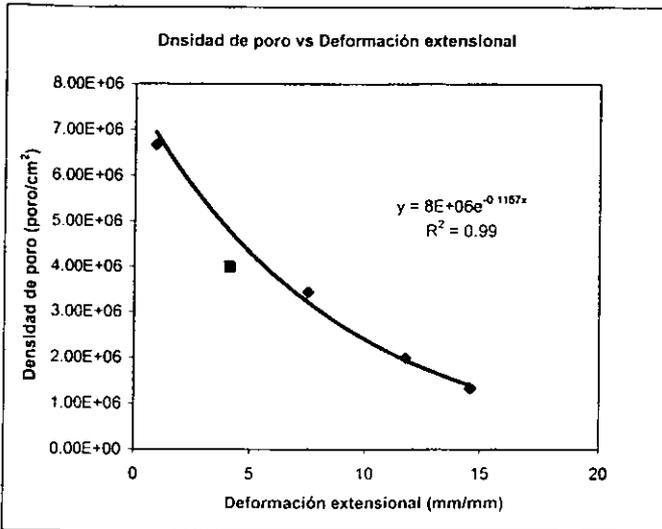


Figura 15. Número de poros en función de la deformación extensional para la membrana 50/30/20, a 225°C. La tendencia de la gráfica es exponencial.

La gráfica de la figura 15 contiene el número de poros por centímetro cuadrado para la membrana 50/30/20 PP/EVA/ELVANOL extraída a 225 °C. La tendencia de la disminución de poros en función de la deformación extensional, con buena aproximación, es exponencial.

La extracción de los polímeros solubles de EVA y ELVANOL no parece tener una dependencia de la temperatura de extrusión, de la velocidad extensional aplicada ni de la concentración inicial de los polímeros en la membrana. La extracción del EVA se lleva a cabo de manera más eficiente que la extracción de ELVANOL. La tensión interfacial en estos solventes es de 60.75 dinas/cm para el agua a 90°C y de 28.4 dinas/cm para el tolueno a 20°C⁽⁴⁰⁾. Esta diferencia en tensión interfacial entre los dos solventes empleados puede ocasionar que la extracción con agua sea menos eficiente, ya que su relativamente alta tensión interfacial respecto al tolueno puede dificultar la penetración entre los espacios libres en la membrana.

Composición 50PP/30 EVA/20 ELVANOL

Vt (cm/min)	e (mm/mm)	% eliminado	Espesor (mm)
30.00	0.90	22.00	0.56
91.00	4.08	24.00	0.37
154.00	7.48	32.00	0.31
214.00	11.77	33.00	0.23
272.00	14.56	31.00	0.14

Tabla 13. Influencia de la deformación extensional en la cantidad de polímeros solubles extraídos y en el espesor de la película. La extracción se realizó con emulsión 30/70 tolueno/agua a 80°C por 24h.

% DE EXTRACCIÓN OBTENIDA

PP/EVA/ELVANOL	Vt (cm/min)	e (mm/mm)	1a. 4h agua	1a. 48 h tol.	2a. 4 h agua	2a. 48 h tol.	TOTAL
50/30/20	30.00	0.90	3.00	7.00	7.00	13.00	30.00
"	91.00	4.08	4.50	11.50	0.50	21.50	38.00
"	154.00	7.48	5.00	14.50	3.00	14.50	37.00
"	214.00	11.77	3.50	10.00	3.50	18.50	35.50
"	272.00	14.56	3.00	16.00	3.50	16.50	38.50

Tabla 14. Influencia de la deformación extensional de la membrana en la cantidad de polímeros solubles extraídos mediante dos procesos sucesivos de agua a 4h a 90°C y tolueno 48h a temperatura ambiente.

En las tablas 13 y 14 e es la deformación extensional y Vt es la velocidad tangencial en los rodillos en el equipo de calandreo. La extracción total obtenida en las membranas es mayor a alta deformación extensional para ambos métodos de extracción.

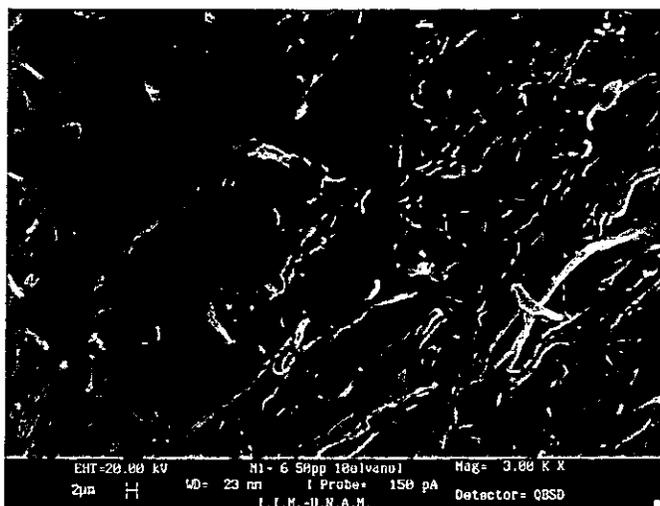
CAPÍTULO 5

Análisis de resultados.

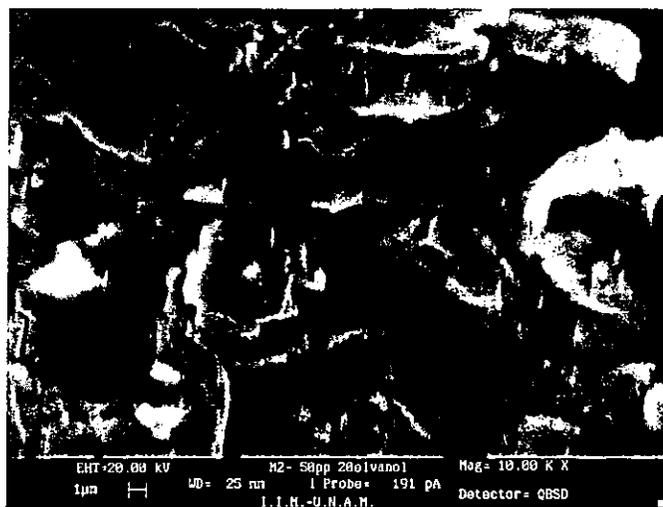
5.1 Morfología de membranas con baño de arena.

La morfología de la superficie de las membranas sometidas a baño de arena y extraídas con emulsión tolueno/agua se muestran en las micrografías 1-3. La micrografía 1 muestra la superficie de la membrana 50PP/40EVA/10 ELVANOL en forma de fibras orientadas en el sentido de la extrusión, también presenta una pequeña cantidad de huecos alargados aproximadamente entre 2 y 3 μm . En la micrografía 2 se observa la superficie de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL. En este caso se presenta la superficie con huecos de entre una y tres micras. La micrografía 3 muestra la superficie de la membrana compuesta por 50PP/20EVA/30ELVANOL, en la cual se observan microdominios de entre una y tres micras. La morfología presente en las membranas anteriores indican que podrían ser útiles para microfiltración, en caso de que presenten interconexión entre la caras ya que el intervalo en los tamaños de los microdominios es de una a varias micras.

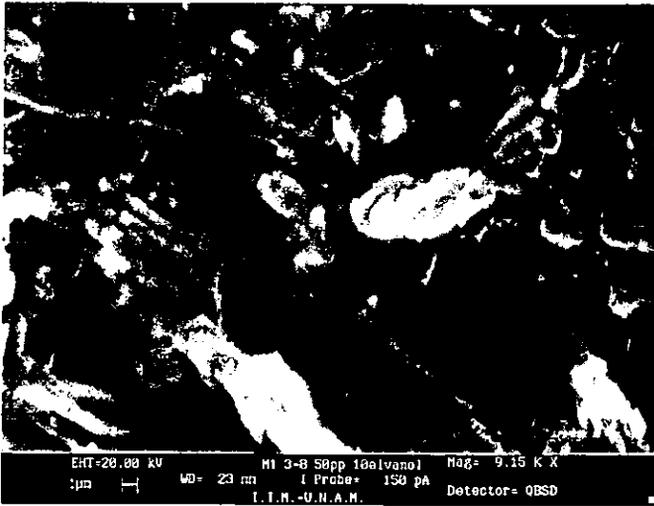
Debido a que la mayor cantidad de polímeros solubles extraídos y por tanto la más alta porosidad se logró en la membrana con 50PP/30EVA/20/ELVANOL, se eligió esta formulación para producir membranas por extrusión con flujo elongacional a la salida del extrusor con un equipo de calandreo.



