

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso Académico 2010/2011
Trabajo de Fin de Carrera

Caracterización de Membranas Híbridas
de Nanofiltración

Autor: IVÁN ALEJANDRO PRÍNCIPE
Directores: JESÚS M. ARSUAGA FERRERAS
ARCADIO SOTTO DÍAZ

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1 Membranas. Clasificación	3
2.2 Tecnología de membranas aplicada al tratamiento de aguas.....	5
2.3 Síntesis de membranas poliméricas	10
2.4 Fenómeno de ensuciamiento de las membranas.....	12
2.5 Incorporación de nanoparticulas a la estructura de las membranas. Membranas compuestas.	16
3. OBJETIVOS.....	20
4. METODOLOGÍA.....	21
4.1 Reactivos	21
4.2 Síntesis de las membranas	26
4.3 Procedimiento experimental.....	28
4.4 Técnicas analíticas	32
5. RESULTADOS	38
5.1 Caracterización de partículas de TiO_2	38
5.2 Caracterización superficial de las membranas.....	41
5.3 Determinación de la porosidad y resistencia mecánica	48
5.4 Resistencia térmica	49
5.5 Caracterización funcional de las membranas	50
5.6 Estudio del ensuciamiento	58
6. CONCLUSIONES.....	62
7. BIBLIOGRAFÍA	64

RESUMEN

1. RESUMEN

En este trabajo de investigación se han sintetizado membranas híbridas o compuestas de nanofiltración y se han estudiado tanto sus propiedades superficiales y estructurales como su comportamiento y rendimiento en filtración y ensuciamiento. La estructura de las membranas es asimétrica (bicapa). Sobre una primera capa de poliéster comercial se ha depositado una segunda capa de material híbrido cuyo compuesto principal es el polímero denominado polietersulfona (PES) al cual se han añadido nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2).

La capa de polietersulfona fue preparada por el método de inversión de fases. Como disolventes primarios del polímero comercial en bruto se utilizaron *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) y dimetilformamida (DMF) con una cierta cantidad adicional de etanol (EtOH) como co-disolvente. Una importante aportación de este trabajo ha sido precisamente el estudio del efecto de la concentración inicial de polímero en la disolución en relación con las propiedades de la capa de PES depositada, así como la influencia en las mismas del uso del etanol como co-disolvente.

Pero la principal novedad de este trabajo es la incorporación en la estructura de la capa PES de la membrana de nanopartículas de TiO_2 en la región de muy baja concentración. La mayoría de las publicaciones acerca de este material dopante se refieren al rango de altas concentraciones. Por el contrario, en este estudio se trabajó en un rango inusualmente bajo de concentraciones: de 0,035 – 0,375 % en peso.

Una parte importante del presente trabajo es la caracterización de las nanopartículas de TiO_2 utilizadas para lo cual se llevaron a cabo los siguientes estudios: difracción de rayos X, distribución de tamaño de partícula, determinación de potencial zeta y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se llegó a la conclusión de que las partículas son microcristalinas con las formas rutilo y anatasa y un tamaño de partícula aproximado de 20 a 50 nm. Una vez dispersadas las partículas en la disolución polimérica su tamaño aumenta por aglomeración en un orden de magnitud. La capa de polietersulfona se modificó mediante la dispersión previa de nanopartículas de TiO_2 en el disolvente antes de la adición del polímero en bruto.

Tras la deposición de la lámina de PES se ha investigado el efecto de la presencia de las nanopartículas de TiO_2 en relación con la estructura y propiedades de la membrana y con sus capacidades permeantes. En cuanto a la caracterización de la membrana, se ha observado mediante el estudio del ángulo de contacto, θ , que la presencia de las partículas de óxido de titanio le proporciona un carácter más hidrófilo (reducción de 75° a 55° en θ). Además, los estudios SEM han mostrado que la estructura interna se modifica notablemente en las membranas dopadas, ya que aumentan la porosidad y el tamaño de los poros. Este efecto se

1. RESUMEN

explica por el obstáculo que representan las partículas de TiO_2 durante el proceso de inversión de fases que origina poros mayores y más profundos.

La caracterización funcional de las membranas se ha centrado en el estudio de las siguientes variables: permeabilidad al agua pura, flujo de agua (pura y en disoluciones) y rechazo de solutos (polietilenglicoles y colorantes típicos). En general, tanto la permeabilidad como el flujo de agua aumentan con la adición de nanopartículas con un valor óptimo en torno al 0,085 % en peso. En cuanto al rechazo de soluto, la presencia de nanopartículas tiene poca influencia en solutos hidrofóbicos (colorantes) y se observa una ligera reducción para solutos hidrofílicos (polietilenglicoles).

Por último, se ha estudiado el ensuciamiento de las membranas para lo cual se han utilizado ácidos húmicos como sustancias orgánicas modelo. En general, la resistencia al ensuciamiento, determinada por la evolución temporal del flujo de permeado aumentó considerablemente en las membranas dopadas.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Membranas. Clasificación

Las membranas son una barrera física semipermeable que permiten la separación de dos fases, controlando o restringiendo selectivamente el paso de las moléculas a través de ella [1 - 3]. Esto es lo que permite su uso en la descontaminación de corrientes acuosas, obteniéndose un efluente depurado.

El índice de paso depende de parámetros operacionales como la presión, y la temperatura, así como de la concentración de los solutos en ambos lados, determinando de esta manera la permeabilidad de la membrana para cada soluto. La permeabilidad de la membrana puede depender, además, de las propiedades físico-químicas del soluto tales como su tamaño, hidrofiliicidad, momento bipolar, etc.

En atención a lo mencionado anteriormente, una operación con membrana supone la separación de una corriente de alimento en dos fracciones: una de concentrado y otra de permeado (Figura 1). En la corriente de permeado se agrupan todos los compuestos que han atravesado la membrana mientras que en la corriente de concentrado se concentrarán los compuestos que son rechazados por la misma.

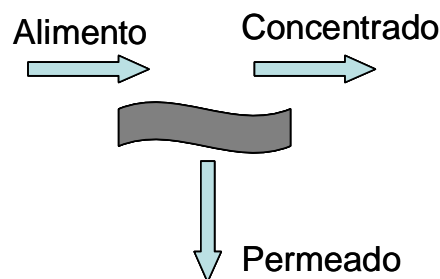


Figura 1: Diagrama de flujo a través de la membrana.

Las operaciones con membranas pueden utilizarse tanto para concentrar como para purificar una corriente [4]. Los procesos de membrana que se aplican con mayor frecuencia al tratamiento del agua potable y de las aguas residuales son:

- ✓ Microfiltración (MF)
- ✓ Ultrafiltración (UF)
- ✓ Nanofiltración (NF)
- ✓ Ósmosis Inversa (OI)
- ✓ Electrodialisis (ED)
- ✓ Pervaporación (PV)

2. INTRODUCCIÓN

Para que tenga lugar la separación es necesario la presencia o existencia de una fuerza impulsora sobre la corriente de alimentación, tales como una diferencia de presión, de temperatura, de concentración, o de potencial eléctrico.

Las membranas pueden estar compuestas o fabricadas en base a materiales poliméricos, cerámicos o metálicos. La estructura de la membrana es un aspecto fundamental a tener en cuenta, ya que determinará su funcionamiento. Se puede diferenciar entre la estructura a nivel macroscópica y microscópica. En relación a la estructura macroscópica se tienen en cuenta factores como el espesor, la porosidad o la simetría de la membrana, mientras que a nivel microscópico lo relevante es la composición química o la presencia de cargas eléctricas [1]. Atendiendo a su estructura física se pueden clasificar en:

Membranas microporosas: Estructuras porosas con una estrecha distribución de tamaño de poros. Las membranas que se encuadran en este grupo tienen una de distribución de diámetros de poro de 0.001mm – 10mm.

Los procesos de depuración de aguas que utilizan estas membranas, Microfiltración y Ultrafiltración, se basan en impedir, por exclusión, el paso a través de la membrana de aquellos contaminantes de tamaño superior que el mayor diámetro de poro de la membrana, siendo parcialmente rechazadas aquellas sustancias cuyo tamaño está comprendido entre el mayor y el menor de los diámetros del poro. En este tipo de membranas la fuerza impulsora responsable del flujo de permeado, a través de la misma, es una diferencia de presión.

Membranas densas: Estructuras sin poros donde el paso de las sustancias a través de la membrana sigue un modelo de solución-difusión, en el cual los componentes de la solución se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella. La diferente solubilidad y difusividad de los componentes de la solución en la membrana permiten la separación de sustancia del tamaño de moléculas e iones. Debido a las fuertes presiones a las que tienen lugar estos procesos, las membranas son de tipo anisótropo. La Ósmosis Inversa y la Nanofiltración son procesos que utilizan este tipo de membrana.

Membranas cargadas eléctricamente: Pueden ser porosas o densas, con restos aniónicos o catiónicos fijos en la estructura de la membrana. La separación es consecuencia de la carga de la membrana, siendo excluidos aquellos componentes cuya carga sea la misma que la de la membrana. La separación también depende de la carga y concentración de los iones de la solución: los iones monovalentes son excluidos menos eficazmente que los divalentes, así mismo, el proceso de separación es menos efectivo en soluciones de elevada fuerza iónica. Estas membranas se utilizan en los procesos de Electrodialisis.

Membranas anisótropas: Las membranas anisótropas son estructuras laminares o tubulares donde el tamaño de poro, la porosidad o la composición de la membrana cambia a lo largo de su

2. INTRODUCCIÓN

espesor. Están constituidas por una delgada película (densa o con poros muy finos) soportada en otra más gruesa y porosa, de tal forma que la primera es la responsable del proceso de separación y la segunda aporta al sistema la suficiente resistencia mecánica para soportar las condiciones de trabajo. La película responsable del proceso de separación y la que aporta la resistencia mecánica pueden estar fabricadas con el mismo material (membranas de Loeb-Sourirajan) o con materiales diferentes (membranas de tipo de compuestos).

Debido a que la velocidad de paso de las sustancias a través de la membrana es inversamente proporcional a su espesor, las membranas deberán ser tan delgadas como sea posible. Mediante la fabricación de membranas anisótropas (asimétricas) es posible conseguir espesores de membranas inferiores a 200 μm , que son los espesores de las membranas convencionales (isótropas o simétricas). La mejora en los procesos de separación debido a este tipo de membranas, ha hecho que sean las de elección en los procesos a escala industrial.

2.2 Tecnología de membranas aplicada al tratamiento de aguas

Dentro de las tecnologías de separación, el desarrollo de los procesos de membranas ha sido de vital importancia en los últimos decenios [5, 6]. Una de las mayores ventajas que aporta la tecnología de membrana es el hecho de que trabaja sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de la energía, y diseño sencillo. La tecnología de la membrana es un término genérico para una serie de procesos de separación diferentes y muy característicos. Estos procesos son del mismo tipo porque en todos ellos se utiliza una membrana. Las membranas se utilizan cada vez más a menudo para la obtención de agua tratada procedente de aguas subterráneas, superficiales o residuales. Actualmente, las membranas son competitivas en relación a las técnicas convencionales.

El principio es el siguiente: la membrana actúa como un filtro específico que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias. La fuerza impulsora de este fenómeno pueden ser de distinta índole, por ejemplo: aplicación de alta presión, el mantenimiento de un gradiente de concentración en ambos lados de la membrana y la introducción de un potencial eléctrico.

La filtración de membrana se puede utilizar como una alternativa a la floculación, las técnicas de purificación de sedimentos, la adsorción (filtros de arena y filtros de carbón activado, intercambiadores iónicos), extracción y destilación.

Hay dos factores que determinan la efectividad de un proceso de filtración de membrana: selectividad y productividad. La selectividad se expresa mediante un parámetro llamado factor de retención o de separación (expresado en medida porcentual). La productividad se expresa

2. INTRODUCCIÓN

mediante el flujo (expresado en $L/m^2 h$). La selectividad y la productividad dependen de las propiedades físico-químicas de la membrana.

La filtración de membrana se puede dividir en Micro y Ultrafiltración por una parte y en Nanofiltración y Ósmosis Inversa por la otra. Cuando la filtración de membrana se utiliza para retirar partículas más grandes, se aplican la Microfiltración y la Ultrafiltración. Debido al carácter abierto de las membranas su productividad es alta mientras que las diferencias de presión son bajas.

Cuando se necesita desalinizar el agua, se aplican la Nanofiltración y la Ósmosis Inversa. La Nanofiltración y las membranas de ósmosis inversa no actúan según el principio de porosidad; la separación ocurre por difusión a través de la membrana. La presión requerida para realizar la Nanofiltración y la Ósmosis Inversa es mucho más alta que la requerida para la Micro y Ultrafiltración, mientras que la productividad es mucho más baja.

Importancia de las membranas en el desarrollo de las tecnologías limpias

Las membranas ofrecen una selectividad prácticamente ilimitada en los procesos de separación, que es esencial para las tecnologías limpias. Además, todavía están inmersos en un rápido desarrollo en la creación de nuevas perspectivas de sus aplicaciones en tecnologías limpias. Los logros recientes en la química de polímeros, ciencia de los materiales, la nano-tecnología y la ingeniería de procesos han facilitado las nuevas aplicaciones para los procesos de membrana. En especial la separación de las grandes corrientes de las mezclas diluidas, heterogénea y homogénea, a través de la membrana y los procesos basados en membranas híbridas parecen ser muy eficaces y rentables [7].

La conservación y uso racional de las materias primas es posible gracias a la recuperación, reutilización y reciclado de sustratos que no ha reaccionado, el agua, y los medios de producción tales como catalizadores, solventes, surfactantes, adsorbentes, agentes refrigerantes, etc. Los procesos de membrana abren nuevas fuentes de materias primas sin explotar. Por ejemplo, iones de metal diluido pueden ser adquiridos a partir de residuos, aguas de minería, lixiviados, aguas marinas, etc.; compuestos orgánicos diluidos pueden concentrarse mediante la “pervaporación” (vaporización a través de una membrana porosa) o destilación con membrana, con sus ventajas adicionales, y utilizar un calor residual. La biosorción permite procesos de descontaminación del agua con la utilización de materiales de desecho.

Las membranas pueden desempeñar un papel importante en la optimización del proceso de producción y en el uso racional de la energía de muchas maneras. Por ejemplo, la sustitución de métodos tradicionales con alternativas utilizando membranas que consumen menos energía

2. INTRODUCCIÓN

(destilación por “pervaporación” o destilación de membrana) o la combinación con el proceso de unidad convencional que se reciben el nombre de procesos híbridos.

Las membranas brindan innovadoras perspectivas en cuanto a fuentes de energía tales como, pilas de combustible (membranas catalizadores y membranas selectivas de iones), los nuevos combustibles (como el bio-combustibles, bio-diesel) basados en reactores de membrana para trans-estratificación de ácidos grasos con alcoholes. Incluso los procesos de Pervaporación (PV) y Permeado con Vapor (VP) permiten la deshidratación de alcoholes como sustitutos de la gasolina. Las membranas pueden contribuir en un gran ahorro de energía gracias a nuevas soluciones de trabajo, la presión y los sistemas de recuperación de energía.

El uso racional del agua durante los procesos industriales puede lograrse a través de la eliminación de todo tipo de contaminantes, por ejemplo, sólidos en suspensión (MF), coloidales (UF), los componentes solubles (ED, NF y OI), compuestos orgánicos volátiles (PV), los iones (ED, NF, OI,) los componentes orgánicos (PV).

La escasez de agua en la tierra se puede paliar gracias a la desalinización de aguas salobres, aguas marinas y aguas mineras por medio de Ósmosis Inversa a gran escala. En los usos energéticos se utilizan sistemas de reciclaje de agua basado en la Microfiltración, Nanofiltración y Electrodiálisis. Los mismos procesos se utilizan a pequeña escala en una variedad de sectores industriales.

La eliminación o reciclado de inevitables flujos de residuos se puede lograr gracias a la variedad de separaciones que ofrecen los procesos con membrana, lo que permite fraccionar las aguas residuales en valiosos materiales puros que pueden ser posteriormente reutilizados como recursos o productos de valor. El agua recuperada por tal separación se puede reciclar a los procesos de producción. Los procesos de membranas permiten reducir el consumo de productos químicos durante la regeneración de las resinas de intercambio iónico, durante el ablandamiento del agua en las centrales eléctricas que son los principales consumidores del agua, sino también los principales contaminadores. Las membranas permiten evitar la sobredosis de fertilizantes y todo tipo de productos químicos utilizados en la agricultura, como herbicidas, plaguicidas por medio de liberación controlada. Los insecticidas se sustituyen por las feromonas que también se entregan precisamente a través de las membranas.

Las plantas móviles de membrana se utilizan para prevenir la contaminación y los principales sitios de restauración después del cese de actividades y para purificar el agua después de inundaciones. Las zonas contaminadas por la actividad industrial, especialmente por metales pesados e hidrocarburos se recuperan por medio de las aguas subterráneas y lixiviados de vertederos de purificación con los procesos de membrana. Aparte de las cuestiones ambientales, las membranas juegan un papel importante en la protección de la salud directa de muchas

2. INTRODUCCIÓN

maneras, por ejemplo, la producción de compuestos farmacéuticos puros, la separación de enantiómeros, la descontaminación del agua y la limpieza del aire.

Las membranas de ósmosis inversa (OI), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y microfiltración (MF) ofrecen muchas ventajas contra tratamientos de agua convencionales con tecnología de primer nivel: lo que se considera "Tratamiento Limpio" por reducir el uso de químicos en la operación, esto reduce importantes costos de operación y disposición, además de la necesidad de sistemas automatizados para mediciones más controladas y confiables, espacios reducidos, flujos y calidades constantes. Existen para todo tipo de aplicaciones: agua residual, para aguas de proceso, para la obtención de aguas pura, ultrapura, potable, sanitaria, biológica, municipal y para todos los flujos [8].

Aunque las técnicas convencionales mecánicas dominan las separaciones líquido-sólido, la filtración por membranas esta ganando aceptación en un gran número de aplicaciones. La tecnología ha sido aplicada en campos desde biotecnología y electrónica hasta en procesos de comida y papel.

Las membranas son capas de hojas muy delgadas microporosas sujetas a una estructura de soporte más gruesas y porosa, generalmente hecha de polipropileno, poliéster o hasta de politetrafluoretileno. A diferencia del papel o la tela, el material de las membranas varía desde acetato de celulosa o cerámicos y otros polímeros como polisulfonatos, polivinildieno que funcionan como filtros asimétricos. En general, la resistencia al flujo y la caída de presión depende del lado de la membrana que de al flujo de proceso.

En la filtración por membrana, las capas, superiores son las que tienen contacto directo con el agua o fluido a tratar, y la estructura de soporte tiene poros que generalmente se hacen más grandes al irse alejando de la superficie. Al aplicar diferencias de presión moderadas se provoca que la membrana actúe como una malla. El tamaño físico de las moléculas de soluto o partículas determina si se permean o se quedan en el lado de la superficie como concentrado.

Dependiendo de la composición de la membrana y el tamaño de poro de su capa delgada, los procesos pueden diseñarse para separar moléculas o partículas de tamaños cada vez más pequeños, a un punto donde en esencia todos los sólidos disueltos y suspendidos sean rechazados.

Otro modo de entender cómo funciona una separación por membranas es relacionar los rangos de separación con el tipo de material retenido. Por ejemplo la filtración convencional captura partículas suspendidas solo mayores de 1-10 micras. La microfiltración por membrana rechaza partículas 10 veces debajo de un micrómetro. La ultrafiltración rechaza macromoléculas como las proteínas; la nanofiltración rechaza sales divalentes, azúcares y ácidos disociados; la ósmosis inversa rechaza sales monovalentes y ácidos no disociados.