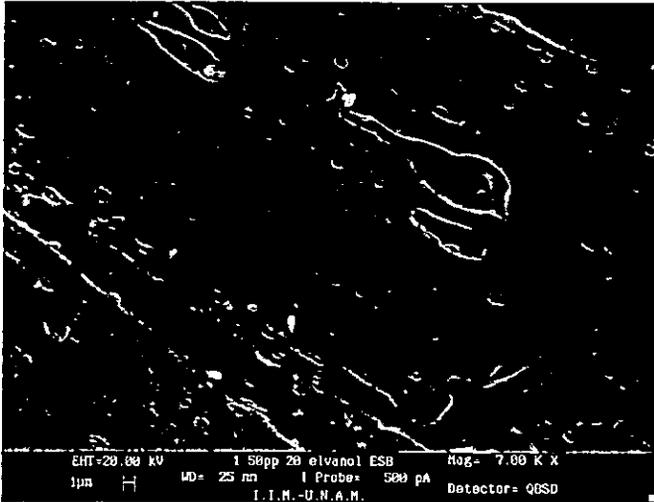
Micrografia 1. 50PP/40EVA/10ELVANOL



Micrografia 2. 50PP/30EVA/20ELVANOL



Micrografía 3.- 50PP/20EVA/30ELVANOL

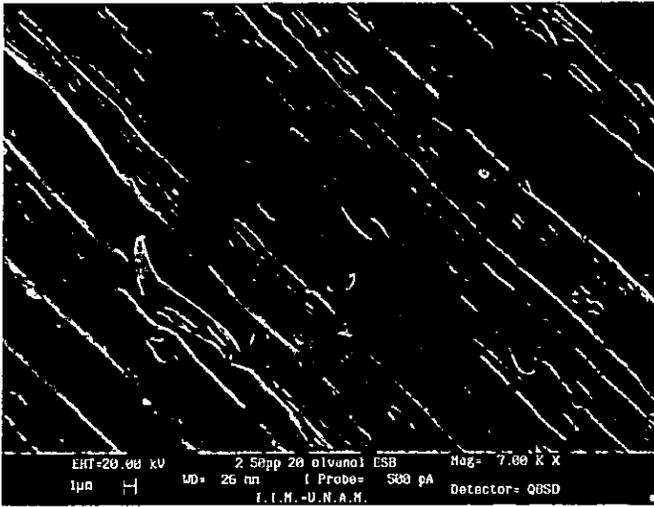


Micrografía 4. 50PP/30EVA20/ELVANOL. La deformación extensional aplicada fue 0.90 mm/mm. Se observan microdominios esféricos aproximadamente.

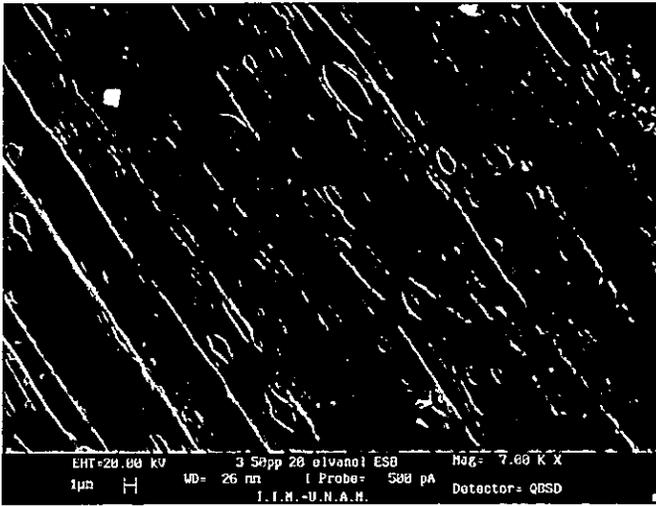
5.2 Membranas producidas por flujo elongacional.

Como se mencionó anteriormente el flujo elongacional provoca la migración de la partículas de ELVANOL a la superficie de la membrana, lo que origina huecos al extraerlo con agua. Estos huecos no se presentan sin el estirado en estado fundido a la salida del extrusor. En las micrografías 6, 7, 8, 9 y 10 se observa la morfología de las superficies de las membranas 50PP/30EVA/20ELVANOL a cinco diferentes velocidades extensionales por calandreo, para el estirado de las membranas a la salida del extrusor. Se puede apreciar que la morfología de la superficie de las membranas depende de la velocidad de los rodillos. A la deformación extensional de 0.90 mm/mm, se obtienen microdominios aproximadamente circulares, como se ven en la micrografía 4. En las micrografía 5, 6, 7 y 8 se observa la morfología de las membranas obtenidas con deformación extensional de 4.08, 7.48, 11.47 y 14.56 (mm/mm) respectivamente. Los microdominios en la superficie de las membranas son alargados en la dirección del flujo, aunque también presentan microdominios aproximadamente circulares.

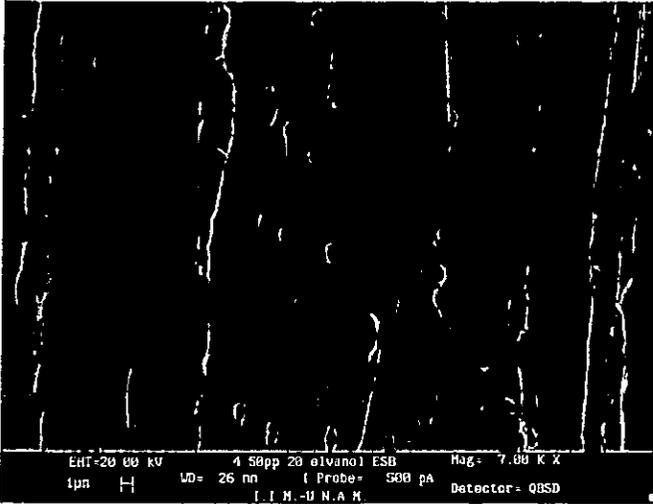
Los microdominios son mas alargados al incrementarse la velocidad tangencial de los rodillos, como se puede ver en la micrografía 8 en donde la deformación extensional fue de 14.56 mm/mm. El tamaño de los microdominios que se obtuvieron en la superficie de las diferentes membranas con estirado fue entre 1.00 μm y 0.30 μm , por lo que potencialmente, estas membranas pueden ser usadas en microfiltración.



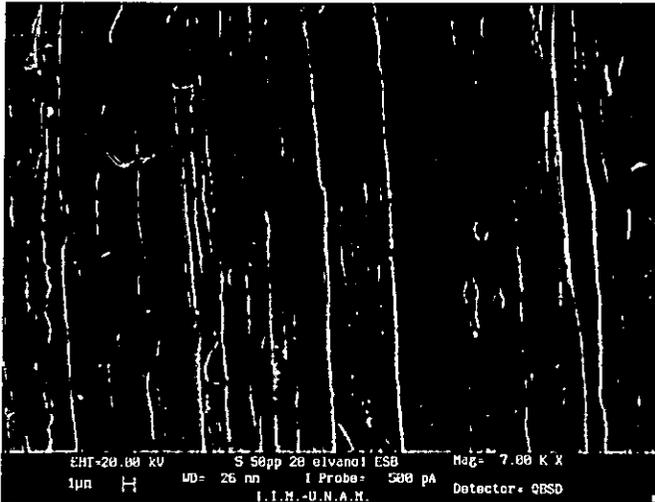
Micrografía 5. Microdominios alargados, deformación extensiva de 4.08 mm/mm



Micrografía 6. Deformación extensiva de 7.48 mm/mm. Microdominios alargados.



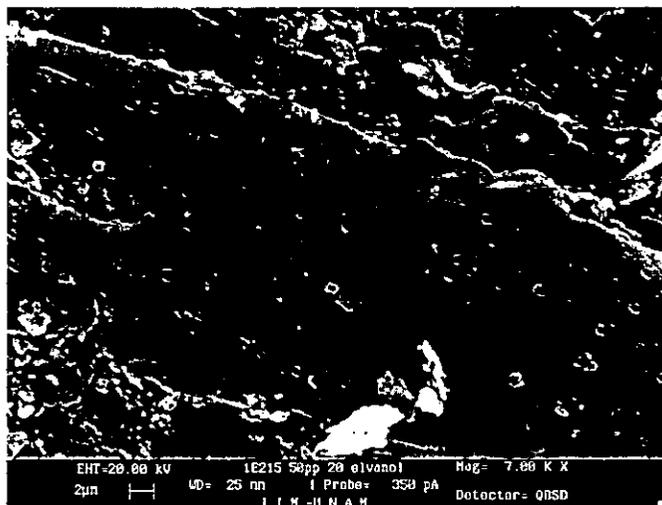
Micrografía 7.-Microdominios alargados deformación extensiva de 11.77mm/mm



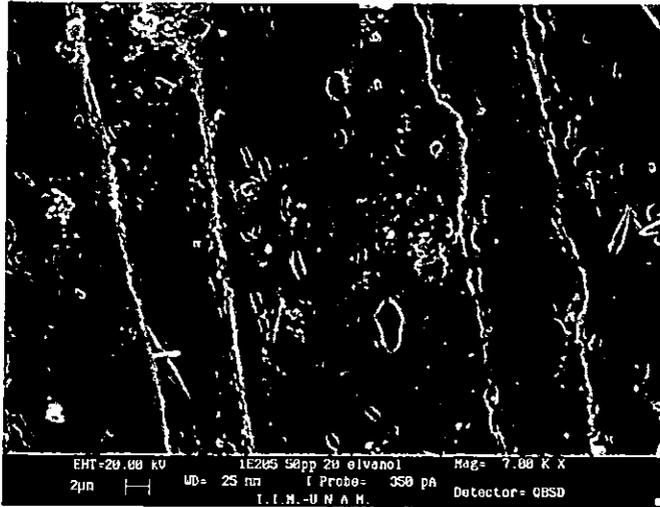
Micrografía 8. Máximo alargamiento en los microdominios, se observan algunos poros esféricos. Deformación extensiva de 14.56 mm/mm

La morfología de las membranas a la misma deformación extensiva de estirado, depende ligeramente de la temperatura de extrusión. El tamaño de los microdominios no presenta cambios importantes, por lo que para ilustrar este efecto solo se comparan las micrografías 4, 9 y 10, las cuales son un ejemplo del

comportamiento generalizado en todas las concentraciones. Estas micrografías presentan la morfología de las membranas 50PP/30EVA/20ELVANOL a 225, 215 y 205 °C estiradas en estado fundido a la salida del extrusor a una deformación extensional de 0.90 mm/mm. Los microdominios presentes tiene una forma aproximadamente esférica con tamaño entre una micra y 300 nanómetros. Las membranas obtenidas a 215 °C presentan la mayor cantidad de poros superficiales por unidad de área, independientemente de la concentración de polímeros empleada en su elaboración. Esto implica que es la mejor de las tres temperaturas probadas para obtener membrana del sistema PP/EVA/ELVANOL. El tamaño de los microdominios no se modifica por la temperatura de extrusión. Las membranas así obtenidas son posibles de emplear en microfiltración por el tamaño de poro superficial presentado. Este tipo de membranas presenta un tamaño de poro superficial y otro tamaño de poro en el interior, por lo que se puede considerar que son membranas asimétricas.



Micrografía 9. Morfología de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL a 215 °C. Se observa la mayor cantidad de microdominios superficiales. Deformación extensional 0.90mm/mm.



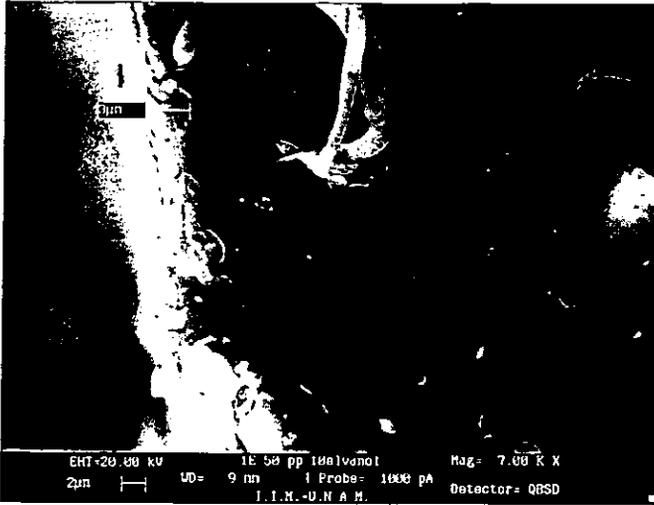
Micrografía 10. 50PP/30EVA/20ELVANOL a 205 °C. Deformación extensional 0.90mm/mm.

Las micrografías 11 a 13 muestran un corte transversal de las membranas con concentración 50PP/30EVA/20ELVANOL obtenidas a 225°C con flujo elongacional a la salida del extrusor antes de ser sometidas a baño de arena y después de inmersión en tolueno para extraer la fase de EVA. Los espesores de la película superficial varían entre 2.00 y 5.00µm como se muestra en la tabla 15, donde se puede ver además la deformación extensional que se obtiene con los rodillos de calandreo y el tiempo de retención entre la boquilla y los rodillos en una distancia de 21.5cm. En la orilla de la membrana de la micrografía 12 se observan microdominios que aparentemente atraviesan la película superficial de PP, lo cual aumentaría la permeabilidad de las membranas. Además es posible ver los microdominios en la parte interna de la membrana, la forma que presentan puede permitir la interconexión entre ellos dada la distribución, tamaño y frecuencia con que se observan y se pueda presentar la permeabilidad a través de la membrana. La micrografía 13 corresponde a la superficie transversal de la membrana 50PP/30EVA/20ELVANOL obtenida a 225°C con extracción del EVA por inmersión en tolueno. Se puede apreciar en ella la porosidad que se obtiene, pero

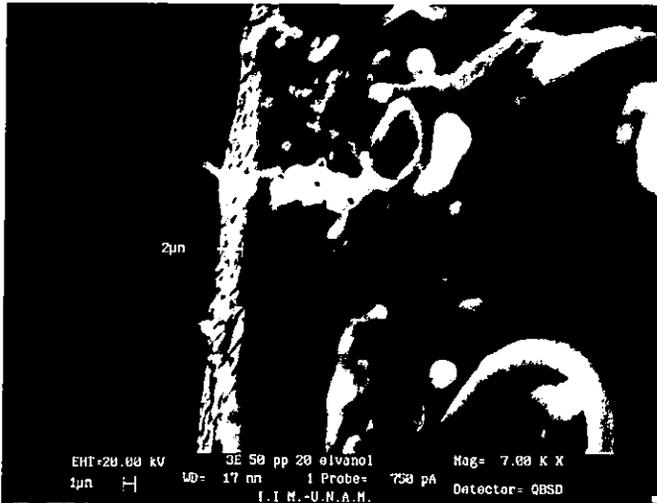
aparecen fibras que salen de la superficie transversal de la membrana. Posteriormente en la micrografía 14 se presenta la morfología que se obtiene después de someter esta muestra a extracción en tolueno y posteriormente en agua a 90 °C. En este caso, desaparecen las fibras, con lo cual se puede afirmar que dichas fibras estaban formadas por ELVANOL, el cual es soluble en agua y no en tolueno. Se puede decir que el flujo elongacional aplicado da resultados positivos, dado que permite la formación de microdominios superficiales en una sola etapa, es decir evita el baño de arena y adelgaza la membrana. Lograr menores espesores en las membranas significa aumentar el flujo que atraviesa a la membrana, por lo cual se puede decir que el flujo elongacional mejora la calidad de las membranas.

Deformación extensional (mm/mm)	Velocidad tangencial (cm/min)	Espesor superficial de la película (μm)
0.90	30.00	3.00
4.08	91.00	2.00
7.48	154.00	2.00
11.77	214.00	5.00
14.56	272.00	5.00

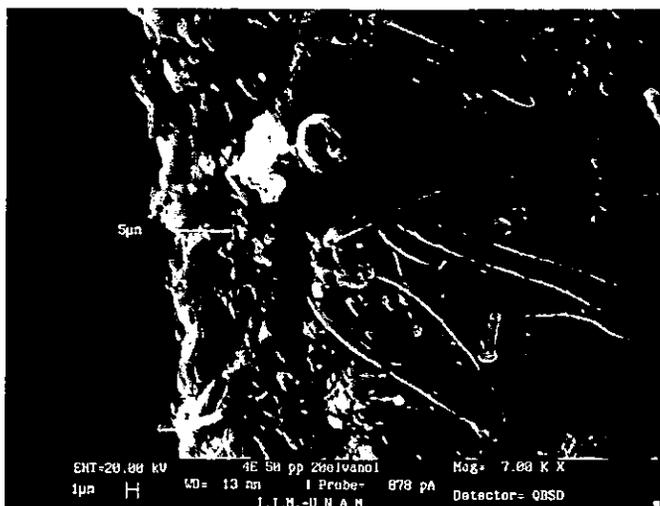
Tabla 15. Características de las membranas obtenidas con deformación extensional.