2. INTRODUCCIÓN

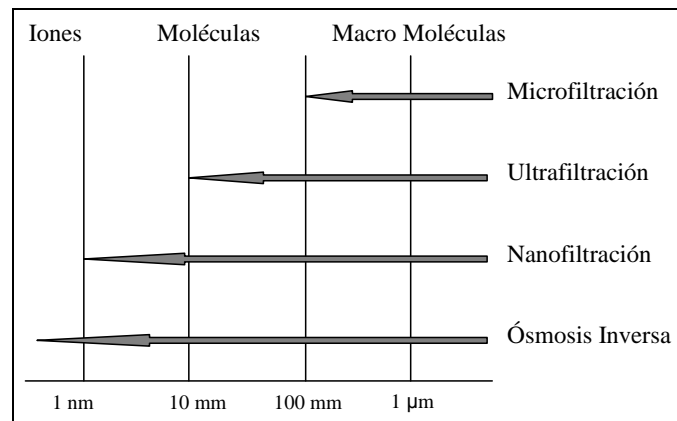


Figura 2: Esquema de procesos de separación.

La producción de vinos es un claro ejemplo, a escala industrial, de la relación entre el desarrollo de los procesos de membrana y las tecnologías limpias. En la producción de vinos una de las principales operaciones es la filtración que normalmente se logra con filtros de tierra diatomácea; sin embargo el desperdicio y los costos son grandes. La filtración por membrana surge como una tecnología promisorio para mejorar los procesos de filtración y clarificación de los vinos con mejores resultados que los métodos tradicionales [9]. Los estudios realizados en el campo de la utilización de membranas para la clarificación de vinos se centran principalmente en dos áreas:

- ✓ Aplicación de filtración tangencial.
- ✓ Estudio del ensuciamiento de membranas durante la filtración.

El empleo de microfiltración tangencial (MFT) para la clarificación de vinos permite realizar un tratamiento suave del producto, una menor generación de residuos, y una mayor eficacia del proceso. A pesar de todas estas ventajas, el empleo de MFT en la clarificación de vinos no está ampliamente extendido; la preocupación de los productores por conseguir un vino de idénticas características al obtenido mediante filtros de tierras diatomáceas o con filtros de placas y la disminución del flujo de permeado causado por el ensuciamiento de las membranas, se encuentran entre los factores principales que están retardando su implementación. Además, el costo de la adquisición de los equipos es otra limitación para empresas con pequeños volúmenes de producción. El conocimiento de los mecanismos que ocasionan el ensuciamiento de las membranas ha experimentado un avance notable, y el desarrollo de técnicas de prevención y disminución de éste ha pasado de escala de laboratorio a la implementación industrial.

Entre las ventajas más significativas del uso de procesos de membranas se puede destacar las siguientes características [1]:

- ✓ Permiten la separación de contaminantes que se encuentran disueltos o dispersos en forma coloidal.

2. INTRODUCCIÓN

- ✓ Eliminan contaminantes que se encuentran a baja concentración.
- ✓ Las operaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente.
- ✓ Procesos sencillos y diseños compactos que ocupan poco espacio.
- ✓ Pueden combinarse con otros tratamientos.
- ✓ No eliminan realmente el contaminante, únicamente lo concentran en otra fase.
- ✓ Puede darse el caso de incompatibilidad entre el contaminante y la membrana.
- ✓ Problemas de ensuciamiento de la membrana: necesidad de otras sustancias para llevar a cabo la limpieza, ajustes del pH, ciclos de parada para limpieza del equipo.
- ✓ Deficiente escalado: Doble flujo – Doble de equipos (equipos modulares).
- ✓ Ruidos generados por los equipos para conseguir altas presiones.

2.3 Síntesis de membranas poliméricas

Técnica de inversión de fases

El método utilizado en la sintetización de las membranas fue el de inversión de fases o precipitación.

El proceso de inversión de fase es uno de los métodos más utilizado en la preparación de membranas poliméricas sintéticas de ósmosis inversa, ultra y nanofiltración. El proceso de inversión de fase es un método aplicable a los polímeros orgánicos, para fines tales como revestimientos y consolidantes, o para formar películas. Este método permite controlar la porosidad de la película protectora. La transición de fase o fenómenos de desmezcla en que se basa la inversión de fase se explican mediante un diagrama de fase (polímero-disolvente-no disolvente) [10].

Este método consiste en la utilización de un disolvente orgánico que disuelva el polímero y a su vez sea soluble en agua. El procedimiento consiste en disolver el polímero en el disolvente y depositarlo como una fina película (150 - 200 μm) sobre una superficie plana. Inmediatamente esto se sumerge en agua. El disolvente, al ser soluble, se disuelve en el agua y el polímero precipita sobre la superficie del soporte [11].

Membranas poliméricas

Desde el punto de vista estructural, las membranas asimétricas están compuestas de una consistente capa, es decir, una lamina densa (membrana) soportada en una matriz microporosa (soporte). La membrana y el soporte pueden consistir del mismo o diferentes materiales, por lo

2. INTRODUCCIÓN

tanto, se pueden clasificar como membranas asimétricas de una única capa (o lámina integral) o como membranas asimétricas compuestas, es decir, de múltiples capas [7].

La forma más común de preparación de membranas asimétricas es la técnica de inversión de fases, también se utilizan otros métodos tales como la laminación de capa fina, recubrimiento de solución polimerización interfacial o polimerización de plasma [12, 13].

Las membranas asimétricas de múltiples capas tienen al menos una adicional entre la capa selectiva (membrana) y la de la matriz microporosa (soporte) [14, 15]. La ventaja de las membranas compuestas es la facilidad de formar una capa selectiva libre de defectos en relación con membranas de lámina integral. Sin embargo, la desventaja es que el recubrimiento selectivo de compuestos pueden ser bastante grueso (0,1 - 1,0 micras) en comparación a la capa de la lamina selectiva de las membranas asimétricas (0,02 - 0,2 micras). Se ha observado que las membranas asimétricas, después de haber sido depositado polímeros altamente permeables, se recubrieron con un elastómero termoplástico.

En el presente proyecto las membranas a caracterizar son membranas poliméricas de Polietersulfona (PES). La Polietersulfona (PES) es resistente al calor, transparente, de color ámbar, no cristalino, es un plástico de ingeniería que tiene la estructura molecular siguiente:

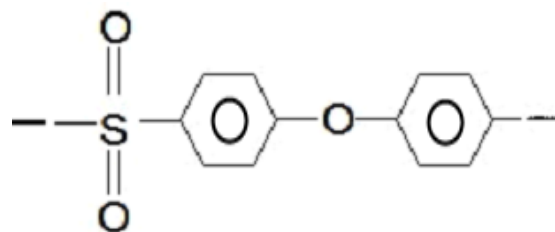


Figura 3: Estructura molecular del PES.

La PES es una resina resistente y similar a los plásticos de ingeniería convencionales, tales como policarbonato, a temperatura ambiente. La característica más singular de la PES es que tiene, en gran diferencia, mejores propiedades a alta temperatura que los plásticos de ingeniería convencionales

La polietersulfona es un tipo de plástico de ingeniería especial. Posee muchas buenas actuaciones como son las propiedades mecánicas, temperatura de deformación térmica, buena resistencia al calor del envejecimiento y la resistencia al medio ambiente así como el tratamiento fácil [11]. Se ha convertido en un material de separación por membranas importante, pero su hidrofobicidad controlada por la estructura del PES lleva a una membrana de flujo bajo y pobre en propiedades con respecto al ensuciamiento, que tiene un gran efecto sobre su aplicación y uso en la vida [16]. Es necesario modificar la superficie de la membrana del PES por métodos físicos o químicos, con el fin de mejorar su carácter hidrofílico.

2. INTRODUCCIÓN

Recientemente, los métodos de modificación en la estructura de la membrana involucran a la irradiación ultravioleta [17], la mezcla con materiales hidrofílicos [18], injerto de polimerización [19], el plasma del injerto [20], etc. Entre estos métodos, la mezcla con materiales inorgánicos, especialmente nanopartículas, ha atraído mucho interés debido a sus ventajas en las condiciones de operación [21]. Por otra parte, a través de la fusión, la membrana modificada puede combinar las propiedades básicas de los materiales orgánicos e inorgánicos, y ofrecer ventajas específicas para la preparación de membranas artificiales con actuaciones de separación excelente, buena resistencia térmica y química, y adaptabilidad a los ambientes adversos [14 - 17]. En la tabla 1 se enumeran algunos ejemplos de membranas poliméricas, sus características morfológicas y procesos en los que se las utiliza.

Tabla 1. Características de las membranas poliméricas.

Polímero	Morfología			Procesos de membrana
	Tipo Barrera	Sección Transversal	Espesor Barrera(μm)	
Poliacronitrilo	Mesoporosa	Anisotrópica	0,1	Ultrafiltración
Polieteramidas	Mesoporosa	Anisotrópica	0,1	Ultrafiltración
Polietersulfonas	Mesoporosa	Anisotrópica	0,1	Ultrafiltración, Nanofiltración
Polisulfonas	No porosas	Anisotrópica	0,1	Separación de Gases

2.4 Fenómeno de ensuciamiento de las membranas

El ensuciamiento o “fouling”, palabra en inglés, de la membrana es debido a la presencia en la alimentación de sustancias (sólidos en suspensión y materia disuelta) que pueden interactuar con ella, adsorbiéndose y/o precipitando en su superficie, o penetrando en su interior, en cuyo caso son adsorbidas en las paredes de los poros, reduciendo el diámetro de paso de estos [1]. Este hecho genera una disminución de la capacidad de filtración. La consecuencia del ensuciamiento es una disminución del flujo de permeado debido a una mayor resistencia de la membrana. En algunos casos debido al propósito de mantener el flujo de permeado en un cierto nivel se recurre a un aumento progresivo de la presión trans-membrana, lo que acelerará el proceso de ensuciamiento llegando a una situación irreversible de taponamiento de la membrana, lo que haría necesario su sustitución.

El ensuciamiento en la membrana depende del tiempo de operación, de manera que reduce sus prestaciones progresivamente. La forma de corregirlo dependerá de las características del ensuciamiento. Así, en el caso de ensuciamiento en la superficie, un cambio en la dirección del flujo, bien en intervalos de tiempo definidos o en forma de pulsos, puede ser suficiente para

2. INTRODUCCIÓN

eliminar el problema. En otras situaciones como ensuciamiento en el interior de la membrana o deposiciones persistentes en la superficie, será necesario un empleo de productos químicos de limpieza. Por otra parte, es preciso mencionar que en muchas ocasiones los mecanismos de limpieza causan daños en la estructura de la membrana y como consecuencia se debe proceder a su sustitución [2]. Por ello, la prevención y la disminución del ensuciamiento cobran gran importancia, ya que repercute directamente en la eficacia de los procesos de membrana y en los costes de operación.

La mejor forma de retrasar los problemas de ensuciamiento es preverlos identificando las causas que lo producen. A veces esto es posible con pequeñas modificaciones en las formas de operar, como optimizar la diferencia de presión de trabajo para retrasar el taponamiento de los poros, operando a presiones menores que las de flujo de permeado máximo pero suficientes para que la relación flujo de permeado-tiempo de utilización de la membrana sea ventajosa; determinar si los procesos de adsorción son pH dependientes, y si este es el caso, optimizar el pH de trabajo; determinar el tipo de pre-tratamiento que podrían hacerse en la membrana para mejorar su comportamiento al ensuciamiento, etc.

También es posible mejorar el comportamiento al ensuciamiento actuando sobre la configuración de las membranas [22, 23]. Se ha comprobado que las membranas del tipo fibras huecas, de pequeño diámetro, dispuestas con orientación vertical y baja densidad de empaquetamiento tienen un mejor comportamiento frente al ensuciamiento, y que en las membranas con mayor porosidad y mayor diámetro de poro se produce antes la reducción en el flujo de permeado.

Los aspectos comentados representan condicionantes serios en los procesos con membranas, principalmente por dos motivos: debido al acortamiento del periodo de vida de las mismas y las paradas necesarias para llevar a cabo la limpieza o sustitución de éstas se traduce en mayores costes de operación por la discontinuidad inevitable que supone en ciertos procesos.

Una primera disminución del flujo de permeado viene causada por el fenómeno de concentración-polarización (CP) [1]. La presencia de sustancias disueltas en el agua residual puede causar una acumulación de solutos en el lado del concentrado de la membrana. Por otra parte, los sólidos en suspensión son transportados hacia la superficie de la membrana formando una torta que reducirá la permeabilidad hidráulica y el flujo de permeado.

El ensuciamiento de la membrana se debe a interacciones no deseadas, generalmente del coloide, - por ejemplo, proteínas o gotas de aceite en el agua - con el material de la membrana [24]. Dependiendo del proceso, muchas sustancias son incrustantes potenciales y los mecanismos relacionados siguen siendo un campo importante de investigación. La consecuencia, es una reducción del rendimiento de la membrana, ya sea debido a la

2. INTRODUCCIÓN

construcción - por una capa de barrera adicional. Otras condiciones de proceso también influyen sobre el grado de suciedad. Sin embargo, el enfoque principal para minimizar el ensuciamiento de la membrana es la prevención de la adsorción no deseada o de los procesos de adhesión en la superficie de la misma, ya que esto evitará o, al menos, retrasará la acumulación posterior de los coloides. Además, la limpieza de la membrana será más fácil. Para las membranas donde las consecuencias de la suciedad se producen sólo en la interfase (OI, NF, UF, PV), una modificación del exterior (frontal) de la superficie será suficiente. Sin embargo, en procesos de Microfiltración y en parte también las membranas de ultrafiltración se modifican con frecuencia en toda la superficie. Por otra parte, debido a la suciedad, pueden ocurrir taponamientos dentro de la estructura de los poros.

El ensuciamiento puede ser de dos formas: reversible e irreversible. El ensuciamiento irreversible es producido por las partículas que penetran en la membrana y quedan retenidas en ella, produciendo una disminución del flujo que no es posible aumentar con lavados físicos de membrana, por lo tanto, de forma general, es parcialmente eliminado bajo regímenes de limpieza con agentes químicos. Mientras que el ensuciamiento reversible es formado por la deposición de partículas sobre la superficie de la membrana, pudiendo ser eliminado mediante protocolos de limpiezas físicos.

Factores que reducen la productividad de las membranas

El buen funcionamiento de una membrana se consigue cuando se mantiene el flujo de permeado (J_w) y el coeficiente de rechazo (R) dentro de las condiciones de diseño de la operación, es decir, sin grandes modificaciones en la diferencia de propiedad (presión, potencial eléctrico) que genera el flujo de permeado [1].

El coeficiente de rechazo (R_i), de un componente i que se desea excluir del permeado, es una forma de estimar el grado de separación conseguido por la membrana. Se define en relación de las concentraciones del componente i en el concentrado (C_i^c) y la concentración del componente i en el permeado (C_i^p).

$$R_i = \frac{C_i^c - C_i^p}{C_i^p} \quad [1]$$

El flujo de permeado (J_w) es el flujo de la solución que pasa la membrana, se expresa en:

$$J_w = \frac{V}{S \cdot t} \quad [2]$$

Donde: V es el volumen de permeado, S unidad de superficie y t la unidad de tiempo.

2. INTRODUCCIÓN

Concentración – Polarización

La polarización por concentración es la acumulación del soluto rechazado en la superficie de la membrana, ocasionando que la concentración del soluto en la superficie sea mayor que en el seno de la solución de alimentación [25]. Los problemas de este fenómeno son:

- ✓ Disminución del flujo de agua, J_w , debido al incremento de la presión osmótica.
- ✓ Aumento del flujo de soluto a través de la membrana reduciendo la eficiencia de la separación
- ✓ Bloqueo de los poros de la membrana debido a la precipitación del soluto en la superficie de la membrana.
- ✓ Obstrucción de la membrana.

La concentración – polarización (CP), es el término utilizado para describir la tendencia del soluto a acumularse en la membrana. A medida que el permeado atraviesa la membrana, los solutos que contenía se quedan en las proximidades de su superficie. Este soluto forma una capa de líquido estancado cuya velocidad tiende a cero, por lo que el único modo de transporte dentro de esta capa es la difusión, en este caso retrodifusión, ya que el soluto es arrastrado bajo las condiciones de flujo cruzado, dando lugar a una zona en la que la concentración de soluto es mayor. A esta zona se le llama capa límite (“boundary layer”).

La difusión browniana es directamente proporcional al flujo de filtración, mientras que el grosor de la capa límite que se forma en la superficie de la membrana depende del sistema hidrodinámico. Si se aplica flujo turbulento a las membranas esta capa disminuye.

La evolución de la concentración de soluto es función de la distancia a la superficie de la membrana. Esta solución se conoce con el nombre de polarización de la membrana y al aumento de la concentración que sufre la solución en contacto con la membrana se le llama concentración por polarización [1].

La polarización generalmente, se reduce al mínimo en el proceso de ultrafiltración, si se opera con velocidades altas de alimentación paralelas a la superficie de la membrana y utilizando diseños de canal poco profundo [26].

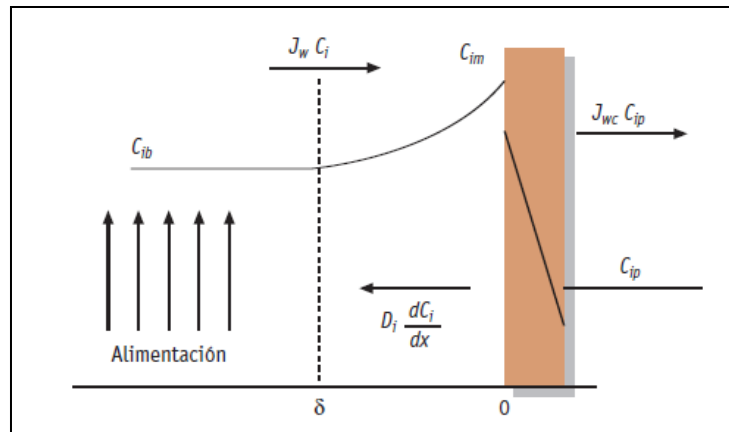


Figura 3: Esquema del fenómeno de concentración-polarización.

La figura 3 representa la situación en la que un componente i de la alimentación, que es rechazado por la membrana, se acumula en su superficie, creándose un gradiente de concentración localizado en una película de espesor δ , próximo a la membrana.

2.5 Incorporación de nanopartículas a la estructura de las membranas.

Membranas compuestas.

El dopaje se refiere al proceso mediante el cual, de forma intencionada, se introduce impurezas en un polímero muy puro (también conocido como intrínseca) con el fin de cambiar sus propiedades [7]. La concentración de la especie dopante determina la morfología general de la fibra, tales como la porosidad en el interior (fracción de porosidad), el espesor de la capa activa y el orden de magnitud de la porosidad en la superficie (fracción de la superficie ocupada por poros), por lo que establece la permeabilidad y el nivel de selectividad que es probable que se logre durante el recubrimiento [22, 27]. El dopaje altera significativamente las propiedades de transporte del polímero. Por lo tanto, la modificación controlada de la morfología de la membrana se puede lograr con el fin de cambiar las propiedades de separación de la membrana. El dopaje y el proceso reversible conocido como “dedoping” incluso podrían permitir el desarrollo de las membranas conmutable. La selectividad más alta se logró por el dopaje, “dedoping”, controlado del polímero. Se sostiene que el proceso de dopaje sirve para abrir la estructura del polímero permitiendo así que algunas moléculas puedan difundir con mayor rapidez. El proceso de “redoping”, supuestamente, bloquea las vías específicas que conducen a una alta selectividad. Esta técnica se limita a polímeros conjugados que pueden ser difíciles de formar en las estructuras asimétricas libres de defectos a través de técnicas de inversión de fase o el depósito a través de película fina sobre soportes porosos.