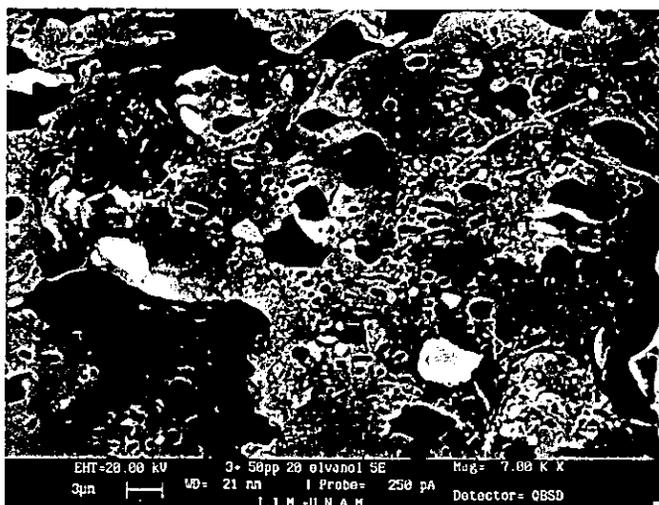
Micrografía 11.- Deformación extensional 0.90 mm/mm



Micrografía 12.- Deformación extensional 7.48 mm/mm

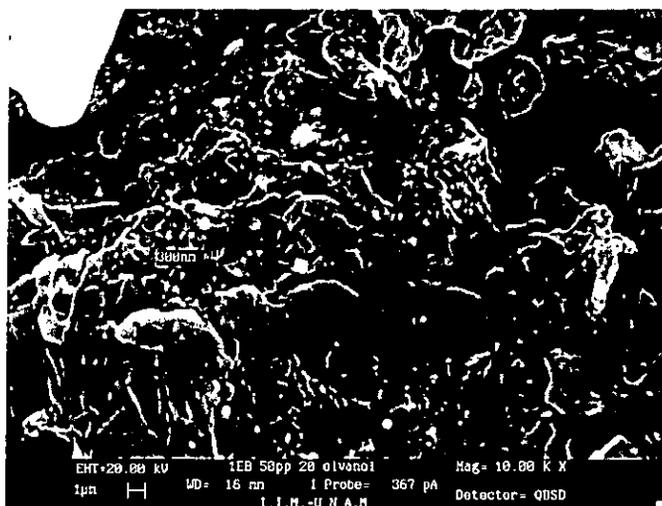


Micrografía 13. Corte transversal de la membrana 50PP/30EVA/20 ELVANOL después de inmersión en tolueno. Presenta poros y fibras que salen de la superficie.

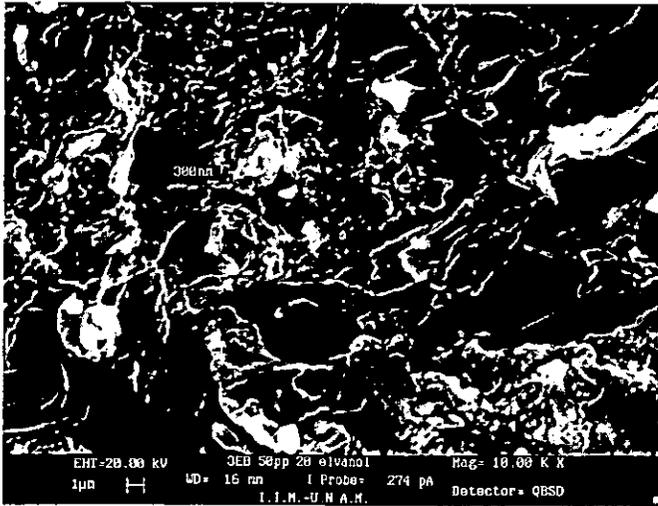


Micrografía 14. 50PP/30EVA/20ELVANOL después de inmersión en tolueno y en agua. Desaparecen las fibras de ELVANOL.

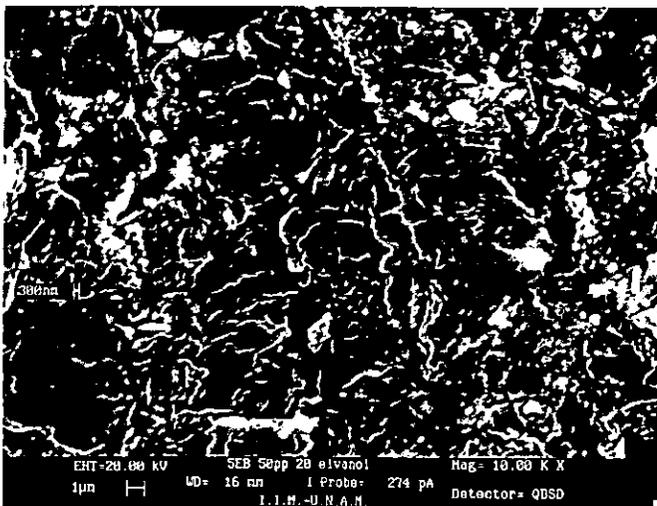
Las membranas analizadas de forma transversal anteriormente se pueden ver superficialmente, después de haber sido desbastadas con baño de arena en las micrografías 15 a 17. En las membranas que corresponden a las deformaciones extensionales de 0.90, 4.08 y 7.48 mm/mm, se observa una cantidad considerable de microdominios en la superficie. El diámetro de los microdominios es entre $0.30\mu\text{m}$ y $10.00\mu\text{m}$, por lo que esta técnica de eliminación de la película superficial es también efectiva, aunque el tamaño de poro superficial es considerablemente mayor.



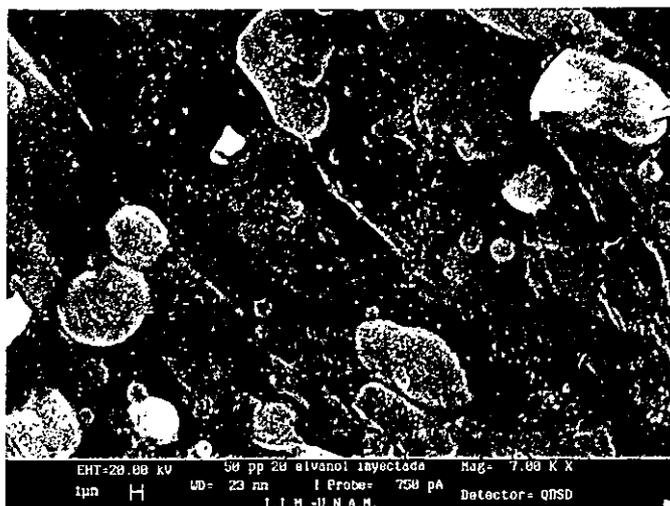
Micrografía 15.-Deformación extensional 0.90 mm/mm. Baño de arena.



Micrografía 16.- Deformación extensiva 7.48 mm/mm. Baño de arena



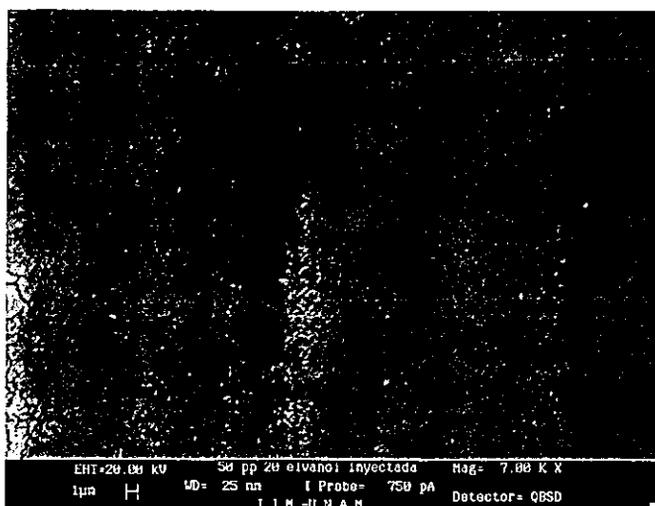
Micrografía 17.- Deformación extensiva 14.56 mm/mm. Baño de arena.