2. INTRODUCCIÓN

Membranas dopadas con nanopartículas de TiO₂

El dióxido de titanio ha sido objeto de numerosas investigaciones en los últimos años [11, 16, 21, 22, 27 - 32] por su efecto fotocatalítico que puede descomponer los productos químicos orgánicos y matar a las bacterias [33]. Por lo tanto, se ha aplicado a la superficie de la modificación de varias membranas.

Algunos investigadores (referidos anteriormente) han estudiado la influencia del óxido de titanio (TiO₂) como relleno inorgánico en las membranas de polímero. Ebert et al. [27] descubrió que las membranas de PVDF y poliamida (PAI) con TiO₂ como relleno inorgánico ha mejorado la resistencia a la temperatura y mayor calidad del permeado. Cao [28] estudio las membranas de PVDF compuestas con diferentes tamaños de partículas manométricas de TiO₂. Distintos investigadores descubrieron que las pequeñas nanopartículas podrían mejorar las propiedades contra el ensuciamiento de la membrana.

Otro dato a tener en cuenta, es el hecho de que en los artículos publicados sobre nanopartículas de dióxido de titanio la concentración utilizada es siempre superior al 0,5 % en peso [11, 21, 27, 32]. En este proyecto se propone trabajar con nanopartículas de óxido de titanio (TiO₂) a bajas concentraciones (0,035 – 0,375 % en peso). Se corrobora que se logra una mayor permeabilidad al agua que con las membranas no dopadas, y además disminuye el ensuciamiento.

El proceso de “dopaje de membrana” consiste en añadir el polvo de TiO₂ en el disolvente orgánico y someterlo a agitación. Luego se añade el polímero (PES) y mediante el proceso de inversión de fases se sintetiza la membrana con nanopartículas de óxido de titanio en su estructura.

No está demostrado qué tipo de “unión” retiene las nanopartículas del óxido en la estructura de la membranas. Algunos autores defienden teóricas de enlace químico entre el óxido y el polímero, y otros autores sostienen la retención física de las nanopartículas en el interior del polímero.

Además, hasta el momento la mayor parte de los estudios se centra en la ultrafiltración. Proceso para el cual las concentraciones de PES en la síntesis de la membrana son elevadas (ultrafiltración). En este proyecto se propone trabajar a mayores concentraciones de PES y su aplicación a nanofiltración.

En este proyecto se estudiará el comportamiento de la membrana dopadas con distintas concentraciones del óxido de titanio. Se comparará la permeabilidad y la disminución del ensuciamiento.

2. INTRODUCCIÓN

En el proceso de síntesis de la membrana, con el disolvente N-Metil-2-Pirrolidona (NMP), dopadas con óxido de titanio y no dopadas, es interesante el efecto en la porosidad de la membrana.

En el proceso de inversión de fases, el disolvente NMP es soluble en el agua. En el momento que se sumerge la membrana en el agua se genera un flujo de disolvente ascendente (soluble en fase acuosa) y la precipitación del polímero (fase orgánica). En este punto se genera un cruce de corrientes entre la fase acuosa (ascendente) y fase orgánica (descendente) que determinará la porosidad de la membrana.

Otro aspecto a considerar en el proceso de “dopaje” es la concentración del óxido en la membrana ya sintetizada. Es conocida la concentración de óxido que se tiene en la disolución con el disolvente orgánico, pero no se puede determinar la concentración del óxido de titanio que estará presente en la membrana sintetizada antes de la síntesis de la misma.

Esto se debe a que en el proceso de inversión de fases, cuando se produce la precipitación de la membrana, no todo el óxido de titanio presente en la disolución precipita con el polímero. Parte de este óxido será arrastrado por el disolvente pasando a formar parte de la fase acuosa, y a su vez, al eliminar el disolvente orgánico, la concentración del óxido en la membrana al precipitar será mucho mayor que la original en la disolución.

Entre las diferentes nanopartículas, el óxido de titanio había recibido más atención debido a su estabilidad, disponibilidad, y a la expectativa para usos tales como la pintura, la catálisis y fotocatalisis, baterías, cosméticos, etc [30].

En este proyecto, la membrana PES pura y membrana compuesta PES/TiO₂ caracterizadas fueron preparadas por los métodos de inversión de fase. La morfología y la hidrofilia de la membrana se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y medición del ángulo de contacto, respectivamente. La difracción de rayos X y análisis termogravimétrico (TGA) fueron empleados para analizar las propiedades de la membrana.

La hidrofiliidad se puede caracterizar con la medida del ángulo de contacto. Esta propiedad de la membrana mejora por la adición de TiO₂. Ésta es debida a la presencia de nanopartículas de TiO₂ que contienen una gran cantidad de grupos hidroxilo y grupos amino, responsables del aumento de hidrofiliidad.

La influencia del contenido del óxido de titanio en la permeabilidad se investigó a través de experimentos con flujos de agua pura. Los resultados muestran que la permeabilidad de la membrana mejora con el aumento de la concentración de TiO₂ [11, 32].

Modificación de las nanopartículas de TiO₂

Algunos autores defienden que la inclusión de las nanopartículas de óxido de titanio en la membrana de alguna manera bloquea el poro reduciendo la permeabilidad: “*Mayor concentración de TiO₂ lleva a una disminución de la permeabilidad debido a la obstrucción de los poros causada por exceso de TiO₂ y el colapso de poros en la sección transversal de la membrana*” [11]. Para evitar esta aglomeración de las nanopartículas en la membrana y también para aumentar la estabilidad de las partículas en la solución, se recurre a la modificación de nanopartículas de TiO₂ a través de modificaciones mecánicas y químicas [29].

Modificación mecánica: Lo primero es una molienda de las partículas de óxido, para así conseguir aumentar la densidad de la masa disminuyendo su volumen. El siguiente paso es un sonicado de este polvo durante un tiempo no superior a 20 minutos.

Modificación química: Se lleva a cabo para reducir las aglomeraciones y también para aumentar la estabilidad de las nanopartículas de TiO₂ en la solución. Ésta modificación química se lleva a cabo mediante la alteración de la superficie de las nanopartículas del óxido a través de la adición de un agente de acoplamiento de silano. El óxido modificado se añade a una disolución de etanol puro bajo una atmósfera inerte de nitrógeno, a continuación se somete a sonicado en varias etapas, de duración de 10 minutos. Después de ser sometido a agitación durante 2 horas y a 65°C las partículas se separan de la solución por centrifugación a 10.000 RPM durante 10 minutos. Finalmente, las partículas de óxido de titanio se secan en un horno a 50°C durante 24 horas para luego ser convertidas en un fino polvo.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

El objetivo general que persigue este trabajo es el estudio de la posible mejora de las capacidades filtrantes de membranas de polietersulfona por adición de nanopartículas de óxido de titanio en muy baja concentración. Para alcanzar este objetivo general se han articulado las siguientes tareas u objetivos específicos:

- Caracterización de las nanopartículas de TiO_2 utilizadas en el dopaje de las membranas. Para ello se proponen los siguientes estudios: difracción de rayos X (DRX), distribución de tamaño de partícula, potencial zeta y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Caracterización superficial de las membranas de nanofiltración sintetizadas por medio de la determinación del ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Caracterización estructural de las membranas sintetizadas mediante la determinación de la porosidad y el tamaño de poro, así como del efecto de la presencia de las nanopartículas de TiO_2 sobre las resistencias mecánica y térmica.
- Caracterización funcional de las membranas: permeabilidad, flujo de agua y rechazo de solutos modelo con determinación del peso molecular de corte.
- Determinación de la influencia del óxido de titanio en el proceso de ensuciamiento de las membranas. Para ello, se estudiará la evolución temporal del flujo de permeado y se emplearán ácido húmicos como solutos modelo de materia orgánica natural.

METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1 Reactivos

Los reactivos químicos utilizados en esta investigación se presentan según la aplicación de la que han sido objeto.

POLIETERSULFONA (PES): Es un termoplástico de alto rendimiento, amorfo, transparente de color ámbar. Es el termoplástico comercial transparente más resistente a las temperaturas. Tiene una relativa absorción de agua y como otros plásticos es esencial secarlo para su transformación. La polietersulfona fue proporcionada por Solvay (Bélgica). Las membranas caracterizadas son en base al polímero polietersulfona (PES), del que a continuación se resumen algunas de sus propiedades más características.

Tabla 2: Características generales del polímero de la PES.

Características generales de la PES		
Densidad	ISO 1183	1,37 (g/cm ³)
Absorción de agua	DIN 53495	0,4 (%)
Tensión de fluencia	ISO 527	83 (Mpa)
Alargamiento de fluencia	ISO 527	6,5 (%)
Alargamiento de rotura	ISO 527	40 (%)
Resistencia a golpes	ISO 179	320 (KJ/,2)
Resistencia a la flexión	ISO 178	111 (Mpa)
Modulo de elasticidad	ISO 527	2750 (MPa)

SOPORTE: La capa de soporte de poliéster (Viledon FO2471) con las que fueron sintetizadas las membranas se obtuvieron de Freudenberg (Weinheim, Alemania).

ÓXIDO DE TITANIO:

Tabla 3: Propiedades Oxido de Titanio.

Propiedades físicas y químicas del TiO₂	
Estado	Polvo
Color	Blanco
Olor	Inodoro
pH	Aproximadamente 7 a 20°C (ISO 787/9)
Punto de fusión	> 1000°C
Densidad	4,1 g/cm ³ (ISO 787/10)
Densidad aparente	600 Kg/cm ³
Solubilidad en agua	Insoluble

Los compuestos utilizados como disolventes en esta investigación son:

- Dimetil-Formamida (DMF)
- N-Metil-2Pirrolidona (NMP)
- Etanol

A continuación se presentarán las características principales de estos compuestos:

DIMETIL – FORMAMIDA (DMF): Breve descripción de la sustancia

Nombre químico: N,N-Dimetilformamida

Sinónimos: Dimetilamida del ácido fórmico, DMF

Molécula:

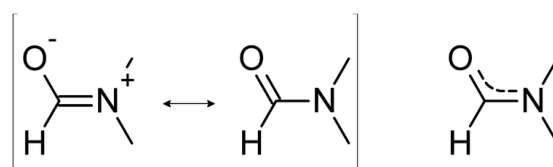


Figura 5: Las dos formas resonantes del DMF

La N,N-dimetil-formamida es un compuesto orgánico de fórmula (CH₃)₂NCHO, comúnmente abreviado como DFM, este líquido incoloro es miscible en agua y la mayoría de componentes orgánicos. El DMF es utilizado como disolvente para reacciones químicas. La dimetil-formamida pura es incolora, mientras que si está degradada presenta un cierto olor característico de las aminas debido a la impureza de la dimetil-amina. Su nombre proviene del hecho de ser un derivado de la formamida, la amina del ácido fórmico.

Algunas de las propiedades más importantes del DMF se enumeran en la tabla 4.

Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas de la DMF.

Propiedades físicas y químicas DMF	
Estado físico	Líquido
Olor	Ligero olor propio, similar a la amina
Color	Incoloro
pH	7 (200 g/l a 20°C)
Punto de fusión	-61°C
Intervalo de ebullición	152 – 153 °C (DIN 53171)
Presión de vapor	3,77 mbar (a 20°C)
Densidad	0,94 g/cm ³ (a 20°C)
Coefficiente de partición n-octanol/agua (Log Pow)	-1,01
Viscosidad dinámica	0,86 mPas (a 20°C)
Solubilidad en agua	Miscible (a 20°C)

El uso primario de la dimetil-formamida es como disolvente con un bajo índice de evaporación. Es usada en la fabricación de fibras acrílicas y plástico. Es también utilizada como acoplador de péptidos en la síntesis de productos farmacéuticos, en el desarrollo de pesticidas y en la fabricación de adhesivos, cuero sintético, fibras y películas.

La dimetil-formamida penetra en plásticos y los hace inflamables. Es además utilizado frecuentemente para disolver pinturas. Es empleado igualmente como crioprotector intracelular para crioconservación de tejidos, órganos y embriones.

N-METIL-2-PIRROLIDONA (NMP):

Nombre Químico: N-Metil-2Pirrolidona

Molécula:

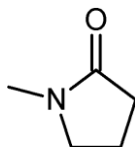


Figura 6: Estructura molecular del NMP.

N-metil-2-pirrolidona (NMP) es un compuesto químico con 5 miembros lactámicos en su estructura. También pertenece a la clase de disolvente dipolar aprótico, en el que incluyen también dimetil-formamida, dimetil-acetamida y dimetil-sulfóxido. Otros nombres para este compuesto son: 1-metil-2-pirrolidona, *N-metil-2-pirrolidona*, y m-pirrol, y pharماسolve.

4. METODOLOGÍA

El NMP utilizado se encontraba a una pureza superior al 99,5%. El N-metilpirrolidona se utiliza en la desulfuración de gases y para recuperar hidrocarburos, por ejemplo, en petroquímica de procesamiento como la recuperación de 1,3-butadieno utilizando NMP como disolvente para la destilación extractiva. Debido a sus buenas propiedades de solvencia *N-metil-2-pirrolidona* se utiliza para disolver una amplia gama de productos químicos, especialmente en los polímeros de campo. Se emplea también como disolvente para el tratamiento de superficies de productos textiles, resinas y recubiertos con plásticos o de metal tales como un removedor de pintura. En la industria farmacéutica, *N-metil-2-pirrolidona* se utiliza en la formulación de medicamentos.

Algunas de las propiedades más importantes del NMP se enumeran en la tabla 5.

Tabla 5: Propiedades fisicoquímicas del NMP

Propiedades físicas y químicas NMP	
Estado físico	Líquido
Olor	Ligero olor propio
Color	Incoloro - Claro
pH	8,5 - 10 (100 g/l a 20°C)
Punto de fusión	-23,6°C
Intervalo de ebullición	204,3°C
Punto de inflamación	91°C (DIN 51758)
Presión de vapor	0,32 mbar (a 20°C)
Densidad	1,028 g/cm ³ (a 20°C)
Solubilidad (cualitativo) disolvente(s)	Disolventes orgánicos miscibles
Viscosidad dinámica	1,796 mPas (a 20°C)
Solubilidad en agua	Miscible
Límite inferior de explosividad	1,3% (V)
Límite superior de explosividad	9,5% (V)
Temperatura de ignición	245°C (DIN 51794)
Coefficiente de dispersión n- octanol/agua (log-Pow)	-0,46
Tensión superficial	0,41 mN/m
Masa molar	99,0 g/mol

ETANOL:

Fórmula química: C₂H₆O, CH₃CH₂OH.

Peso Molecular: 46.07 g/mol.

Composición: C: 52.24 %; H: 13.13 % y O: 34.73 %.

4. METODOLOGÍA

El etanol es un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. También se conoce como alcohol etílico. Sus vapores son más pesados que el aire. Se obtiene, principalmente, al tratar etileno con ácido sulfúrico concentrado y posterior hidrólisis. Algunas alternativas de síntesis son: hidratación directa de etileno en presencia de ácido fosfórico a temperaturas y presiones altas y por el método Fischer-Tropsch, el cual consiste en la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono, también a temperaturas y presiones altas. De manera natural, se obtiene a través de fermentación, por medio de levaduras a partir de frutas, caña de azúcar, maíz, cebada, sorgo, papas y arroz entre otros, generando las variadas bebidas alcohólicas que existen en el mundo. Después de la fermentación puede llevarse a cabo una destilación para obtener un producto con una mayor concentración de alcohol. A continuación se exponen algunas de las características principales del Etanol en la tabla 6.

Tabla 6: Propiedades fisicoquímicas del etanol.

Propiedades físicas y químicas del etanol	
Punto de ebullición	78,3 °C
Punto de fusión	-130 °C
Índice de refracción	1,361 (a 20 °C)
Densidad	0,7893 g/cm ³ (a 20 °C)
Presión de vapor	59 mmHg (a 20 °C)
Temperatura de ignición	363 °C
Límite de explosividad	3,3 – 19 %
Temperatura de autoignición	793 °C
Punto de congelación	-114,1 °C
Calor específico	2,42 J/g·°C (a 20 °C)
Conductividad térmica	0,17 W/m·K (a 20 °C)
Solubilidad	Miscible con agua en todas las proporciones, éter, metanol, cloroformo y acetona
Temperatura crítica	243,1 °C
Volumen crítico	0,167 l/mol
Presión crítica	63,116 atm
Tensión superficial	231 din/cm (a 25 °C)
Viscosidad	1,17 cP (a 20 °C)
Densidad de vapor	1,59 g/ml

POLIETILENGLICOL(ES): Para la determinación del peso molecular de corte se utilizaron polietilenglicoles de varios pesos moleculares como se describe en la tabla n° 7. A través del ajuste de la curva de retención en función del peso molecular, se puede determinar el valor correspondiente al 90% de rechazo, el cual se asocia al peso molecular de corte de la membrana.

4. METODOLOGÍA

Tabla 7: Polietilenglicoles utilizados.

Reactivo	Fórmula	PM (g/mol)	Casa comercial	Pureza
Polietilenglicol 200	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$	190-210	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 300	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	300	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 400	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$	380 - 420	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 600	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{16}\text{H}$	600	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 1500	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}\text{H}$	1400 - 1600	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 4000	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{107}\text{H}$	4000	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 6000	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{160}\text{H}$	6000	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 8000	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{214}\text{H}$	8000	Scharlab	Síntesis
Polietilenglicol 12500	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{335}\text{H}$	12500	Scharlab	Síntesis

Colorantes: Para el estudio del rechazo de las membranas, además de los PEG's, se utilizaron seis colorantes comerciales como solutos hidrófobos modelo. Los cuales se enumeran a continuación:

Rojo de metilo (peso molecular: 269,21 Da)

Rojo neutro (peso molecular: 288,77 Da)

Azul de metileno (peso molecular: 319,85 Da)

Negro de sudán (peso molecular: 456,54 Da)

Azul victoria (peso molecular: 506,10 Da)

Rojo del congo (peso molecular: 696,67 Da)

Ácidos húmicos: Los ácidos húmicos (HAc, siglas en inglés) son un componente importante de la materia orgánica natural que se puede encontrar en corrientes de aguas residuales y se refiere a la fracción de las sustancias húmicas obtenidos por productos químicos y biológicos de degradación de residuos vegetales y animales.

Seis diferentes tintes se utilizaron para explorar la interacción en el tamaño de poro interfaz de soluto-membrana. Los compuestos orgánicos fueron comprados a Aldrich; los ácidos húmicos se seleccionaron para cubrir una amplia gama de masa molecular.

4.2 Síntesis de las membranas

Para llevar a cabo la síntesis de membranas por el método de inversión de fases, se utilizaron dos tipos de disolvente el Dimetilformamida (DMF) y N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). El polímero utilizado fue Polietersulfona (PES) y con un soporte de polipropileno.

4. METODOLOGÍA

El primer paso a realizar, es la preparación de la disolución del polímero (PES) en el disolvente (ya sea el DMF o el NMP). La composición de las membranas sintetizadas es detallada en la tabla 8.

Se pesa la cantidad exacta de polímero, y se procede a su disolución en el disolvente. Para ello, se coloca el disolvente en agitación y en baño acuoso a temperatura de 50° C aproximadamente, y se añade grano a grano el polímero. Se lleva a cabo la disolución de la manera anteriormente comentada para favorecer que el polímero se disuelva y evitar que las partículas de PES se aglomeren y precipiten. Una vez disuelto toda la cantidad de polímero, se deja en agitación durante 48 horas antes de proceder a la síntesis propiamente dicha.

En el caso de aquellas membranas compuestas también por etanol, éste es añadido en el momento de la disolución del polímero. Se agrega en el orden disolvente, etanol y por ultimo el polímero.

En el momento de realizar la síntesis de las membranas, se dispone un trozo de soporte (polipropileno) sobre una placa metálica. Es necesario que la superficie de la placa sea regular y sin alteraciones. El soporte debe ser fijado con cinta adhesiva a la placa para evitar su movilidad. Es importante humidificar el soporte con gotas del disolvente que se utilizo en la disolución (ya sea NMP o DMF, según el caso) para homogenizar toda la superficie del soporte. A continuación se vierte la disolución polimérica sobre un extremo del trozo de soporte, con la ayuda de un rodillo deslizante que se hace deslizar sobre el soporte se dispersa la disolución polimérica cubriendo toda la superficie del mismo. La velocidad de deslizamiento debe ser constante, asegurándose que se cubra perfectamente toda la superficie, evitando la formación de poros. En el preciso instante que se dispersa la disolución polimérica sobre el soporte, se procede a su inmersión en un recipiente con agua. Es en ese momento donde tiene lugar el proceso de inversión de fases. Se deja la placa metálica, con el soporte y la membrana ya precipitada sobre él, sumergida durante aproximadamente 15 minutos para que de tiempo a que todo el disolvente se disuelva en el agua. Llegado a este punto ya se tiene la membrana sintetizada, es necesario que se mantenga siempre sumergida en agua. Para ello, se traslada la membrana a otro recipiente con agua limpia.

4.3 Procedimiento experimental

4.3.1 Estudio de la permeabilidad

Instalación experimental

Se utilizó un sistema experimental basado en la tecnología de flujo cruzado en continuo para el estudio de la permeabilidad. A continuación se muestra un esquema de la instalación experimental utilizada.

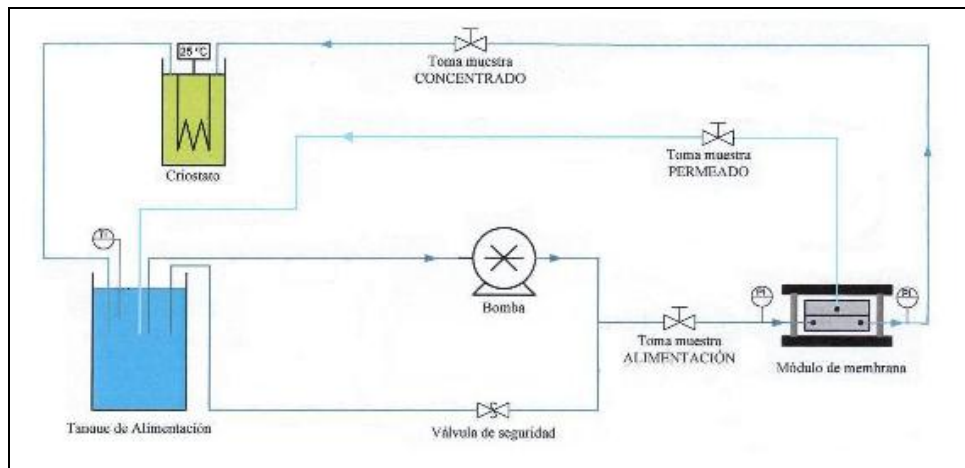


Figura 7: Esquema de la instalación experimental.

La alimentación es impulsada desde el tanque de alimentación al módulo de membrana utilizando una bomba de desplazamiento positivo. En el momento en que la alimentación llega a dicho módulo se pone en contacto con la capa activa de la membrana. En este punto se forman dos fases: una con el fluido que es capaz de atravesar la membrana, *permeado*, y otra que circula paralela a la superficie de la membrana (capa activa) y que contiene el soluto, *concentrado*. A ambos lados del módulo de membrana se sitúan dos manómetros para controlar la presión. Con la válvula de regulación que se encuentra en la corriente de concentrado se fija la presión de trabajo.

Dentro del módulo de membrana se diferencian dos zonas: un pistón y una celda de membrana. La celda de membrana es el lugar en el que se coloca la membrana dispuesta de tal forma que la capa activa esté en el lado por el que llega la corriente alimento. Para retener la membrana y conseguir una homogenización del flujo se coloca sobre la membrana una malla distribuidora. El permeado se recoge por el lado opuesto a la capa activa, que es la parte de la corriente alimento que logra atravesar la membrana, a través de un colector. El pistón está provisto de un manómetro y un puerto hidráulico para regular y mantener la presión en el interior de la celda.

La instalación experimental está provista de un sistema de seguridad conformado por dos válvulas, una de tipo todo-nada y otra de seguridad que se encuentra tarada a 42 bar. Para llevar a cabo los análisis de la disolución tratada, el sistema tiene tres tomas de muestra, una para cada

4. METODOLOGÍA

fase o corriente: alimentación, concentrado y permeado. Estas tomas de muestra permiten retirar volúmenes de las tres fases.

La temperatura de trabajo es un parámetro importante, se mantiene constante a 25° C gracias a la utilización de un sistema de refrigeración constituido por un criostato unido a una sonda de temperatura que se sumerge en el tanque de alimentación. La temperatura se regula con la corriente de concentrado que se hace pasar por criostato para posteriormente ser recirculada al tanque de alimentación. Otra variable a tener en cuenta es el caudal, para controlar el caudal el sistema esta dotado de un caudalímetro con flotador.

Las corrientes de concentrado y permeado se recirculan al tanque de alimentación. El volumen del tanque es de 10 L y los volúmenes de las muestras tomadas no superan los 10 ml por muestra, por lo tanto se puede considerar que el volumen y concentración en el tanque de alimentación permanecen constantes.

Procedimiento experimental

Un aspecto importante a tener en cuenta es que la membrana a emplear debe estar sumergida en agua Milli-Q durante las 24 horas anteriores a su utilización. Una vez colocada la membrana en la celda de membrana se hace circular agua Milli-Q a 20 bar de presión y 25° C para la compactación de la membrana. Durante el periodo de compactación, con la ayuda del caudalímetro, es preciso asegurarse de que el caudal se estabilice en un valor constante. El periodo de compactación es aproximadamente de 2 horas. Es importante llevar a cabo la compactación para evitar variaciones en el volumen de la membrana cuando se esta operando, lo que alteraría el funcionamiento del sistema.

Una vez completado el proceso de compactación y que el caudal permanece constante, se procede a cambiar el agua Milli-Q por la disolución que se va a tratar (disoluciones de polietilenglicol(es) en este caso). En este punto es necesario purgar el sistema para evitar variaciones en la concentración de la corriente alimento. La presión del sistema se regula en 15 bar. Se hace circular la alimentación por el sistema durante un periodo de 45 minutos aproximadamente para homogenizar las condiciones en toda la instalación antes de comenzar con la toma de muestra.

El estudio o determinación de la permeabilidad es lo primero a realizar en la operación con cada una de las membranas a caracterizar. A continuación se resume en una tabla las membranas caracterizadas:

Tabla 9: Membranas caracterizadas.

Membranas DMF	Membranas NMP
27 DMF	27 NMP
27 DMF 0,1	27 NT 0,035
27 DMF 0,2	27 NT 0,125
27 DMF 0,3	27 NT 0,3
27 DMF 0,1 1%(EtOH)	27 NT 0,375
27 DMF 0,1 2%(EtOH)	30 NMP
	30 NT 0,2
	30 NT 0,3
	32 NMP

En la determinación de la permeabilidad se varía la presión en un intervalo que oscila entre los 4 – 20 bar midiendo en cada presión fijada el caudal de permeado. Se seleccionan dentro del intervalo de presión mencionado entre 6 y 7 puntos.

La permeabilidad de una membrana se define como una medida de la resistencia mecánica que ofrece ésta al paso de un fluido. La membrana actúa como una barrera física semipermeable por lo que las fuerzas impulsoras que permiten el paso del solvente y soluto a través de la membrana son los gradientes de presión y concentración. Se define el flujo de solvente, J_v , como proporcional a la diferencia de presión, ΔP , a ambos lados de la membrana:

$$J_v = A \cdot (\Delta P - \Delta \Pi) \quad [3]$$

La permeabilidad, A , es la constante de proporcionalidad entre el flujo de solvente y la diferencia de presiones, en caso de ausencia de soluto la presión osmótica, $\Delta \pi$, es despreciable:

$$J_v = A \cdot \Delta P \quad [4]$$

4.3.2 Estudio del rechazo

La instalación experimental utilizada para la determinación del rechazo de la membrana a compuesto orgánico (polietilenglicol(es)) es la explicada en el apartado 4.2.1. Las membranas son sometidas a un pretratamiento idéntico al detallado en ese mismo apartado.

Las membranas que fueron sometidas al estudio del rechazo son las especificadas en la tabla 9.

En la determinación del rechazo se estudia la evolución en el tiempo de las concentraciones de las corrientes de alimento, concentrado y permeado, y la variación del flujo de permeado. En

4. METODOLOGÍA

este experimento se toman muestra de permeado y concentrado cada 15 minutos, se toman en este caso 3 pares (permeado – concentrado) de muestras.

Las concentraciones de las muestras obtenidas se determinan mediante su análisis en TOC (COT), que es la determinación del carbono orgánico total. Esta concentración de carbono orgánico es la que se relaciona con la concentración de la alimentación compuesta por compuestos de polietilenglicol. Por otra parte, se toman medidas del caudal de permeado en cada una de las muestras. Ésta medida se debe expresar en unidades de flujo teniendo en cuenta que el área efectiva de la membrana en la instalación es de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

Finalmente, el rechazo se calcula en términos de porcentaje y esta definido por la expresión expuesta en la ecuación 2.

Se define en relación a las concentraciones del componente i en el concentrado (C_i^C) y la concentración del componente i en el permeado (C_i^P), siendo R_i el rechazo experimentado por la membrana para el compuesto i .

4.3.3 Estudio del ensuciamiento

La instalación experimental utilizada para el estudio del ensuciamiento en la membrana con ácidos húmicos es la explicada en el apartado 4.2.1. Las membranas son sometidas a un pretratamiento idéntico al detallado en ese apartado.

Las membranas que fueron sometidas al estudio del ensuciamiento son las especificadas en la tabla 9.

La presencia de materia orgánica natural en la superficie de las aguas puede causar daños severos en las membranas de nanofiltración (NF) y uno de los componentes comunes de la materia orgánica natural son los ácidos húmicos. Para determinar los flujos relativos correspondientes a cada membrana de la penetración de agua pura se midió antes de estudiar la resistencia al ensuciamiento de las membranas en contacto con una solución de HAc. La disminución del flujo se analizó en términos de relación de flujos (RF) (ecuación 5).

$$RF = \frac{J_v}{J_w} \quad [5]$$

Donde: J_v flujo de permeado, J_w flujo de agua pura, RF relación de flujos.

La normalización es necesaria para tomar la posible disparidad entre las diferentes piezas de la membrana en cuenta.

El procedimiento experimental es similar al explicado en el apartado del estudio del rechazo (4.3.2). Se fija una presión de operación de 10 bar. Se prepara una disolución de concentración 5

ppm de ácidos húmicos. Ésta disolución, se hace pasar por un filtro, para eliminar todas aquellos sólidos en suspensión de tamaño superior a 8 μm . Una vez filtrada la disolución, se hace circular en la instalación experimental (apartado 4.3.1) durante un periodo de 24 horas a 25°C.

4.4 Técnicas analíticas

4.4.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) es una técnica de análisis que mediante la utilización de un haz de electrones permite observar y caracterizar la superficie de materiales, obteniéndose de esta manera gran información acerca de la morfología pues produce imágenes de alta resolución. Tiene una gran profundidad de campo, lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Como se apuntó anteriormente, el microscopio electrónico de barrido genera una imagen ampliada de la superficie del sólido en estudio. Para obtener dicha imagen se barre la superficie mediante un rastreo programado con un haz de electrones de elevada energía. Los electrones son acelerados en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio donde se aceleran gracias a una diferencia de potencial. El voltaje aplicado es en función del tipo de muestra a estudiar. Por ello, voltajes pequeños se utilizan en muestras de tipo biológico o en aquellas más sensibles. Mientras que, voltajes elevados se emplean en muestras metálicas (más resistentes) aprovechando así la menor longitud de onda para obtener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra.

Como consecuencia del barrido con el haz de electrones se produce en la superficie de la muestra diversos tipos de señales. Estas señales son producto de las interacciones entre los electrones del haz y los átomos de la muestra. Las señales, entre otras, son de electrones retrodispersados, que son generadas por aquellos electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La señal que se emite por los electrones reflejados y por la radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición del haz. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme el haz de electrones barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con dicho haz. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. Como resultado, se obtiene una imagen

4. METODOLOGÍA

topográfica amplificada de la muestra. El haz hace un barrido completo de la superficie, analizándose así punto por punto y línea por línea.

La imagen obtenida por el microscopio electrónico de barrido se trata con software de tratamiento de imágenes, de forma que es posible obtener mucha información sobre las características superficiales de la muestra. Además, a diferencia de otras técnicas de microscopía, permite producir imágenes tridimensionales realistas de la superficie de la muestra estudiada.

El equipo de microscopía empleado fue un ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) Philips XL30.

En este proyecto, se obtuvieron imágenes de la sección transversal. Se analizaron muestras de las membranas enumeradas en la tabla nº 9.

En el análisis de microscopía electrónica de barrido es necesario que la superficie de la muestra sea conductora. La capa superficial de la membrana está compuesta por polietersulfona que presenta una baja conductividad. Con el fin de mejorar este aspecto, se recubrió la superficie de la muestra con una capa de 10,2 nm de platino aplicando una intensidad de 30 mA en el equipo BAL-TEC SCD-005 Sputter Coater durante 120 segundos. El grosor de este recubrimiento es un aspecto importante en el análisis de microscopía. Si éste es muy ancho, se pueden “cubrir” o “falsear” las características superficiales, por esto cuanto más fino es el recubrimiento mayor será la precisión. Por otra parte, si el recubrimiento es excesivamente fino el haz de electrones podría afectar a la superficie de la muestra. Por lo tanto, hay que llegar a un espesor de compromiso que permita obtener con suficiente precisión imágenes sin dañar la muestra ni enmascarar características superficiales.

La preparación de la muestra es un aspecto fundamental a la hora de realizar este tipo de análisis. Puesto que, si la muestra no se trata adecuadamente, se pueden producir cambios en la estructura de la muestra ocasionando, de este modo, la obtención de resultados no representativos del sistema en estudio. Se tomaron trozos de membrana, se les sumergió en nitrógeno líquido (temperaturas menores a -195° C aproximadamente) para luego generar una fractura “limpia”, es decir, una fractura que no modifique las características propias de la membrana. Las fracturas de las membranas se producen estando éstas sumergidas en el nitrógeno líquido. Lo que se realiza es la separación de la capa activa (membrana) del soporte. Una vez obtenido el trozo de membrana, se procede al análisis.

4.4.2 Medida del ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una medida de la mojabilidad de una superficie sólida por un fluido. Se define como el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido-gas y el plano formado por el sólido en contacto trifásico sólido-líquido-gas. Este ángulo es el que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. Es una medida de la humectación de la superficie sólida, es, en definitiva, una determinación de la tensión superficial e interfacial entre las distintas fases. El ángulo de contacto depende de la relación entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido, y las fuerzas cohesivas del líquido. Según esta relación de fuerzas, una gota sobre una superficie sólida puede tomar distintas formas. Por lo tanto, cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en comparación con las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90 grados y la gota se extiende o “moja” el sólido. Por el contrario, si las fuerzas de cohesión son mayores que las de adhesión el líquido tenderá a formar un glóbulo, generando de esta forma un ángulo de contacto superior a 90 grados entre su propia superficie y la tangente de su curvatura.

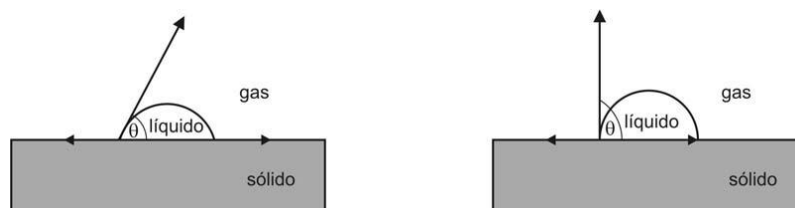


Figura 8: Ángulo de contacto interfase líquido-gas-sólido.

El ángulo de contacto está íntimamente relacionado con la hidrofilia/hidrofobia de la superficie del sólido en relación con el líquido. Por ello, la determinación del ángulo de contacto de la superficie de la membrana nos indicara la tendencia en su comportamiento. Si se considera una gota de agua sobre un sólido hidrófilo, ésta estará fuertemente atraída por la superficie, por lo que se extenderá y el ángulo de contacto tenderá a cero grados. Por el contrario, si la superficie es hidrófoba, el ángulo de contacto será mayor a 90 grados.

La medida del ángulo de contacto se hace dejando caer una gota de agua con una microjeringa de manera automática y mediante un programa se calcula el ángulo de contacto por iteración. El equipo utilizado para éstas medidas fue Drop Shape Análisis System DSA 10 Mk2 (Cruz) con un sistema de trifásico: la superficie de la membrana, aire y la gota de agua.

4.4.3 Determinación del carbono orgánico total

La determinación del carbono orgánico total proporciona directamente información acerca de la eficacia del proceso. Es la manera en la que se relaciona la eliminación de compuestos orgánicos presentes en la corriente de alimento tratada.

4. METODOLOGÍA

En este caso, la alimentación consistía en disoluciones de polietilenglicoles, por lo que mediante el análisis de las fracciones de concentrado y permeado se evaluará el rechazo de la membrana a dichos compuestos orgánicos.

El fundamento de ésta técnica es la oxidación por combustión catalítica de los compuestos orgánicos presentes y detección por infrarrojo no dispersivo del CO₂ producido. Para la medición de carbono total, el gas portador (aire ultrapuro, 99,99%) fluye a través del tubo de combustión relleno con catalizador y a una temperatura de 680° C. La muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción donde se encuentra un catalizador de platino, y cuando la muestra entra en el tubo todo el carbono presente (orgánico e inorgánico) es oxidado a dióxido de carbono, mientras que el agua se vaporiza. El gas que contiene los productos de la combustión, fluye hasta la celda del detector infrarrojo no dispersivo que mide el contenido de dióxido de carbono.

La concentración de carbono orgánico total (COT) presente en las muestras estudiadas, se realizó mediante un equipo TOC-Vcsh (Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu), con un muestreador automático ASI-V (Shimadzu), de 68 posiciones. En este equipo se midieron todas las muestras de permeado y concentrado que se generaron en la experimentación.

4.4.4 Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

La técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) se utilizó para determinar el contenido en titanio de las membranas caracterizadas (ver tabla nº 8) en este trabajo.

El fundamento del análisis mediante espectroscopia ICP-AES consiste en excitar los átomos presentes en el material mediante un plasma de argón (constituido por iones de argón, electrones y el analito) que se encuentra a una temperatura de 10.000 K. Al volver a su estado fundamental, el átomo emite una longitud de onda característica, cuya intensidad es proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra. Previamente al análisis, es necesario realizar una digestión de la muestra con ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico.

El equipo utilizado para realizar los análisis ICP-AES de las membranas caracterizadas fue un aparato VARIAN, modelo VISTA AX CCD Simultaneous.