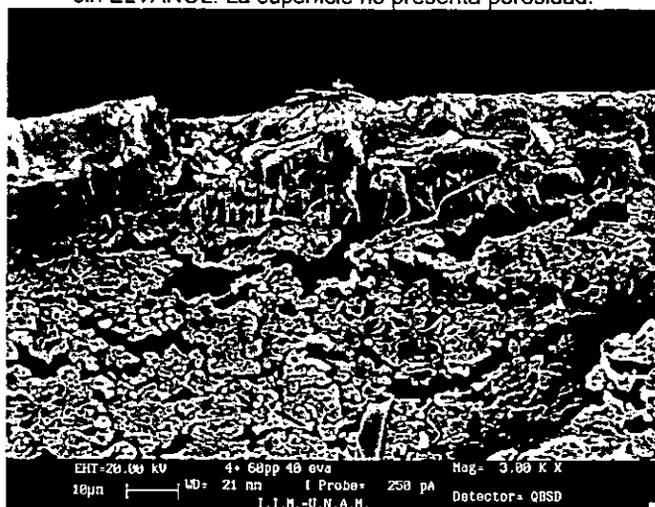
Micrografía 18.- 50PP/30EVA/20ELVANOL

La micrografía 18 corresponde a una muestra 50PP/30EVA/20ELVANOL inyectada. El espesor de la placa obtenida es de 2.80 mm. En este caso se observan los microdominios debajo de una película superficial de PP que no permite la extracción de polímeros solubles, por lo que se puede decir que el flujo elongacional producido por inyección en esas condiciones no es suficiente para la migración de polímeros solubles a la superficie de la membrana. La micrografía 19 muestra la superficie de una membrana obtenida por flujo elongacional a la deformación extensional 7.48 mm/mm. La concentración de la mezcla es de 60PP/40EVA sin adición de ELVANOL, como se puede ver, la superficie no presenta porosidad alguna, presenta solo ligero agrietamiento pero no forma huecos para lograr una interconexión con el interior de la membrana. En la micrografía 20 se presenta un corte transversal de la membrana anterior, en la cual se observa una película externa de aproximadamente $10.00\mu\text{m}$ de espesor, que no presenta porosidad. El interior de la membrana presenta porosidad que se extiende de manera regular en toda la superficie transversal en forma de orificios y rendijas de entre $1.00\mu\text{m}$ y $4.00\mu\text{m}$ de ancho. Las características del interior de la membrana son aplicables a procesos de microfiltración, pero es necesario

desbistar la capa externa que impediría el paso de las sustancias filtradas. Esto se debe a que la fase continua de PP forma esa capa superficial y dada su mayor viscosidad no permite la distribución de microdominios de EVA en ésta.



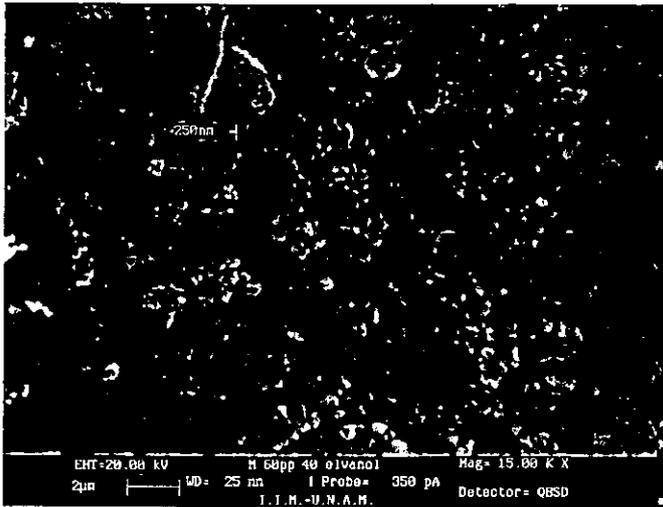
Micrografía 19. Morfología de la superficie de la membrana 60PP/40EVA sin ELVANOL. La superficie no presenta porosidad.



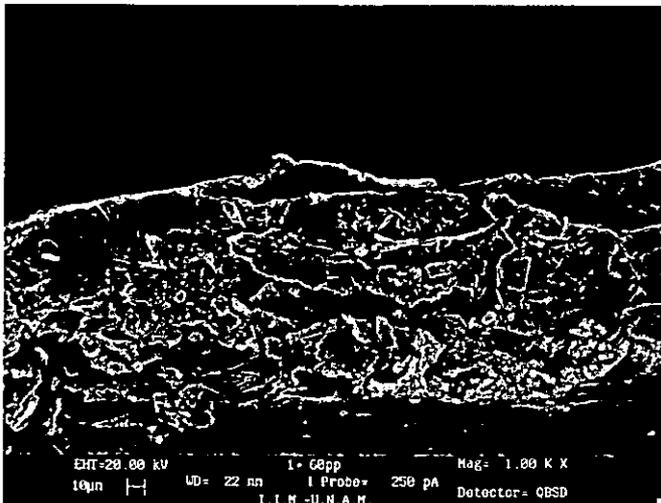
Micrografía 20. Morfología de un corte transversal de la membrana 60PP/40 EVA se observa la piel de la membrana sin microdominios.

La micrografía 21 corresponde a la superficie de la membrana que contiene 60PP/40ELVANOL sin EVA. En ella se observa que existe porosidad de aproximadamente $0.25\ \mu\text{m}$ distribuidos en toda el área de la membrana de manera regular. Los microdominios se forman debido a que el ELVANOL sí logra incluirse en la piel de la membrana, mostrada en la micrografía 20. Es decir, cuando no se emplea ELVANOL no se logra interconexión entre las membranas por la formación de la piel compacta de PP. En la micrografía 22 se observa un corte transversal de la membrana anterior. En ella se puede observar porosidad gruesa que puede permitir la interconexión entre las caras de la membrana. Los poros largos y grandes fueron estudiados por Lai y colaboradores⁽⁴¹⁾ en membranas asimétricas, en este caso el tamaño de las partículas filtradas va a depender del tamaño de los microdominios en la superficie.

Las membranas obtenidas anteriormente son de tipo asimétricas, en particular la anterior, preparada sin EVA, puede lograr filtración selectiva en partículas del diámetro de los poros obtenidos. Las membranas asimétricas están formadas por una piel densa y una capa de substrato muy poroso. Con este tipo de membranas se obtiene alta permeselectividad y rápida permeabilidad⁽³³⁾. Dado el tamaño de poro de esta membrana, se puede emplear en la microfiltración selectiva de proteínas de la leche, en proteínas y péptidos de la sangre y en la separación de macromoléculas orgánicas en pinturas.



Micrografía 21. Se observa la superficie de la membrana 60PP/40ELVANOL sin EVA. Contiene poros de aproximadamente 0.25µm.



Micrografía 22. Corte transversal de la membrana 60PP/40ELVANOL sin EVA. El interior de la membrana tiene una porosidad muy gruesa.

La gráfica de la figura 16 muestra el porcentaje de polímeros solubles extraídos con agua en la primera etapa de extracción, en la cual la mezcla 40/20/40

presenta el más alto porcentaje de polímero extraído en agua. Esta mezcla contiene también la mayor cantidad de ELVANOL de las muestras elaboradas, lo que facilita la extracción de polímero soluble en agua. En algunos casos, la extracción depende de la deformación extensional aplicado a la salida del extrusor, como en la 40/20/40, 40/35/25 y 40/30/30. En las dos primeras el aumento en la deformación extensional incrementa la cantidad de polímero soluble en agua extraído, mientras que en la última disminuye. Esto indica que para una concentración de PP de 40.00% se debe tener al menos el contenido de ELVANOL de 25.00% para que la deformación extensional incremente la cantidad de polímero extraído en esta primera fase. Esta primera fase de extracción es muy importante para las membranas porque está relacionada con la cantidad de ELVANOL presente en la superficie, que permite la generación de porosidad en la película superficial de PP formada durante el proceso de extrusión.