4.4.5 Termogravimetría

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. La

4. METODOLOGÍA

Termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo ATD (Análisis térmico diferencial) o DSC (Calorimetría diferencial de barrido), ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

El análisis termogravimétrico se realiza una termobalanza TGA-DSC (TGA-DCS1, Mettler-Toledo, SAE). Se emplea como gas reactivo un flujo de 100 mililitros por minuto de nitrógeno. El gas se introduce horizontalmente sobre el molde cilíndrico que contiene la muestra de catalizador. La velocidad de calentamiento es de 10 ° C por minuto, y las muestras se colocan en un recipiente de cerámica (70 L de capacidad). Las investigaciones térmicas se llevaron a cabo con el objetivo principal del estudio del mal comportamiento de la membrana en relación con la cantidad de TiO₂ depositado.

4.4.6 Determinación de la Porosidad

La porosidad (Pr, %) se calculó en función del peso de la membrana mediante la siguiente ecuación (medida porcentual):

$$P_r(\%) = \left(\frac{W_w - W_d}{S d \rho} \right) \times 100 \quad [6]$$

Donde W_w y W_d son los pesos de una membrana en el equilibrio, estado de hinchazón y seca, respectivamente; S el área de la membrana, d es el espesor y ρ es la densidad del agua. Las membranas se sumergen en agua durante 24 horas antes de la medición del estado de inflamación. Los datos de porosidad fue el valor medio (3 repeticiones) obtenido para 3 muestras de cada membrana (ver tabla n° 9).

4.4.7 Determinación de pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas se han desarrollado en una máquina universal de ensayos (MTS Alianza RT / 5). Los ensayos de tracción se realizaron a 23 ° C de temperatura y 50% de humedad relativa a una velocidad de carga de 5 mm/min. Para tener una buena precisión, cinco muestras fueron evaluadas para cada membrana.

4.4.8 Espectrofotómetro ultravioleta-visible

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de UV-Vis (Varian Cary-500) con barrido hasta el infrarrojo cercano (NIR). El mismo permite realizar análisis tanto en muestras líquidas como sólidas. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (*I*), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (*I_o*). La relación *I* / *I_o* se llama

4. METODOLOGÍA

transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) se basa en la transmisión (Ley de Lambert-Beer):

$$A = -\log (\%T) \quad [7]$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta, L, en la Ley de Lambert-Beer. También se pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles.

RESULTADOS

5. RESULTADOS

5.1 Caracterización de partículas de TiO₂

Análisis por difracción de rayos X

Este análisis se realizó para caracterizar la estructura cristalina de las partículas de TiO₂, que se muestra en la figura 9. Las nanopartículas de TiO₂ es amorfa, la fase anatasa apareció a $2\theta = 25.2^\circ$, después de su calcinación a 550 °C. Mientras que la fase rutilo se corresponde con el pico de $2\theta = 27.46^\circ$. Se aprecia fácilmente que la intensidad del pico que se corresponde con la fase anatasa es muy superior al pico de la fase rutilo, por lo cual, la composición esta compuesta principalmente por la fase anatasa.

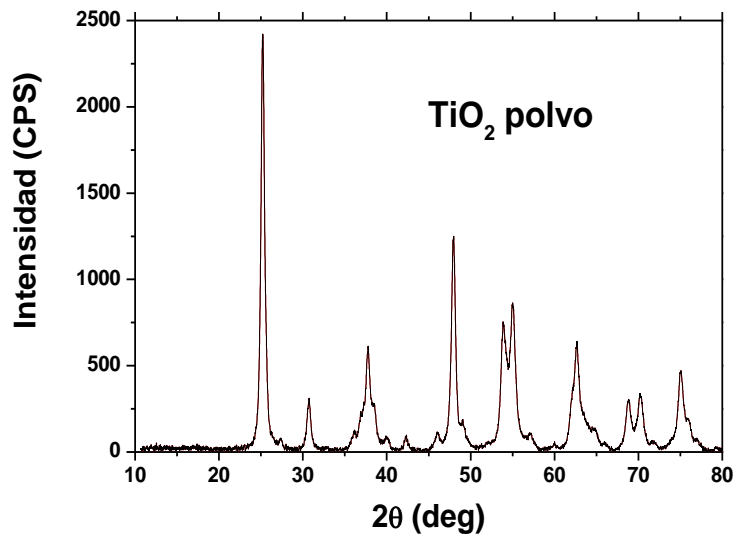


Figura 9: Patrón de difracción de rayos X de TiO₂.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para investigar el tamaño de partícula y la imagen obtenida se muestra en la figura. 10. Las partículas de TiO₂ se pueden ver en forma de manchas de color negro, y el tamaño puede variar entre 25 a 50 nm. Algunas partículas son de mayor tamaño, este hecho se puede atribuir a la aglomeración de las partículas de TiO₂.

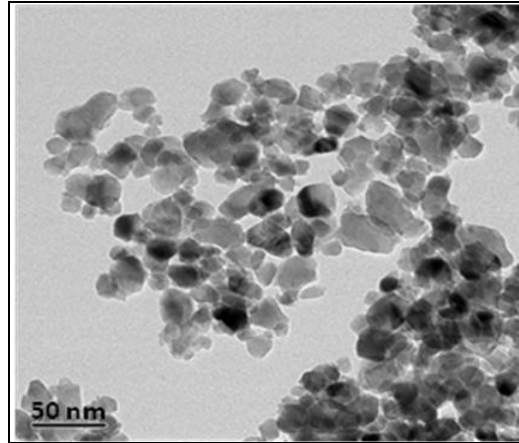


Figura 10: Imagen de TEM de nanopartículas de TiO_2 preparadas por la técnica sol-gel.

Distribución de tamaño de partícula y potencial zeta

La incorporación de nanopartículas para la solución polimérica podría alterar la interacción de difusión de agua y disolvente (NMP en este caso) por el efecto de freno o de obstaculización en la inversión de fase provocado por la presencia de las partículas, modificando más aun la estructura de membrana. Las nanopartículas de TiO_2 presentan tendencia a juntarse debido a su alta superficie específica y a los grupos hidroxilo presentes en su superficie [35]. En la figura 11 se muestran la distribución de tamaño de nanopartículas observadas a diferentes concentración de TiO_2 .

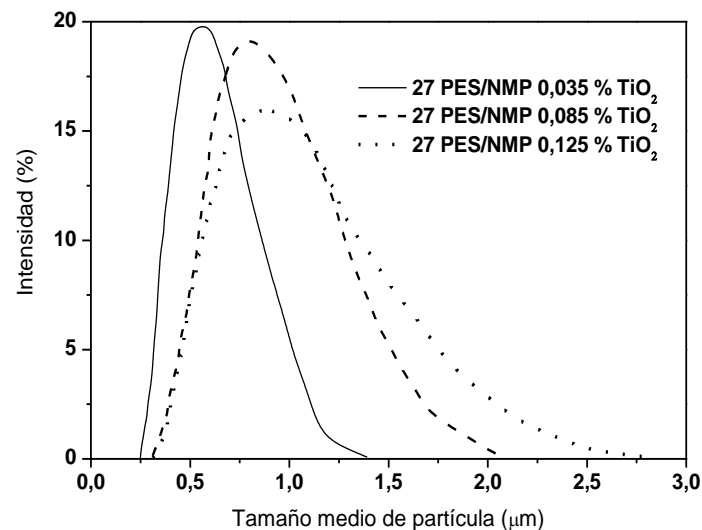


Figura 11: Distribución de tamaño de partículas de TiO_2 en soluciones orgánicas poliméricas.

Como consecuencia del aumento de la concentración del óxido de titanio el grado de dispersión aumenta (el área bajo la curva es mayor). Además, el tamaño más probable de partícula aumenta. Este cambio en la forma de la distribución de tamaño de partículas para las concentraciones más altas de las nanopartículas es causada por la agrupación de las mismas. Como resultado de la mejora de la polidispersidad de las nanopartículas en concentraciones más

5. RESULTADOS

altas de TiO_2 se espera que las membranas fabricadas posteriormente se caracterizan por una menor uniformidad en la distribución de tamaño de poro, como consecuencia de los diferentes grados de efecto obstáculo, determinado por el tamaño de la diversidad de las nanopartículas suspendidas en la solución polimérica durante el proceso de inversión de fase.

EL potencial zeta de las nanopartículas de TiO_2 se midió de una solución acuosa de 0,2% (peso) de la concentración de TiO_2 a pHs diferentes. La Figura 12 muestra el comportamiento de movilidad electroforética de las nanopartículas de TiO_2 en función del pH de la solución, lo que resulta ser un típico comportamiento anfótero. Las nanopartículas de TiO_2 presentan una dependencia del pH que indica un punto isoelectrico (IEP) en torno a 6.2. En valores de pH más alto que el IEP, la carga superficial negativa de las partículas de TiO_2 se incrementa. Estos resultados indican que las partículas de TiO_2 tienen menor tendencia a la aglomeración cuando están cargadas eléctricamente. El pH de la solución afecta al diámetro hidrodinámico de las nanopartículas de TiO_2 por el hecho de cambiar la superficie de carga de las partículas y el potencial zeta. La aglomeración de las nanopartículas de TiO_2 es máxima cerca del punto isoelectrico (IEP) de la disolución (aproximadamente 6.2) dado que la fuerza de repulsión entre las nanopartículas causado por la interacción electrostática (doble capa eléctrica) es teóricamente nula. Por lo tanto el tamaño de poro medio de la membrana será mayor.

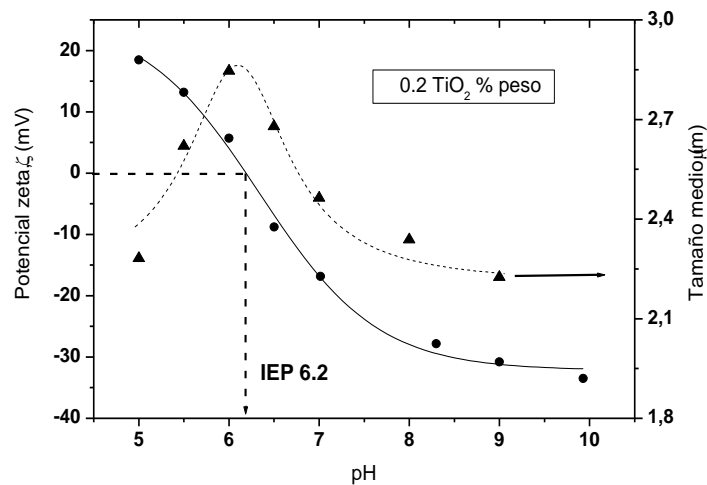


Figura 12: Potencial zeta y tamaño promedio de aglomerados de TiO_2 en función del pH de la solución acuosa.

El punto isoelectrico estará situado en un valor algo menor que el pH natural:

DMF \rightarrow pH = 9 (una vez disuelta las nanopartículas)

NMP \rightarrow pH = 8 – 8,5

5.2 Caracterización superficial de las membranas

Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Influencia de la concentración de polímero

En la figura 13 se presentan imágenes de las secciones transversales de membranas PES y PES.

Se observa que la concentración de polímero tiene un claro efecto sobre la estructura de la membrana, el cual puede ser descrito en términos de tamaño de poro de la membrana y las variaciones de la porosidad. Un aumento de la concentración de polímero en la solución de fundición inicial llevó a aumentar la fracción de volumen de polímero en el proceso de inversión de fase. Como resultado se forma una capa más densa y más gruesa en la parte superior (Figura 15 (ac)). Además, se observó que cuando la concentración de polímero fue de 27% en peso, los macroporos interconectados entre ambos lados de la membrana presentan una mayor uniformidad en la distribución. A medida que la concentración de polímero es mayor, la geometría de los macroporos cambia, la uniformidad observada desaparece y en algunas zonas, especialmente en la parte inferior cerca de la fibra no tejida de las membranas, se forma una estructura de aspecto esponjoso. Los macroporos no están conectados con la parte inferior, y parecen ser canales “ciegos”. Este efecto es más pronunciado para las membranas sintetizadas con 32% en peso del PES. El aumento de la concentración de polímero suprime la formación de macroporos y aumenta la tendencia a formar una estructura esponjosa, aumentando al mismo tiempo, el espesor en la capa de la lamina [36]

Por lo tanto, a medida que aumenta la concentración de polímero en la membrana se producen dos efectos notables. El primero, es que el número de macroporos disminuye y además, el grosor de la capa superior aumenta. Por todo ello, se eligió la membrana PES al 27% en peso para los posteriores estudios por que por su geometría se favorecerá la permeabilidad frente a aquellas membranas de concentración de polímero mayor.

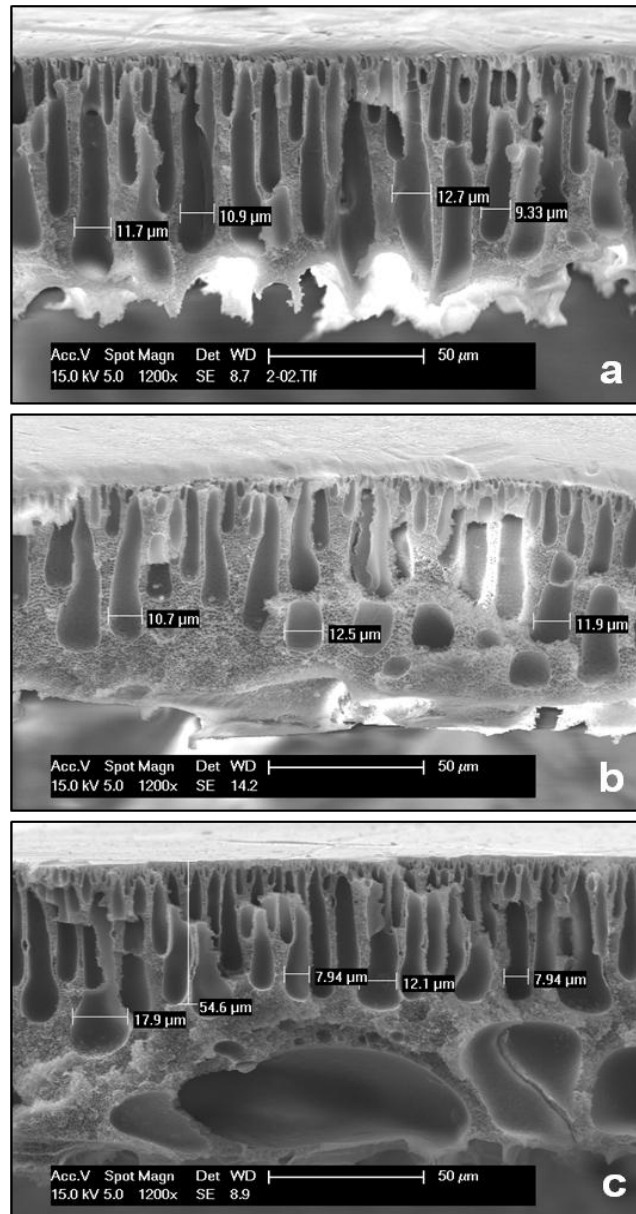


Figura 13: Imágenes de SEM para membranas de polietersulfona con diferentes concentraciones de PES (a) PES 27% en peso, (b) PES 30% en peso, (c) PES 32% en peso

Influencia de la adición de TiO_2

El Análisis por SEM proporciona caracterización visual y cuantitativa de la morfología de la superficie. En la figura 14 se muestran imágenes obtenidas para membranas de PES no dopadas y dopadas con la adición de partículas de TiO_2 .

Este estudio se realizó sobre membranas DMF porque el efecto en el cambio de estructura se observa mejor debido a que el DMF es mejor dispersante que el NMP.

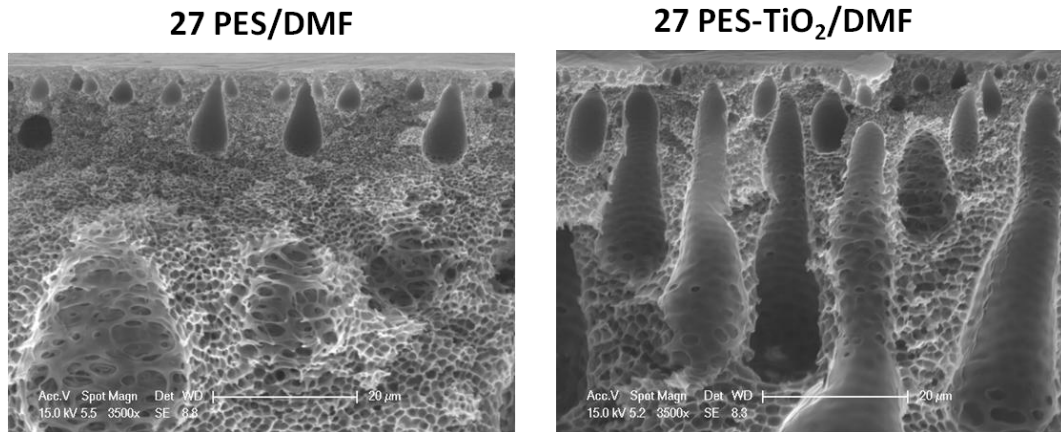


Figura 14: Imágenes de SEM de la membrana sin modificar (PES) y de la membrana modificada (PES-TiO₂ 0,1 % peso).

La adición de TiO₂ en la solución polimérica da como resultados un aumento de las dimensiones de los macroporos, así como la modificación de la estructura tipo esponja que se observa en la membrana no dopada. El hecho de la presencia de mayores macroporos se puede asociar al efecto obstáculo comentado anteriormente, que se da en el proceso de inversión de fases. Esto es debido a las tensiones interfacial entre el polímero y nanopartículas, los poros se forman como consecuencia de la contracción de la fase polímero durante el proceso de desmezcla [37].

Influencia de la concentración de TiO₂

En la comparación entre la membrana de control (figura 13, a) y las membranas dopadas con TiO₂ (figura 15) muestra que la adición de TiO₂ tiene un efecto aparente sobre la estructura de las membranas, las membranas dopadas con TiO₂ presentan una estructura más abierta, tienen más macroporos y de mayor tamaño.

En las Figura 15 (a,b) se observa una clara tendencia en las dimensiones de los macroporos, y es el hecho de que se hacen más grandes a medida que se aumenta la concentración de TiO₂ en la solución polimérica original. Como consecuencia del mayor contenido de TiO₂ agregado durante la formación de la membrana en el intervalo de 0,035 a 0,125% (peso) los macroporos, en forma de dedo o canal cerca de la parte de atrás de las membranas, parecen ser más anchos. Además, es notable que en 0,035% en peso de TiO₂ la distribución del tamaño de los macroporos es más uniforme, mientras que para las concentraciones más altas los macroporos tiene una amplia gama de tamaños y formas, es decir, la uniformidad disminuye produciendo una estructura más polidispersas. Este hecho es coherente con las distribuciones de tamaño de las nanopartículas para la dispersión que se muestra en la Figura 11.

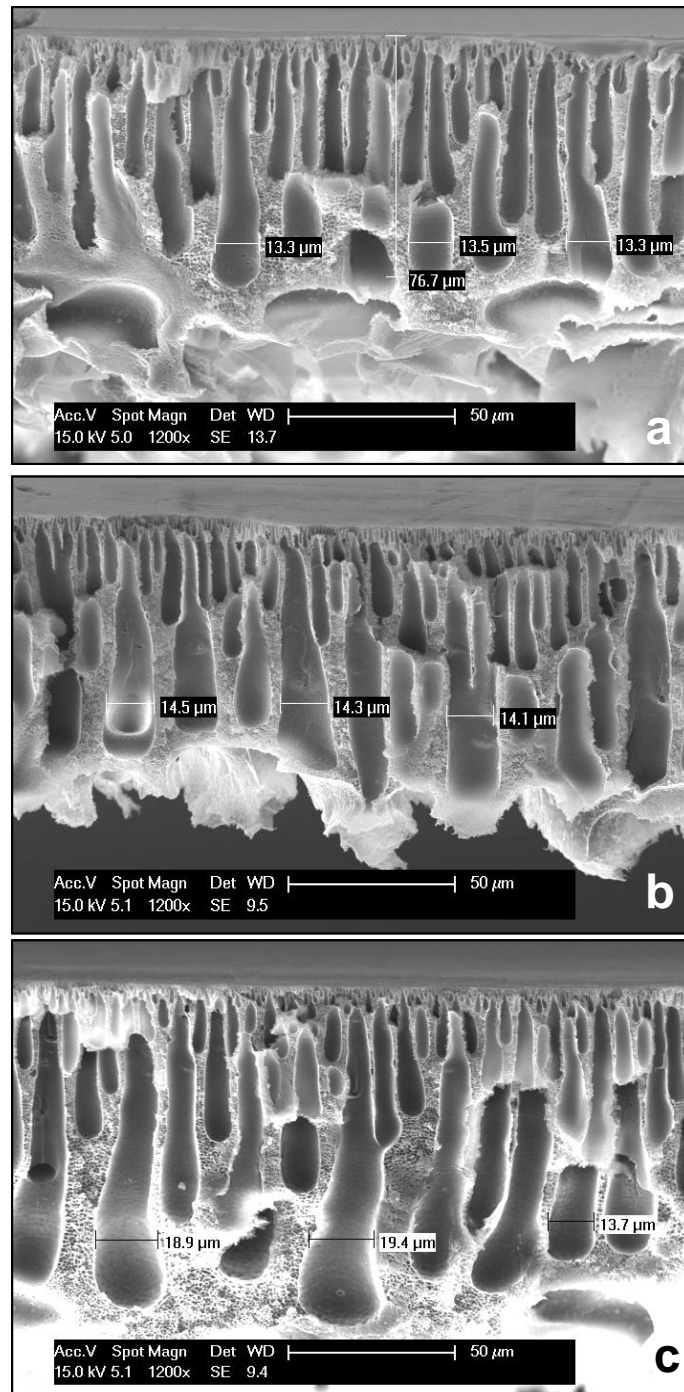


Figura 15: Imagen de SEM para las siguientes membranas: (a) PES 27% en peso y 0,035% en peso de TiO₂, (b) PES 27% en peso y 0,085% en peso de TiO₂ y (c) PES 27% en peso y 0,125% en peso de TiO₂.

Influencia del etanol

En la figura 16 se observan imágenes de la sección transversal, donde se muestra el efecto de la concentración de TiO₂ y la influencia de etanol (EtOH) como disolvente adicional en la morfología de la membrana. Como consecuencia del aumento de la concentración de nanopartículas de 0,1 a 0,2% (peso), se producen dos efectos diferentes: la longitud de los

5. RESULTADOS

microporos se eleva en alrededor de 20 micras, pero el número de ellos es menor. Estos resultados pueden explicarse en términos de la aglomeración de las nanopartículas: como resultado del aumento de la concentración, aumenta el tamaño de las nanopartículas de racimo, disminuyendo el número de grupos que interactúan con el polímero durante el proceso de inversión de fase. El número de agregados de nanopartículas que actúa como poro es menor.

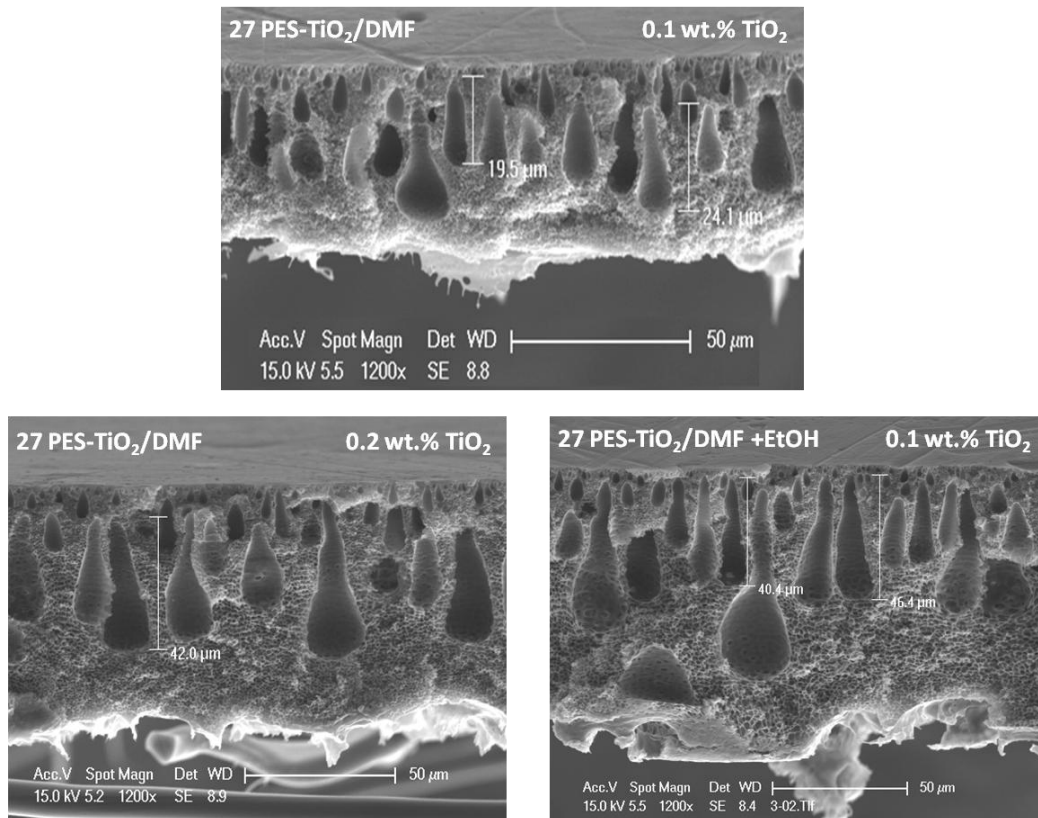


Figura 16: Imágenes de SEM de membranas de PES/TiO₂ a diferentes concentraciones de TiO₂ y EtOH.

Lo más importante a observar en esta comparación (figura 16) es el hecho de que con la adición de etanol para una concentración de óxido de titanio determinada (0,1 % peso) se consigue una modificación, en la estructura, similar a la que se consigue aumentando la concentración de TiO₂ al doble (0,2% peso).

Angulo de contacto

Influencia de la concentración de polímero

Se observó la variación del ángulo de contacto en función de la concentración de polímero PES, los datos obtenidos de dicha comparación se muestran en la figura 17.

En la que se puede observar fácilmente que en todos los casos las membranas dopadas presentan un ángulo de contacto menor que las membranas PES, por lo que como se comentó anteriormente, las partículas de TiO₂ en la membrana incrementa el comportamiento hidrofílico.

5. RESULTADOS

Por otra parte, se puede observar que en cuanto a la concentración de PES, no hay una gran variación en el carácter hidrofílico entre las membranas de 27,30 y 32 % en peso de PES. Si bien es notable que a mayor concentración de PES el ángulo de contacto es mayor por lo que un incremento de la concentración de PES supone un comportamiento más hidrofóbico.

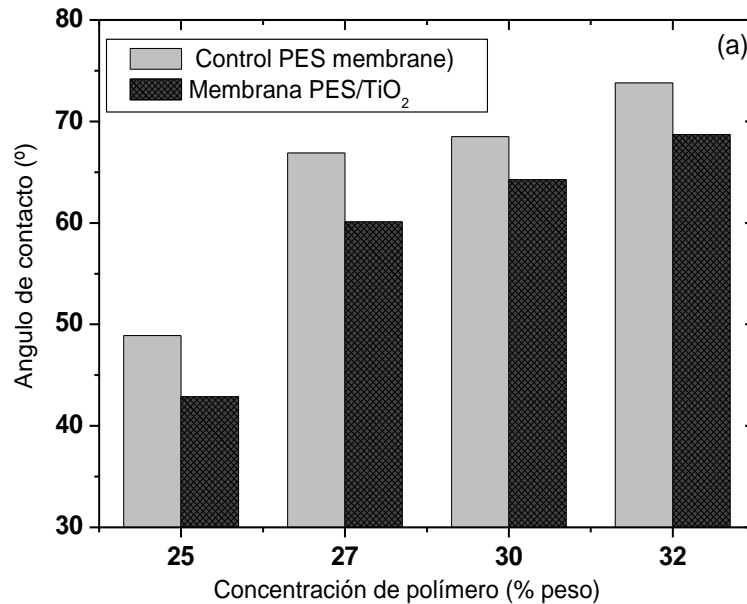


Figura 17: Influencia de la concentración de polímero en la hidrofiliidad de las membranas.

Influencia de la concentración de TiO₂

La determinación del ángulo de contacto es un método bien conocido para estudiar la hidrofobicidad de la superficie de la membrana, esto es importante ya que si la membrana presenta una superficie hidrofílica da lugar a un ángulo de contacto de bajo [38]. Se ensayaron medidas de ángulo de contacto en una serie de membranas sintetizadas. Las desviaciones estándar obtenidas en una sola muestra son del orden de unos pocos grados lo que representa una reproducibilidad aceptable. En la figura 18 se muestran las imágenes de las gotas de agua en contacto con la superficie de las membranas sin modificar y modificado.



Figura 18: Imágenes de las gotas de agua tomadas en la superficie de diferentes membranas.

Existe una elevada correlación entre la orientación (geometría) del agua en una interfase sólido-líquido y la hidrofiliidad de la superficie sólida [39]. La reestructuración de las moléculas de

5. RESULTADOS

agua interfacial puede explicar el incremento observado en hidrofiliidad como se muestra en la figura 16. En primer lugar, el aumento de la ordenación de las moléculas de agua interfaciales mejora la capacidad de la misma para formar puentes de hidrógeno y, a su vez, produce una mayor interacción entre el agua y la fase sólida (superficie de la membrana).

En cambio se observa una relación inversa de la concentración de nanopartículas con el ángulo de contacto de las membranas de PES/TiO₂ (Figura 19 A). La hidrofiliidad de las membranas modificadas aumenta como resultado de un mayor contenido de nanopartículas. La adición de EtOH a la solución polimérica llevó a cabo un aumento de hidrofiliidad en la membrana, la cual muestra un comportamiento similar para dos contenidos diferentes de TiO₂ (Figura 19 B). Este hecho indica que la adición de EtOH tiene un gran efecto sobre la estructura de la membrana a concentraciones por debajo del 4%, la tendencia de disminución del ángulo de contacto desaparece a altos contenidos de EtOH.

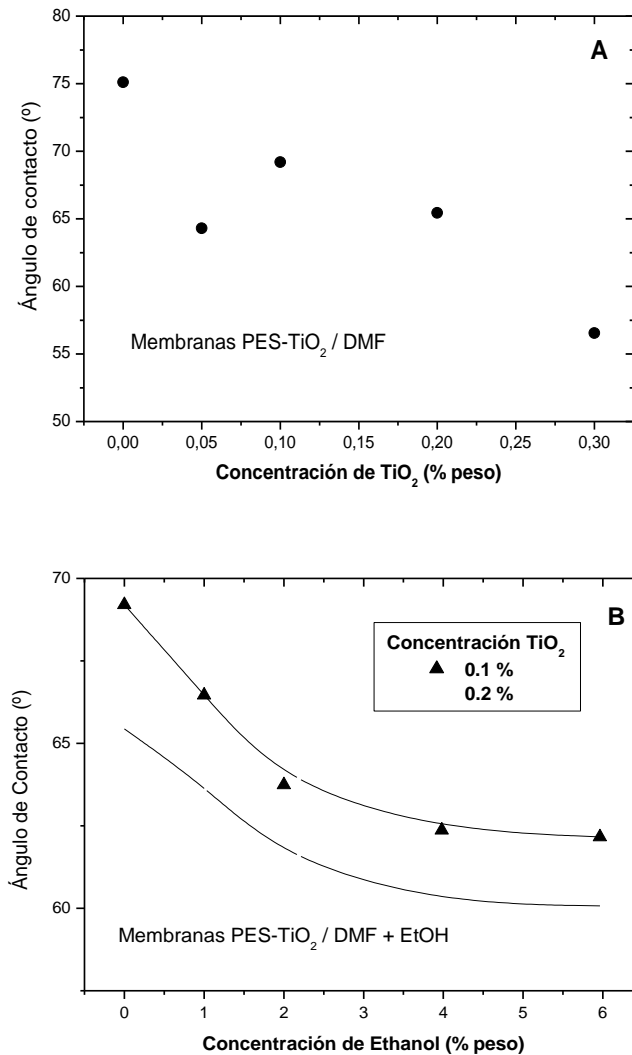


Figura 19: Mediciones de ángulos de contacto de las membranas modificadas en función de las concentraciones de TiO₂ y EtOH.

5. RESULTADOS

Teniendo en cuenta específicamente el contenido de polímero (PES) y la concentración de TiO_2 , la disminución observada en las mediciones del ángulo de contacto debe estar relacionado con un aumento de tamaño de poro formado en la superficie de la membrana durante el proceso de desmezcla disolvente no disolvente (proceso de inversión de fases). Se espera que como resultado del aumento de diámetro de poro, un mayor contenido de agua sea adsorbidos por la estructura de la membrana durante los experimentos de ángulo de contacto. La adición de EtOH a la solución polimérica promueve la aglomeración de las nanopartículas y por lo tanto la formación de grupos mayores de partículas de TiO_2 . Así que se puede concluir que el mecanismo de formación de las membranas dopadas con TiO_2 se altera en la misma medida en el bajo contenido de nanopartículas mediante la adición de EtOH como co-solvente.

5.3 Determinación de la porosidad y resistencia mecánica

La porosidad (Pr,%) se calculó en función del peso de la membrana mediante la ecuación 5 y las pruebas mecánicas se han desarrollado en una máquina universal de ensayos (MTS Alianza RT / 5). A continuación la Tabla 11 resume la porosidad y propiedades mecánicas, en las que se expresa la resistencia mecánica en términos de resistencia a la tracción (MPa) y el alargamiento a la rotura (%).

Tabla 11: Porosidad y propiedades mecánicas en membranas 27 PES- TiO_2 /NMP.

Concentración TiO_2 (%)	Porosidad (%)	Elongación (%)	Resistencia a la tracción (MPa)
0	$32,1 \pm 1,4$	$20,6 \pm 0,8$	$30,6 \pm 0,3$
0,125	$39,3 \pm 0,6$	$20,9 \pm 1,2$	$27,6 \pm 0,2$
0,375	$39,8 \pm 0,7$	$21,2 \pm 1,2$	$27,0 \pm 0,4$

Como resultado de la adición de TiO_2 la porosidad de la membrana aumenta. Este comportamiento puede estar relacionado a la mayor formación de macroporos ya que una mayor área específica de la membrana favorece la adsorción de agua dentro de la membrana.

La presión de rotura de las membranas expresada por la resistencia a la tracción se utiliza como una medida de la dureza de la membrana bajo presión [40]. Resultados similares para el alargamiento a la rotura se han encontrado en las membranas estudiadas. Como se muestra en la Tabla 11, la presión de rotura de las membranas disminuye ligeramente y la porosidad aumenta con el incremento en las cantidades de TiO_2 añadido a la estructura de la membrana en la gama de baja concentración considerados en este estudio, lo que indica que cuanto mayor es la porosidad, menor será la presión de rotura de la membrana. Se espera que los valores de incrementos de presión de ruptura aumenten con la adición de óxidos metálicos, sin embargo, en este caso (baja concentración de nanopartículas) la influencia de la porosidad es

5. RESULTADOS

aparentemente mayor que el efecto esperado del óxido de metal añadido en el rango de baja concentración de nanopartículas aplicado en este caso.

Para medir las concentraciones de TiO_2 en la estructura de la membrana se realizaron mediciones de ICP-AES, los resultados se muestran en la Tabla 12. Sobre la base de la cantidad de TiO_2 en la solución primaria de PES en NMP para el método de la inversión de fases, se esperaba que la concentración de óxido de titanio en la estructura de la membrana fuera del orden de 0,4 a 1,1% en peso. En la caracterización experimental por ICP-AES se obtiene una concentración de TiO_2 en la estructura de la membrana en un rango que va del 0,7 al 1,5% en peso. Este resultado indica que la pérdida de partículas de TiO_2 durante la técnica de inversión de fases no es significativa, lo que confirma la estabilidad de las membranas. Se encuentran resultados similares en publicaciones [41] a pesar de que el rango de concentración no es comparable ya que era desde un 2 a un 6 % en peso (mientras que en este estudio va de 0,1 a 0,3% en peso). Sin embargo, el resultado obtenido para la concentración de óxido de titanio en la membrana confirma que se puede dopar con éxito membranas de PES en un rango de concentraciones muy bajas.

Tabla 12: Valores de concentración de TiO_2 en disolución y en la membrana.

Concentración TiO_2 en solución polimérica (% peso)	Concentración esperada (% peso)	Concentración de TiO_2 obtenida (% peso)
0,1	0,4	0,7
0,2	0,7	1,4
0,3	1,1	1,5

5.4 Resistencia térmica

Los resultados de los análisis térmicos, utilizando TGA se muestran en la figura 20, donde se indica la estabilidad térmica de la membrana de control y las membranas dopadas con diferentes concentraciones de nanopartículas de TiO_2 y de etanol.

Las curvas de TGA indican que la temperatura de descomposición (T_d , que se define como la temperatura a la pérdida de peso de un 3%) para las membranas seleccionados fue alrededor de 420 °C. Este resultado es coherente con los valores reportados en la literatura [42]. Un pequeño aumento se observa para el peso residual a temperaturas superiores a 600 °C como consecuencia de la adición de TiO_2 . Teniendo en cuenta que el peso residual obtenido de la membrana de control debe estar relacionado con el contenido orgánico de las PES, la diferencia entre los porcentajes de la membrana original y las membranas a las que se añadió TiO_2 debe corresponder a la fracción de TiO_2 que se agregó. Esto confirma la presencia de nanopartículas en la composición de la membrana fabricada.

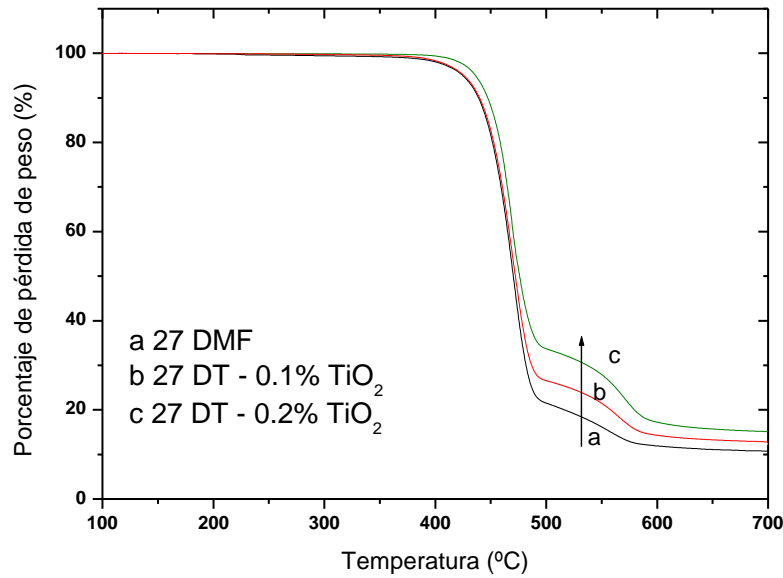


Figura 20: Resultados de análisis de TGA a diferentes concentraciones de TiO₂.