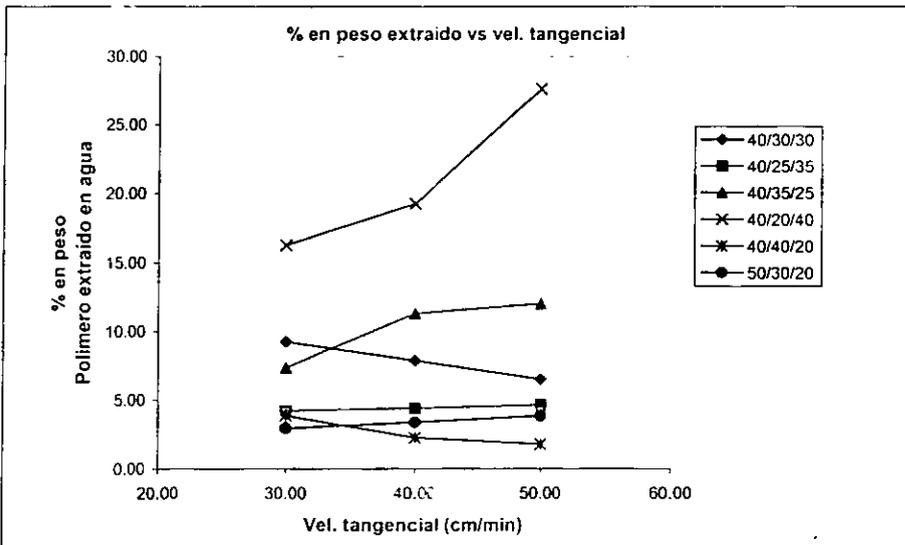


Figura 16.

En la gráfica de la figura 17 se observa la extracción total después de las cuatro fases de extracción con tolueno y agua de los polímeros solubles en función de la

velocidad extensional en la salida del extrusor. En la gráfica se observa que la mezcla 40/20/40 presenta la mayor cantidad de polímeros solubles, tal como se presentó en la figura 16. La mezcla 40/35/25 presenta una alta cantidad de polímero extraído, al igual que en la figura anterior. La mezcla 40/40/20 contiene una baja cantidad de polímero extraído en la primera etapa de extracción con agua en la figura 16, pero en la extracción total de polímero de la figura 17, solo las mezclas 40/20/40 y la 40/35/25 presentan mayor extracción de polímeros que esta. La muestra 50/30/20 contiene menor cantidad de polímeros solubles, por lo cual también presenta la menor cantidad de polímeros extraídos.

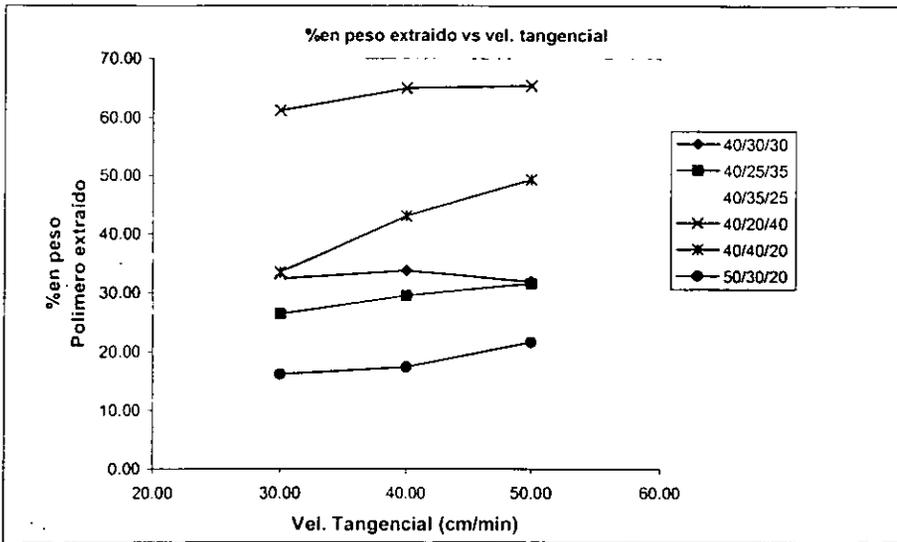


Figura 17.

5.3 Densidad superficial de poros.

La densidad superficial de poros de las membranas elaboradas en condiciones de procesamiento y de concentración en el intervalo óptimo se encuentra en la tabla 16. La membrana con 40.00% de ELVANOL tiene 50.00% mayor cantidad de poros superficiales que las membranas con 25.00% y 20.00% de ELVANOL, lo

que evidencia la importancia del ELVANOL en la concentración inicial de los polímeros en la membrana. La deformación extensional no tiene un efecto con tendencia clara en la densidad superficial de poro aunque a 1.16 mm/mm se obtiene la mayor cantidad en las membranas con concentraciones 40/20/40 y 40/40/20.

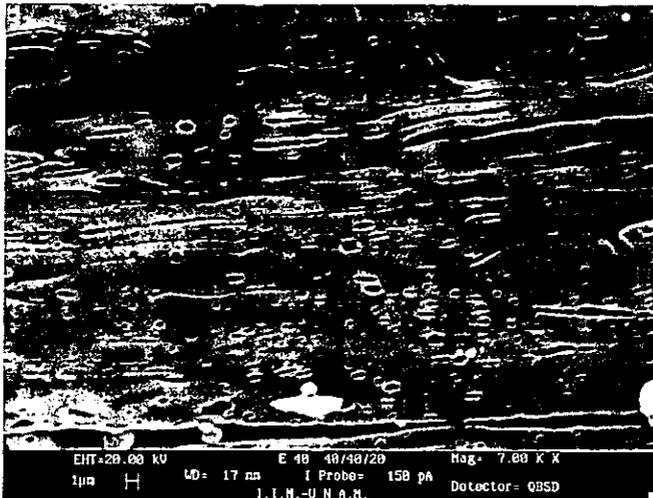
5.4 Tamaño de poro.

En la tabla 16 también se observa el tamaño de poro obtenido con el método de punto de burbuja y con el método de observación directa con el microscopio electrónico de barrido. Se puede ver una significativa diferencia en el diámetro de poro obtenido en ambos métodos. En el método de observación directa se determinó el tamaño de poro en una superficie homogénea (micrografía 23), y con el método de punto de burbuja se determinó el tamaño de los poros más grandes de la membrana que se presentan en deformaciones de la superficie (micrografía 24). En la tabla 16 se puede ver que las membranas con deformación extensional de 0.90mm/mm son las que tienen un tamaño de poro mayor y en general el tamaño de poro para las membranas 40/35/25, 40/20/40 y 40/40/20 son del mismo orden.

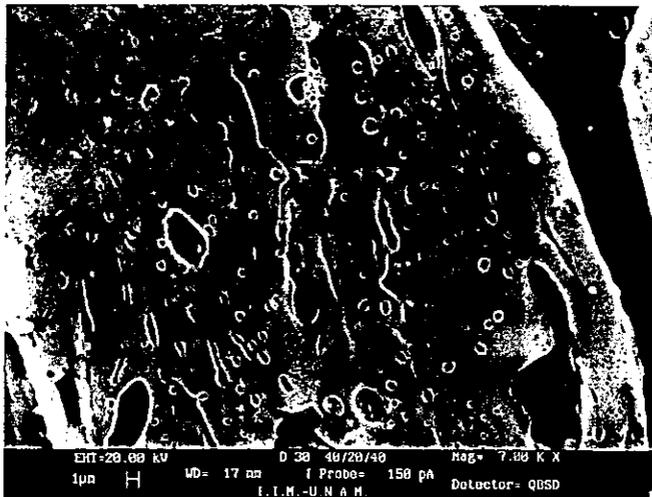
Composición	Vel. Tangencial (cm/min)	Deformación extensional (mm/mm)	Punto de burbuja Diam. de poro (dp) μm	Observación directa Diam. de poro (dp) μm	Densidad de poro (ρ) poro/cm ²	Porosidad
40/35/25	30.00	0.90	130.00	0.78	1.21E+07	0.57E-01
40/35/25	40.00	1.16	12.00	0.70	6.90E+06	0.26E-01
40/35/25	50.00	1.77	25.00	0.65	6.10E+06	0.20E-01
40/20/40	30.00	0.90	30.00	0.65	5.40E+06	0.18E-01
40/20/40	40.00	1.16	25.00	0.54	1.95E+07	0.45E-01
40/20/40	50.00	1.77	10.00	0.43	1.36E+07	0.20E-01
40/40/20	30.00	0.90	25.00	0.60	5.24E+06	0.15E-01
40/40/20	40.00	1.16	5.00	0.85	1.16E+07	0.66E-01
40/40/20	50.00	1.77	7.00	0.70	7.44E+06	0.29E-01

Tabla 16. Densidad superficial de poros.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**



Micrografía 23. Superficie homogénea. Conc. 40/40/20.
Deformación extensional = 1.16 mm/mm