5.5 Caracterización funcional de las membranas

Hidrofilicidad y permeabilidad

En la Figura 18 (a) se muestra los ángulos de contacto medidos para las membranas de PES y de las membranas que contienen 0,125% en peso de TiO₂ para concentraciones de polímeros diferentes, lo que indica que la hidrofilicidad de la membrana aumenta a medida que disminuye la concentración de polímero.

Los datos muestran que las membranas dopadas con nanopartículas de TiO₂ son más hidrofílicas que las membranas puras en PES. Observando los valores obtenidos para el ángulo de contacto, el efecto de la concentración de polímero en la hidrofilicidad de la membrana se puede explicar teniendo en cuenta el tamaño de poro y la porosidad sabiendo que el polímero utilizado fue el mismo en todos los casos. El aumento de la concentración de polímero disminuye el flujo de disolvente en la difusión y por lo tanto, la porosidad de la membrana y el tamaño de poro medio conduce a una disminución de la hidrofilicidad de la membrana y la permeabilidad al agua. La presencia de la capa más gruesa superior observada en el estudio SEM está de acuerdo con los resultados mostrados en la figura 21; ya que el flujo de agua es inversamente proporcional al grosor de la membrana. La sub-capa es muy porosa lo que se traduce en una mayor resistencia hidráulica, se observa que el flujo de agua disminuye a medida que la capa superior se vuelve más gruesa.

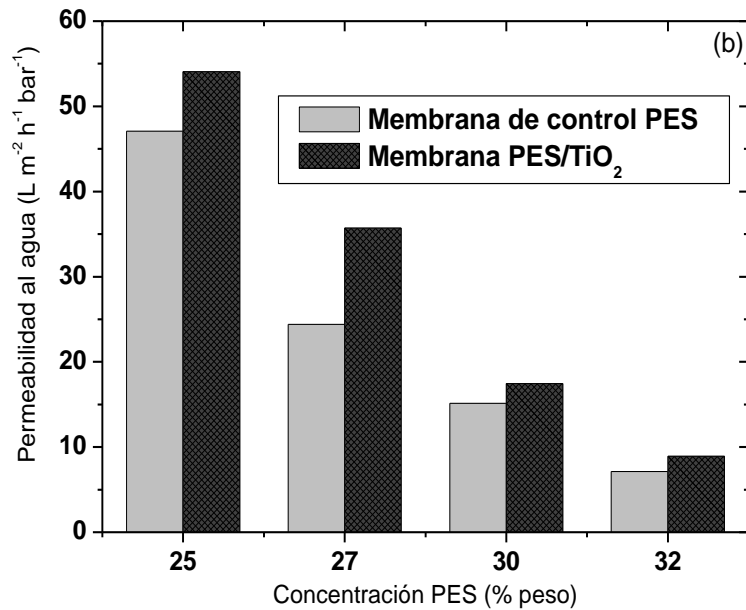


Figura 21: Efecto de la concentración de polímero sobre la permeabilidad de las membranas.

La influencia de la concentración de TiO₂ sobre la permeabilidad se investigó a través de experimentos con flujos de agua pura como se muestra en la figura 18. De acuerdo con la tendencia mostrada para las mediciones de ángulo de contacto la concentración de polímero tiene un efecto negativo en la penetración de agua como consecuencia de la disminución de la porosidad.

La explicación del aumento de la permeabilidad observado con la adición de TiO₂ podría estar asociada a la mayor afinidad al agua que presentan las nanopartículas, en comparación con el polímero hidrofóbico. Sin embargo, la presencia de TiO₂ no sólo aumenta la difusión del agua en la membrana gracias a su mayor carácter hidrofílico sino también afecta a la interacción entre el polímero y las moléculas del disolvente por el efecto de obstrucción que provoca la presencia de las nanopartículas. A medida que la velocidad de precipitación disminuye las dos fases tienen más tiempo para separarse, lo que resulta en un aumento de tamaño de los poros. Existen publicaciones en las que se informó que el intercambio entre el disolvente y no disolvente a través de la formación de la coagulación y de la membrana favorece la expansión de poros en forma de canales hacia la otra cara de la membrana lo que resulta en un aumento de tamaño de poro y la porosidad de las membranas dopadas con partículas de TiO₂ [43]. Este hecho proporciona una mejora en el rendimiento de la membrana por lo se utilizaron aditivos poliméricos solubles en agua como agentes formadores de poros [44]. Este efecto se confirmó mediante la comparación de las imágenes SEM de las membranas PES y las membranas dopadas con TiO₂.

Como se explicó anteriormente, casi todos los estudios hasta ahora se centraron en las concentraciones de nanopartículas por encima de 0,3% en peso. Los resultados que se muestran

5. RESULTADOS

en la Figura 19 son para el rango de concentración entre 0,035 y 0,375% en peso. Para estudiar las variaciones en las características de adherencia de soldadura de las membranas en función de la concentración de TiO_2 se estudio la hidrofiliicidad y la resistencia hidráulica de las membranas dopadas con las nanopartículas del óxido. Teniendo en cuenta la caracterización previa de las membranas del PES se selecciono las membranas de 27% en peso de PES.

En la Figura 22, también se ha incluido la desviación estándar de las mediciones de ángulo de contacto. Se puede observar que el ángulo de contacto y la permeabilidad de las membranas tienen una proporcionalidad inversa, a lo que podría esperarse. La permeabilidad aumenta con el incremento de la concentración de TiO_2 hasta el 0,085% en peso, siendo una variación casi lineal. A esta concentración, la penetración del agua a través de la membrana es más estable. Por lo tanto, hay dos comportamientos bien definidos asociados a diferentes rangos de concentración. La adición de nanopartículas en el rango de concentración más baja, por debajo de 0,1% en peso, podría perturbar la interacción entre el polímero y las moléculas del disolvente por el efecto de obstáculo que provocan las nanopartículas, fomentando una difusión más fácil de las moléculas de disolvente desde la matriz del polímero, lo que resulta en la formación de una membrana con una estructura más porosa [42]. Combinando distintos trabajos de investigación publicados [46, 47], se puede concluir que la porosidad de la membrana esta muy influenciada por la concentración del TiO_2 . Las razones de la mejora de la permeabilidad podrían ser el aumento de la porosidad de la membrana y la hidrofiliicidad, así como una estructura de membrana más abierta, a través de la mejora de la formación de macroporos.

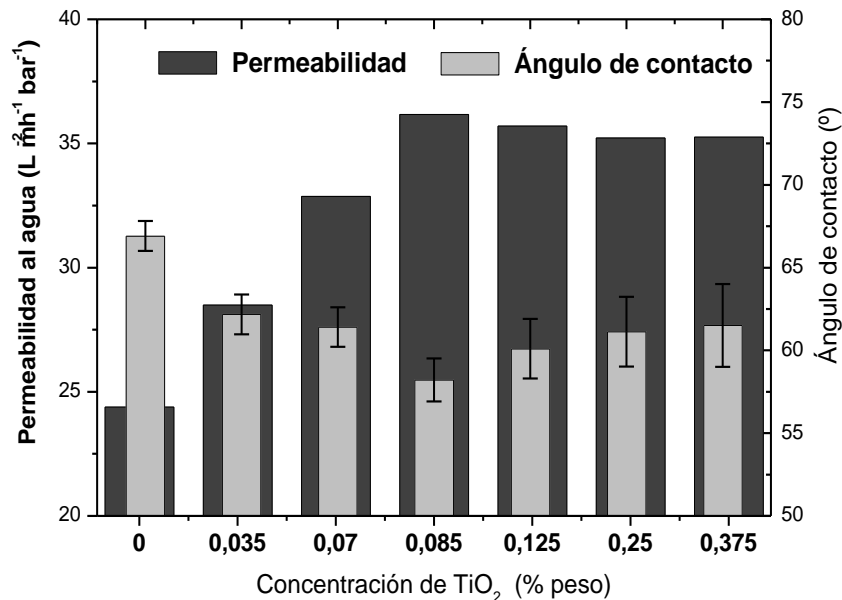


Fig. 22: Hidrofiliicidad y permeabilidad de membranas de 27% en peso de la PES / membranas dopadas con TiO_2 a concentraciones diferentes.

5. RESULTADOS

En concentraciones superiores a 0,085% en peso la permeabilidad disminuye ligeramente pero sin embargo es aún mayor que la de la membrana de PES. Pero es importante señalar que esta disminución no es relevante. Algunos investigadores han observado un comportamiento similar en concentraciones más altas de TiO_2 [47, 48]. La concentración de TiO_2 que se propone en este trabajo no es comparable con los informes de la literatura mencionados, pero la tendencia es similar, aunque menos pronunciada. Por lo tanto, las causas podrían ser similares. La permeabilidad disminuye ligeramente debido al taponamiento de los poros de la membrana de las nanopartículas en la precipitación por inmersión. Además, observando el comportamiento de las desviaciones estándar de los valores asociados a las mediciones de ángulos de contacto, se pone de manifiesto que la tasa de reproducibilidad disminuye como consecuencia de la distribución menos uniforme de TiO_2 en la superficie de la membrana (podría determinarse por la polidispersidad de las nanopartículas en la solución polimérica). La agregación de las nanopartículas, debido al aumento en la concentración se supone que tiene un efecto negativo en la reproducibilidad. La posible formación de grupos de TiO_2 afecta a la tasa de dispersión dentro de la estructura de la membrana y también en la superficie, y la distribución de tamaño de los poros de la membrana es función del tamaño de los grupos del óxido. En algunas zonas de la membrana el contenido de TiO_2 podría ser muy pobre o incluso podría estar totalmente ausente. Así, las membranas dopadas con el óxido de titanio mantendrían una estructura porosa a pesar del aumento en las concentraciones de TiO_2 , por encima de 0,085% en peso, mientras que debido a la obstrucción del poro y una disminución del tamaño medio de los poros se produce una ligera disminución de la permeabilidad.

Se observó también la influencia de la concentración de etanol utilizado en la permeabilidad de la membrana obteniéndose los siguientes resultados (figura 23):

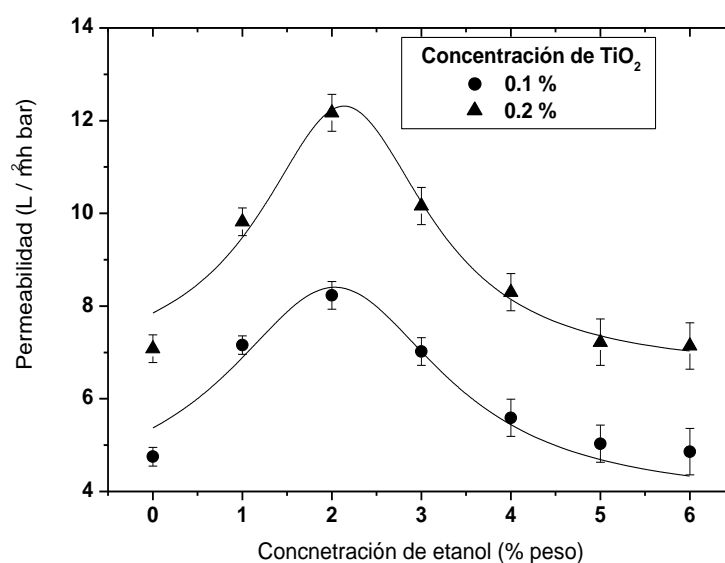


Figura 23: Permeabilidad de la membrana en función de la concentración de EtOH.

5. RESULTADOS

En la figura 23 se puede observar que la permeabilidad presenta un máximo en torno al 2% en peso de etanol independientemente de la concentración de óxido de titanio empleada, si bien en este caso la permeabilidad es mayor con una concentración más elevada de TiO_2 , como ya se explico anteriormente, este dopante le confiere un carácter más hidrofílico a la membrana y por lo tanto mejorando sus prestaciones en permeabilidad, obteniéndose un flujo depurado o de permeado mayor.

Determinación de peso molecular de corte (rechazo)

En la determinación del rechazo se trabajo con disoluciones de polietilenglicoles de distintos pesos moleculares, hasta poder observar el valor de peso molecular para el cual el rechazo es de un 90%. Para ello, se realizaron experimentos en distintas membranas. En la figura 24 se puede observar que la membrana que presenta un rechazo de un 90% a un menor peso molecular es la 27 PES/DMF 0,1 TiO_2 . Esto tiene relación con todo lo explicado anteriormente, ya que al aumentar el carácter hidrofílico de la membrana se espera poder obtener un mayor efluente pero a la ves se busca que sea lo más depurado posible. Considerando que las principales aplicaciones de las membranas de nanofiltración son la depuración de corrientes este es un factor muy importante a tener en cuenta.

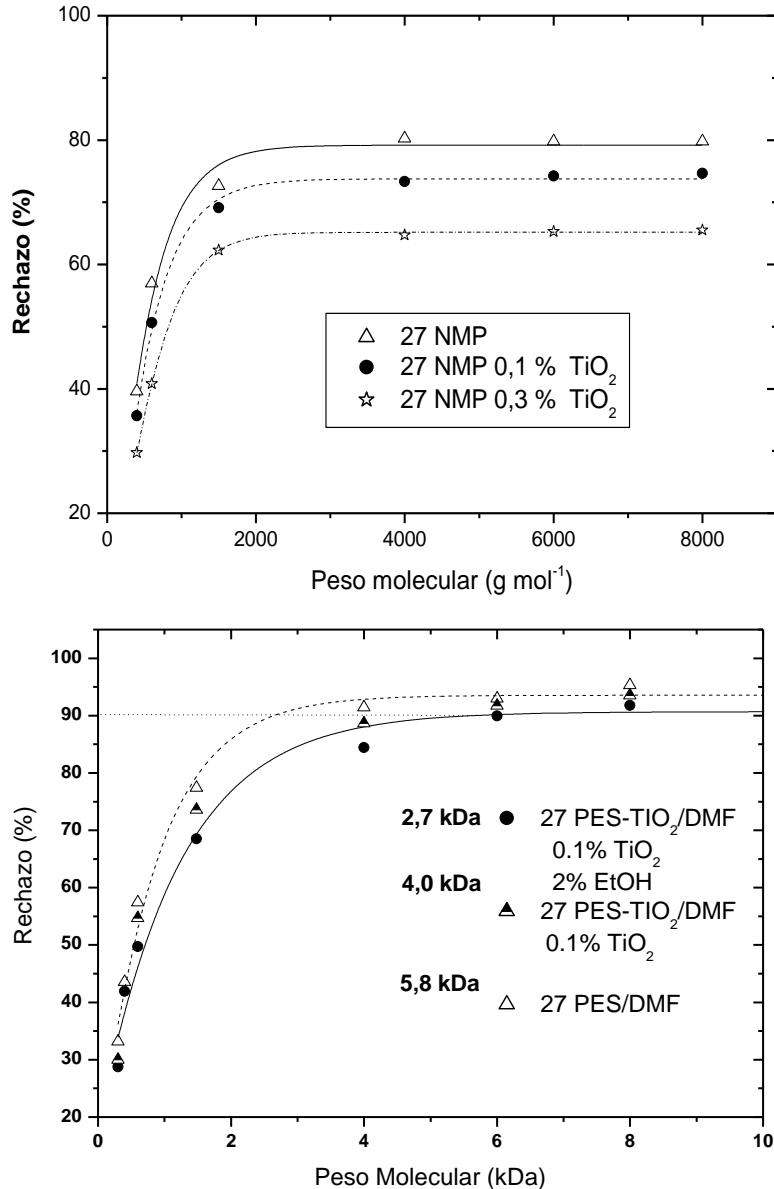


Figura 24: Rechazos de las membranas para PEG's con distinto peso molecular.

En la figura 24 se puede apreciar fácilmente que a medida que aumenta la concentración de óxido de titanio el peso molecular de corte se produce a valores menores, es decir, que aumenta la capacidad de filtrar moléculas de menor tamaño.

Para las membranas NMP, se aplicó en un caso práctico en el que se observó el rechazo de un tinte. En el rechazo de compuestos orgánicos se cree que el tamizado físico de los poros es una de las principales fuerzas impulsoras. Para describir el tamaño molecular, el parámetro que se suele utilizar es la masa molar, por lo tanto, se realizó una comparación de la capacidad de rechazo de las membranas PES y dopadas para diferentes tintes comerciales en referencia al aumento de peso molecular (ver Figura 27). La figura 27 b muestra el efecto de la concentración de polímero en el rechazo de azul de metileno disueltos en solución acuosa (5 mg L⁻¹).

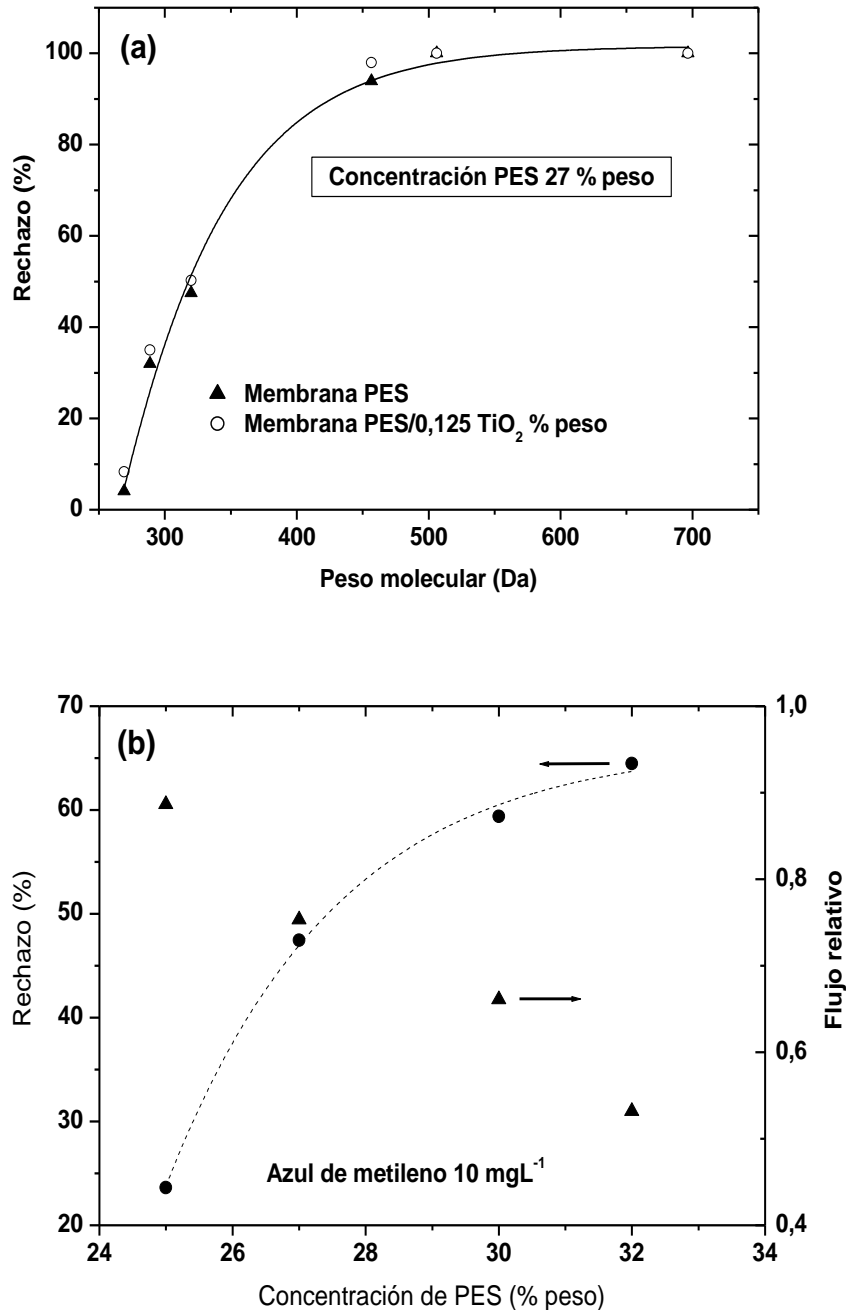


Figura 27: Rechazo observado para colorantes en las membranas NMP en función de: (a) Peso molecular del colorante, (b) la concentración de PSA

La tendencia de rechazo de los colorantes seleccionados por las membranas confirma la tendencia típica de rechazo de los compuestos orgánicos en membranas de nanofiltración, que se puede cuantificar mediante el uso de modelos MWCO [49]. La adición de nanopartículas de TiO₂ no produce una gran mejora en el potencial rechazo de las membranas fabricadas. Sin embargo, la concentración de polímero tiene un efecto significativo sobre el desempeño de rechazo de las membranas. El aumento gradual del potencial de rechazo de las membranas con mayor contenido de polímero que se ha observado se supone que es causada por el tamaño de los poros y la disminución de la porosidad. Sin embargo, la disminución observada de la

5. RESULTADOS

disminución del flujo a medida que aumenta el contenido de polímero se cree que es causada por el aumento de la hidrofobicidad de la membrana.