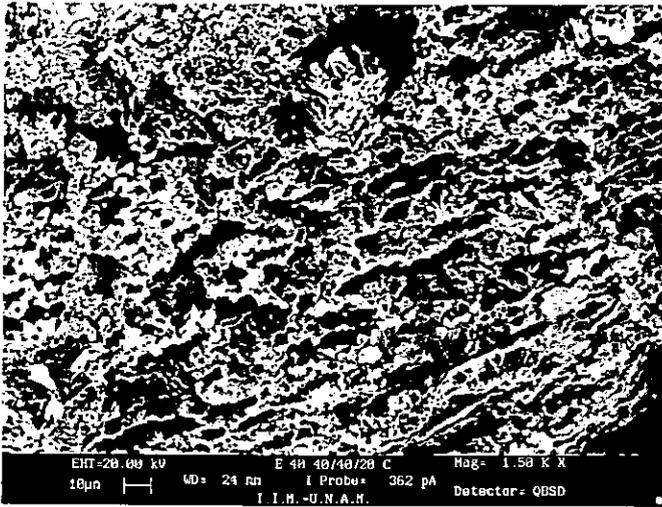


Micrografía 24. Superficie con deformaciones. Conc. 40/20/40.
Deformación extensional = 0.90 mm/mm

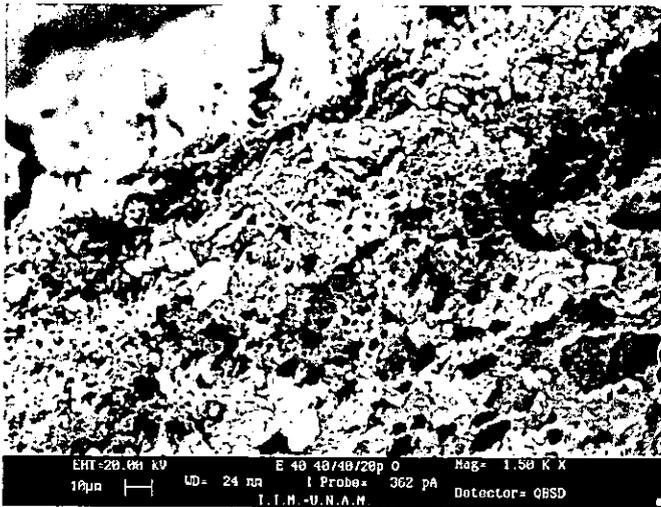
5.5 Morfología interna de las membranas.

La morfología del interior de las membranas después de extraer los polímeros solubles se ve afectada por la concentración inicial. En las membranas con

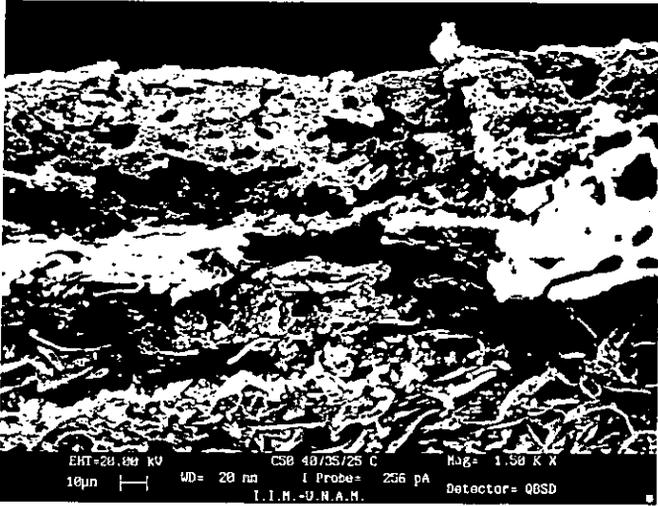
concentración 40/40/20 con deformación extensional 1.16 mm/mm en la micrografía 25 presenta tamaños de microdominios entre $1.00\mu\text{m}$ y $8.00\mu\text{m}$. La micrografía 26 pertenece a la orilla de esta muestra y en éste caso la porosidad presenta regularidad ya que en la orilla no se observa la película superficial que impide la interconexión en las membranas ya mostrada anteriormente. En ambas micrografías es notable el predominio de la morfología del EVA mostrada en la micrografía 20 que se caracteriza por su regularidad en la forma y distribución de la porosidad interna. Las micrografías 27 y 28 de la membrana con concentración 40/35/25 la cual contiene solamente 5.00% menos contenido de EVA que la interior, muestran una mayor irregularidad en los poros, aunque en la orilla de esta membrana muestra porosidad aun en la zona donde aparece la película superficial. Al centro de la membrana con concentración inicial de 40/20/40 que contiene una menor cantidad de EVA, mostrada en la micrografía 29 carece de regularidad en la porosidad interior. Lo mismo ocurre en la orilla de ésta membrana mostrada en la micrografía 30. La regularidad de la porosidad interna de la membrana es dependiente de la cantidad de EVA agregada. En cambio la cantidad de poros presentes en la superficie depende de la cantidad de ELVANOL presente en la concentración inicial de la membrana, como se observa en la tabla 16 que contiene la densidad superficial de poros para estas membranas. Además las membranas con alto contenido de ELVANOL presentan la mayor cantidad de polímero extraído en las gráficas de las figuras 16 y 17, en las condiciones y concentraciones obtenidas con contenido en peso de PP del 40.00%, lo cual contrasta con lo obtenido en las tablas 9 y 10 en donde las membranas extruídas contienen 50.00% y 60.00% en peso de PP.



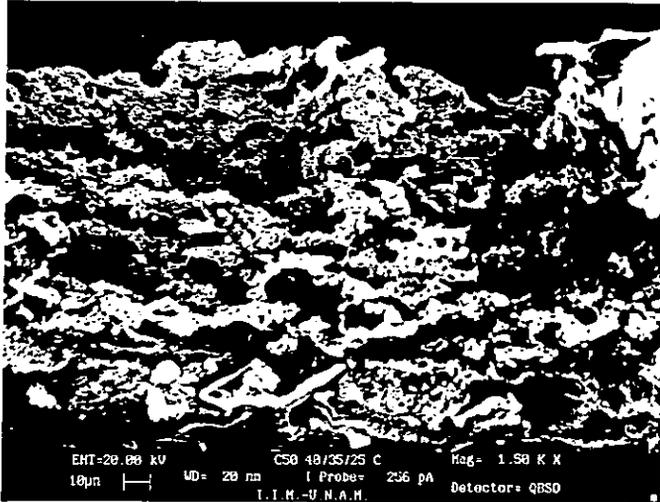
Micrografía 25.-Centro de la membrana. Conc. 40/40/20.
Deformación extensional = 1.16mm/mm



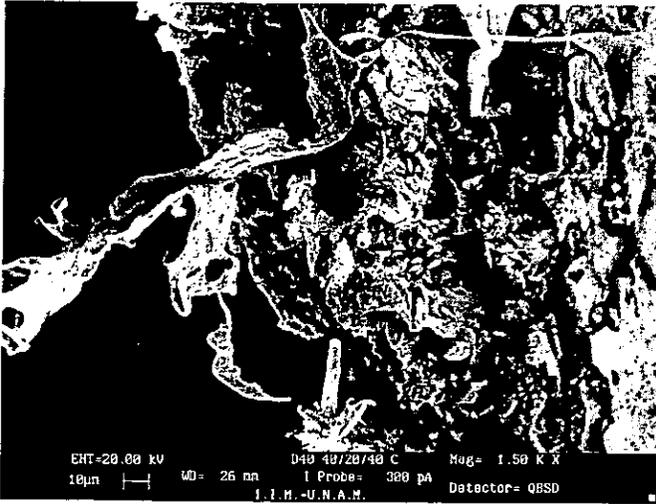
Micrografía 26. Orilla de la membrana. Conc. 40/40/20.
Deformación extensional = 1.16mm/mm



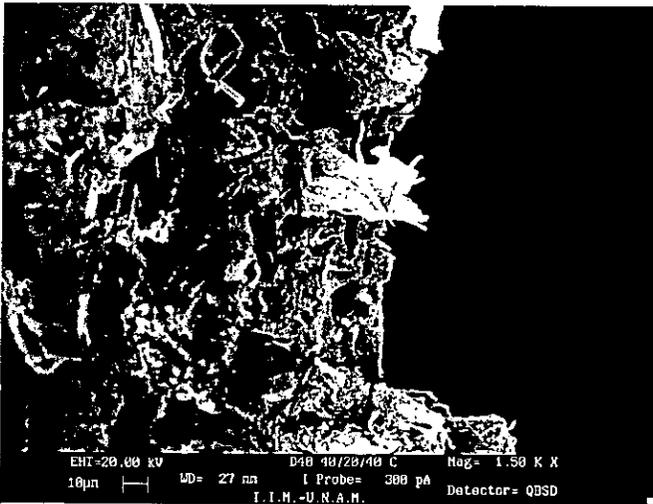
Micrografía 27. Centro de la membrana. Conc. 40/35/25.
Deformación extensional = 1.77mm/mm



Micrografía 28. Orilla de la membrana. Conc. 40/35/25.
Deformación extensional = 1.77mm/mm



Micrografía 29. Centro de la membrana. Conc. 40/20/40.
Deformación extensional = 1.16mm/mm



Micrografía 30. Orilla de la membrana. Conc. 40/20/40.
Deformación extensional = 1.16mm/mm

CAPÍTULO 6

Conclusiones.

- La morfología en la parte externa de las membranas se puede modificar con la cantidad de ELVANOL y el flujo elongacional a la mezcla en estado fundido. Una excesiva deformación extensional dispersa los poros superficiales y disminuye su densidad por unidad de área.
- El tamaño de la porosidad en la superficie puede aumentar al desbastar la superficie de la membrana con baño de arena. Los procesos estudiados permiten obtener membranas porosas y membranas asimétricas.
- La regularidad en la morfología interna de la membrana es mayor al incrementar el contenido de EVA en la mezcla inicial de polímeros.
- En las membranas con contenido de PP de 50% o mayor, la extracción de los polímeros solubles es más eficiente para la fase de EVA dada la menor tensión interfacial del tolueno, y debido a esto hay mayor facilidad para penetrar en las cavidades de la membrana.
- El mejor método de extracción de los polímeros EVA y ELVANOL es por medio de extracciones sucesivas con agua y tolueno aunque la extracción con emulsión da buen rendimiento en una sola etapa.
- La porosidad por unidad de área depende de la cantidad de ELVANOL en la mezcla, la temperatura de extrusión y la deformación extensional.
- De acuerdo al tamaño de los microdominios que se obtuvieron en la superficie de las diferentes membranas con estirado éstas membranas pueden ser usadas en procesos de microfiltración.

CAPÍTULO 7

Bibliografía.

1. Ramos de Valle Luis Francisco. Extrusión de plásticos. Ed. Limusa. México, 1993.
2. Kesting, Robert E. Synthetic Polymeric Membranes. McGraw-Hill. New York, 1971.
3. Seymour, Raimond B. Introducción a la química de los polímeros. Ed. Reverté. Barcelona, 1995.
4. Arraz F. Revista de los plásticos modernos. Núm. 340, pág. 101, Octubre 1984.
5. Elvers, Barbara; Stephen, Hawkins; Gail, Schulz. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ed. Jhon Wiley & Sons Inc. USA, 1990. Vol. A-16.
6. Camacho Camacho, Gilberto. Proceso de separación (cloruro de vinilo-agua), uso de las membranas semipermeables para el tratamiento de efluentes de desecho en la fabricación de poli(cloruro de vinilo). Facultad de Química. UNAM, Tesis profesional, 1994.
7. A.Fick, Ann. Physik. Chem., Núm. 94, pág. 59, 1855.
8. Sigdell, J.E. Artif. Organs. Vol, 10, No. 156, 1986.
9. Salamone, Josep C. Polymeric Materials Encyclopedia. CRC Press Inc. New York. Vol. 7 1996.
10. Koops, G.H., Nolten, J.A.M., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A. Journal of Membrane Science. Vol. 81, 57(1993).

11. Kirk-Orthmer, Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd. Edition. Ed. John Wiley & Sons. New York Vol.15. 1981.
12. Paz Reyes, Armida de. Preparación de Membranas Poliméricas para ultrafiltración. Facultad de Química, UNAM. Tesis profesional 1995.
13. Shojaie, S., Greenberg, A., Krantz, W. Journal of Membrane Science. Vol. 79, 115(1993).
14. Lonsdale, H. K. The Growth of Membrane Technology. Journal of Membrane Science. Vol. 10, 1982.
15. Liang L., Ruckenstein E. Journal of Membrane Science. Vol. 114, 227 (1996).
16. Stern, S.A., Meares, P. Membrane separation processes, Ed. Elsevier Amsterdam, 1976.
17. Aguilar-Vega M., Paul, D.R. Journal of Polymer Science. Vol. 31, 1577 (1993).
18. Aguilar-Vega M., Paul, D.R. Journal of Polymer Science. Vol. 48, 107 (1993).
19. Aguilar-Vega M., Paul, D.R. Journal of Polymer Science. Vol. 31, 991 (1993).
20. Yamaguchi, Masahiko ; Fukunaga, Toshifumi (tube industries, LTD), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,224,011) (Cl .BO1 019/00),07 Sep 1989, Appl 88/47,710 Mar 1988 ; 6pp Chemical Abstracts Vol. 112 #219 358 1990.
21. Anazawa, Takanori ; Knabe, Toshio ; Takataka Masayoshi, (Dianippon Ink and Chemicals Inc.) Jpn. Kotai Tokkyo Koho Jpn 03,118,802 (91,118,802) (Cl.Bo1019/00)21 May 1991 Appl 89/257,314 02 Oct 1989 ; 8pp.

22. Tozaka, Osami ; Sasaki, Takeshi(Nitto Denko Corp.) Jpn Kokai ; Tokkyo Koho JP 03,169,304 (91, 169,304) (Cl.Bo1 D19/00), 23 Jul 1991, Appl 89/308,065, 28 Nov 1989 ; 4pp.
23. Nitami, Takeshi Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 03 47,520 (91 47,520) (Cl.B01D63/04) 28 Feb 1991, Jp appl 89/48,560 02 Mar 1989 ; 5pp.
24. Glassford, Craig L. (dow Chemical Co.) Eur. Pat. Appl. EP 374,873 (Cl. BO1 053/22), 27 Jun 1990, US Appl. 287,249,20 Dec 1988 ; 13pp. Chemical Abstracts Vol. 113 #174 573f.
25. Zhu, C.L., Yuang, C.W., Fried, J.R., Greenberg, D.B. Pervaporation Membranes – A novel separation Technique for Trace Organics. Enviromental Progress. University of Cincinnati, Ohio. Vol 2, No. 2.
26. Kulkarni, S.S., Funk, E.W., Norman N. Li. Hydrocarbon Separations with Polymeric Membranes, Recent Advances in Separation Techniques. Massachusetts Institute Technology. Vol. 82, No. 250.
27. Cabasso, I. Encyclopedia of polymer science and engineering. Wiley Interscience. New York, USA. 1987.
28. Utracki L.A. Polymer engineering and science. Vol.35, No.1 (1995).
29. Kesting, R.E. y Fritzsche, A. K. Polymeric Gas Separation Membranes. John Wiley and Sons. New York. 1993.
30. Nago, S., Nakamura, S., Mizutani, Y. J of Appl. Polym. Sci. Vol. 45, 1527 (1992).

31. Nago, S., Mizutani, Y. *J of Appl. Polym. Sci.* Vol. 68, 1543 (1998).
32. Yang, M.-C. and Chou, M.-T. *J. of Membrane Sci.* Vol 116, 279 (1996).
33. Nakamae, K., Miyata, T., and Matsumoto, T., *J. of Membrane Sci.* Vol. 25, 163 (1992).
34. Islam, M.A., Stoicheva R.N. and Dimov A. *J. of Membrane Science.* Vol. 118, 9 (1996).
35. Holsti-Miettinen R.M., Perttilä, K.P., Seppälä, J. V. and Heino, M. T. *J of Appl. Polym. Sci.* Vol. 58, 1551 (1995).
36. Kamal, M. R., Tan V. *Polymer Engineering and Science.* Vol.19, 558 (1979).
37. Tanner, Roger I. *Engineering Rheology.* Clarendon Press. New York. 1988.
38. Dealy, John M. and Wissbrun Kurt F. *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing.* Van Nostrand Reinhold. New York 1990.
39. Munir, Cheryan. *Ultrafiltration Handbook.* Technomic Publishing Co. Pennsylvania. 1986.
40. Perry, John H. *Manual de Ingeniero Químico,* Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americano. México, 1980.
41. Lai, J., Lin, F., Wu, T., Wang D. *Journal of Membrane Science.* Vol. 155, 31(1999).