Como se explicó anteriormente, las nanopartículas de TiO_2 (además de su carácter hidrofílico) pueden ser consideradas como un aditivo para la formación de poros como consecuencia de su efecto obstáculo en el disolvente o tasa de difusión del agua. También hay que considerar el hecho que mientras otros aditivos que se utilizan también como formadores de poro, como la polivinilpirrolidona y polietilenglicol, son solubles en agua y por lo tanto se eliminan de la estructura de la membrana al final del proceso de inversión de fases, en cambio las nanopartículas de TiO_2 quedan retenidas en la membrana. Así, la obstrucción de los poros de la membrana por las nanopartículas durante el proceso de inversión de fases es otro de los efectos intrínsecos que deben ser considerados para la comprensión del funcionamiento de las membranas dopadas con TiO_2 [50].

El rechazo de azul de metileno disminuye a medida que el contenido de TiO_2 se incrementa hasta un valor de 0.085% en peso, lo que es acorde a la mejora de la permeabilidad. A mayores concentraciones, el rechazo de los tintes es mayor. A lo largo del intervalo de concentración más baja la tendencia de rechazo observada podría estar asociada con un aumento de tamaño de poro y la porosidad de la membrana. En concentraciones superiores a 0,085% en peso, se postula que cuanto mayor son los poros de las membranas que están conectados por las nanopartículas, causando un aumento en el rechazo de solutos orgánicos. Las moléculas de agua son pequeñas y por ello pasan a través de las membranas con mayor facilidad, motivo por el cual la permeabilidad no se ve muy afectada. Como se explicó anteriormente, el aumento en la concentración de nanopartículas pueden ir acompañadas de fenómenos desfavorables como la agregación de las partículas, lo que provoca una disminución de la tasa de dispersión de TiO_2 en la solución polimérica, y por lo tanto en la estructura de la membrana. Mientras que cuando disminuye el número específico de los nanopartículas, ya sea tanto de grupos o menos núcleos agregados, la capacidad total para la formación de poros del TiO_2 como aditivo debe ser menor y por lo tanto la distribución de tamaño de poro cambia, siendo la distribución de tamaños más probable cerca de la media del tamaño de poros de la membrana PES. El rechazo que se observó en membranas con concentración de TiO_2 mayor a 0,085% en peso es similar al rechazo que presentan las membranas sin dopar, ya que el impedimento estérico (tamaño de poro) en ambos tipos de membranas es en promedio comparable.

5.6 Estudio del ensuciamiento

Los flujos relativos a través de la membrana de control (PES) y las membranas dopadas a diferentes concentraciones de TiO_2 se muestran en la Figura 28. Los resultados muestran claramente que el ensuciamiento en la membrana dopada TiO_2 se reduce al mínimo. La tasa y el grado de ensuciamiento de la membrana disminuyen drásticamente (en torno al 12%).

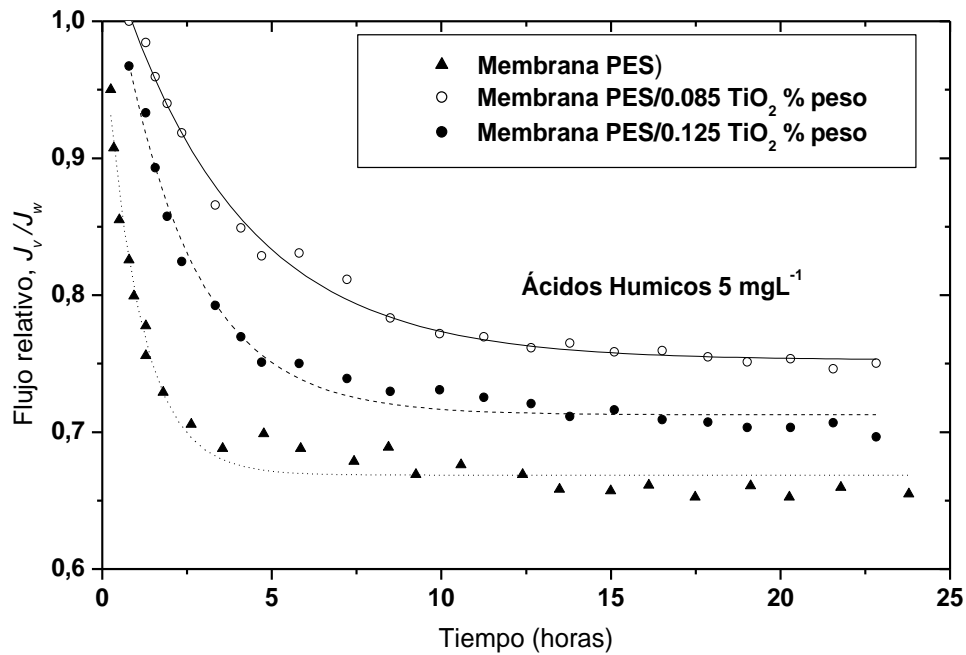


Figura 28: Evolución temporal del ensuciamiento en membranas PES/NMP.

Se observó un máximo en la resistencia al ensuciamiento en las membranas fabricadas para aquella dopada con un 0,085% en peso. Este máximo corresponde al óptimo (mayor) valor que se obtuvo también a partir del análisis de permeabilidad, y también con el ángulo de contacto menor (mayor hidrofiliidad). Considerando que el ensuciamiento en este caso es por causa de la adsorción de contaminantes sobre la superficie de la membrana, la probabilidad de la adsorción de HAC en la superficie de la membrana disminuye con la adición de nanopartículas de TiO_2 como consecuencia del aumento de hidrofiliidad de la membrana. Se mejora aparentemente las propiedades anti-ensuciamiento en un 12%, el cual es un valor similar al obtenido por otros investigadores, pero incluso con cantidades de nanopartículas mayores [43, 48]. Se puede concluir que es posible lograr una mejora de las propiedades de la membrana contra el ensuciamiento en el rango de baja concentración que se propone en este trabajo.

El flujo disminuyó en todas las membranas rápidamente al comienzo de cada experimento de filtración. Sin embargo, la saturación de la membrana, una condición del rendimiento de la membrana cuando la membrana muestra un estado estacionario en el flujo, es más rápido en

5. RESULTADOS

alcanzarlo en las membranas PES (aprox. 5 horas). Se observó que las membranas dopadas presentaba un flujo casi constante después de aproximadamente 10 horas. La adsorción orgánica es considerada como el primer paso en el ensuciamiento de la membrana, y depende en gran manera de las propiedades físico-químicas de la membrana y de las nanopartículas, especialmente la afinidad de éstas hacia el material de la membrana. Se ha encontrado que las sustancias orgánicas tienen una mayor tendencia a adsorberse y depositarse en las superficies hidrofóbicas y por lo tanto, la adsorción de compuestos hidrofóbicos se produce con relativa rapidez dando como resultado un flujo normalizado estable [51]. Se puede concluir que la adsorción de ácidos húmicos en la superficie de la membrana PES ocurre en un intervalo de tiempo pequeño, debido al carácter más hidrofóbico del material polimérico en comparación con las membranas dopadas con TiO_2 que presentan un carácter más hidrofílico. Este comportamiento ha sido confirmado previamente por el modelado de la disminución del flujo basado en la termodinámica de la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie de la membrana de nanofiltración [52].

En la figura 29 se observa la evolución del ensuciamiento en membranas DMF, se observa un notable incremento en la permeabilidad de la membrana cuando se añade TiO_2 y etanol. Esta medida de flujo de permeado es a diferencia del caso anterior, una medida directa del flujo. En la figura 28 se compara con flujo relativo (flujo de permeado/flujo de agua pura) y en la figura 29 con el flujo de permeado por lo que son dos maneras de caracterizar el ensuciamiento.

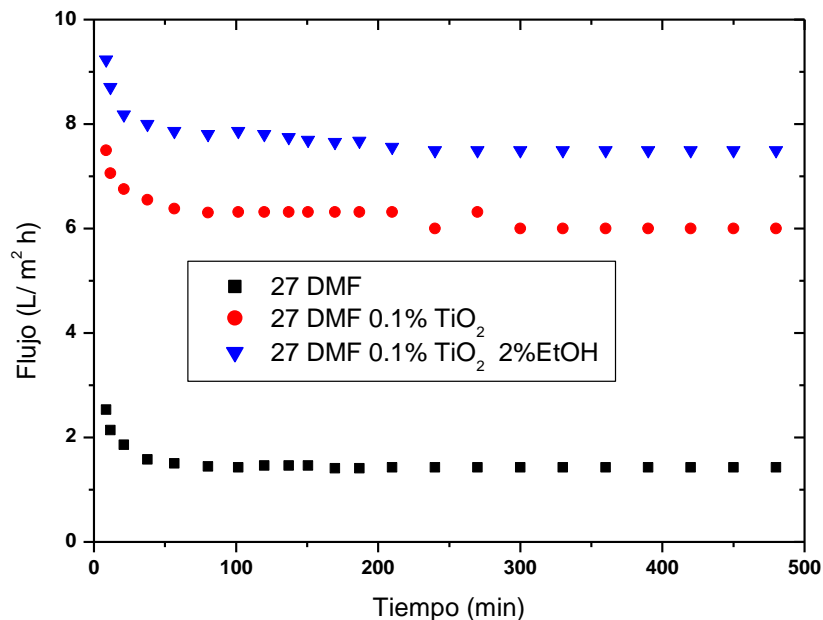


Figura 29: Evolución temporal del ensuciamiento en membranas PES/DMF.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

De acuerdo a los estudios realizados en el presente trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La determinación de la distribución de tamaño de partícula en disolución mostró la importancia de considerar los efectos asociados a la agregación y floculación de partículas. El tamaño medio de las mismas aumenta en un orden de magnitud al dispersarlas en la disolución polimérica. Se comprobó además la importancia de las interacciones electrostáticas (doble capa eléctrica) en el grado de dispersión de las partículas en disoluciones acuosas.
2. La concentración de polímero tiene un efecto negativo sobre la permeabilidad de la membrana. Un aumento de la fracción polimérica provoca una disminución de la porosidad y del tamaño de poro de las membranas en detrimento del flujo. Consecuentemente el rechazo de la membrana aumenta por consideraciones estéricas.
3. Los estudios de ángulo de contacto y SEM mostraron que la incorporación de nanopartículas de TiO_2 provoca un aumento de la hidrofiliidad de la membrana (reducción de 75° a 55° en θ), así como incrementa su porosidad y el tamaño de poro medio de las mismas. Ambos efectos contribuyen a mejorar considerablemente la permeación de agua a través de la membrana, así como su permeabilidad. Esta tendencia fue confirmada para diferentes concentraciones de polímero.
4. La capacidad de rechazo de las membranas dopadas con relación al blanco mostraron un leve caída del rechazo para solutos hidrófilos (PEG's), mientras que para los colorantes hidrófobos el rechazo apenas se ve afectado. Este comportamiento se asocia al aumento del carácter hidrófilo de la superficie de las membranas dopadas por la incorporación de TiO_2 .
5. El uso de etanol como disolvente del polímero en cuestión mostró la existencia de un valor óptimo de concentración. El efecto del EtOH se asocia a fenómenos de agregación de las nanopartículas. Al aumentar el tamaño de las mismas el efecto obstáculo que representan durante el proceso de inversión de fases se engrandece.
6. La resistencia térmica de las membranas se ve favorecida por la adición del óxido metálico, mientras que lejos de mejorar mecánicamente, empobrece la resistencia mecánica por el efecto que provoca en la porosidad de las membranas.

6. CONCLUSIONES

7. La resistencia al ensuciamiento, determinada por la evolución temporal del flujo de permeado aumentó considerablemente en las membranas dopadas.
8. Finalmente se quisiera resaltar que todas las mejoras encontradas en el funcionamiento de las membranas se alcanzan en un intervalo de concentración de TiO_2 muy bajo y dichas mejoras son comparables con las citadas por diferentes autores en la bibliografía consultada, usando en su caso contenidos de TiO_2 superiores, en algunos casos de hasta un orden de magnitud.

Como posibles trabajos de investigación se proponen los siguientes:

- Profundizar en la influencia del EtOH como co-disolvente en la estructura de la membrana y las consecuencias que puede provocar tanto en la hidrofiliidad como la permeabilidad al agua de las mismas.
- Estudiar las posibles aplicaciones de las membranas de nanofiltración dopadas con óxido de titanio en procesos mixtos de nanofiltración-catálisis. Posible incrustación de otras nanopartículas en membranas para aplicación en procesos catalíticos.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales, Informe de vigilancia Tecnológica.
- [2] Mathias Ulbricht, Advanced Functional Polymer Membranes. *Polymer* 47 (2006) 2217-2262
- [3] Enrica Fontananova, Johannes C. Jansen, Alessandra Cristiano, Efrem Curcio, Enrico Drioli. Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranas. *Desalination* 192 (2006) 190 – 197.
- [4] E. Drioli, E. Curcio and G. DiProfio, *Cherd J* 83 (2005) 1 – 11.
- [5] Lennetech, Water Treatment Solutions
- [6] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Techonology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [7] Andrzej B. Koltuniewicz and Enrico Drioli, *Membranes in Clean Technologies* 1.
- [8] KOCH Membrane Systems, Romicon Hollow fiber membranes.
- [9] Jaime Humberto Mendoza Cachón, Uso de las tecnologías de membranas en la clarificación de vinos (2010), Universidad Del Valle (Cali – Colombia).
- [10] M. T. Doménech Carbó, Aura Castro, Evaluation of the phase inversion process as an application method for synthetic polymers in conservation work.
- [11] Guiping Wu, Shuying Gan, Longzhe Cui, Youyi Xu, Preparation and Characterization of PES/TiO₂ composite membranes.
- [12] Opong. W.S. and Sydney, A.L. (1991) Hydraulic permeability of protenin layers deposited during ultratiltration. *J. Colloid Interface*.
- [13] Parhnam, C.S. and Davis, R.H. (1996) Protein recovery from bacterial cell debris using crossflow microfiltration with backpulsing. *J.Membr.*
- [14] Manabe, S. (1996) Viral safety and evaluation of viral clearance from pharmaceutical products., in *Dev. Biol. Stand.*
- [15] Manabe, S. (2002) Novel application of virus removal membrane developed in order to minimize virus infrection from bio-drug. *Membrane*.
- [16] L. Ming-Liang, Z. Jian-Qing, T. Wu, P. Chun Sheng, Hydrophilic modirication of poly (ehtersulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assambly of TiO₂ nanoparticles, *ppl. Sufj Sci* 249 (2005) 76-84

7. BIBLIOGRAFÍA

- [17] J. Pieracci, J.V. Crivello, G. Belfort, Increasing membrana permeability of UV-modified poly (ether sulfone) ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci* 202 (2002) 1-16
- [18] F.G. Wilhelm, I.G.M Punt, N.F.A Van Der Vegt, Cationpermeable membranes from blends of sulfonated poly (etherether ketone) and poly (ether sulfone), *J. Membr. Sci.* 199 (2002) 167 - 176
- [19] I.C. Kim, J.G. Choi, T.M. Tak, Sulfonated polyethersulfone by heterogeneous method and its membrane performance, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2046-2055.
- [20] M.L. Steen, A.C. Jordan, E.R. Fisher, Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment, *J. Membr. Sci* 204 (2002) 341 -357.
- [21] Y. Yanan, W. Peng, Preparation and characterizations of a new PS/TiO₂ hybrid membranes by sol-gel process, *Polymer* 47 (2006) 2683-2688.
- [22] Jian-Hua Li, You-Yi Xu, Li-Ping Zhu, Jian-Hua Wang, Chun-Hui Du. Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance. *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 659 – 666.
- [23] R. Sheikholeslami, Fouling mitigation in membrane processes, *Desalination* 123 (1999) 45.
- [24] Kim KJ, Fane AG, Fell CJD, Joy DC. *J Membr. Sci* 1992; 68:79
- [25] Dr. Roberto Leyva Ramos, Centro de investigación y estudios de post grado, facultad de ciencias químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [26] W. J. Weber, Control de la calidad del agua: procesos físico-químicos.
- [27] Iwona Soroko, Andrew Livingston. Impact of TiO₂ nanoparticles on morphology and performance of crosslinked polyimide organic solvent nanofiltration (OSN) membranes. *Journal Of Membranes Science* 343 (2009) 189 - 198.
- [28] X.H. Cao, J. Ma, X.H. Shi, Z.R. Ren, Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane, *Appl. Surf. Sci* 253 (2006) 2003 – 2010.
- [29] Amir Razmjou, Jaleh Mansouri, Vicki Chen, The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes.
- [30] C. Xiaochun, M. Jum, S. Xuehua, R. Zhijun, Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2003 -2010
- [31] Sung Ho Kim, Seung-Yeop Kwak, Byeong-Hyeok Sohn, Tai Hyun Park. Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem. *Journal of Membrane Science* 211 (2003) 157 – 165.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [32] Yanan Yang, Huixuan Zhang, Peng Wang, Qingshu Sheng, Jun li. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science* 288 (2007) 231 – 238.
- [33] A. Mills, S.L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Membr. Sci* 233 (2004) 71 -78.
- [34] Qourzal et al., 2004, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*.
- [35] 38 H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S. Ismat, T. Yao-Hsuan, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 68, 1.
- [36] H. Susanto, M. Ulbricht in *Membrane Operations. Innovative Separations and Transformations* (Eds.: E. Drioli, L. Giorno), Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 26-30.
- [37] Y. Yang et al. / *Diario de Ciencia de membrana* 288 (2007)] 231-238.
- [38] Dias CR, de Pinho MN. *J Mol Liquids* 1999; 80: 117-32.
- [39] Q. Du, E. Freysz, Y.R. Shen, Surface vibrational spectroscopic studies of hydrogen-bonding and hydrophobicity, *Science* 264 (1994) 826–828.
- [40] N. Li, C. Xiao, S. An, X. Hu, *Desalination*, 2010, 250, 530.
- [41] A. Razmjou et al, *J Membr Sci* 2011, DOI:10.1016/j.memsci.2010.10.019
- [42] J.-F. Li, Z.-L. Xu, H. Yang, L.-Y. Yu, M. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255, 4725.
- [43] Rahimpour A, SS Madaeni, Taheri AH, Mansourpanah Y. *J Membr. Sci* 2008; 313: 158-69.
- [44] Han M-J, Nam S-T, *J Membr Sci* 2001; 183:235-47.
- [45] Kim IC, Lee KH, Tak TM. *J Membr Sci* 2001; 183: 235-47.
- [46] Wu G, Gan S, Cui L, Xu Y. *Appl.Surf Sci* 2008; 254: 7080-86.
- [47] Yang Y, Zhang H, Wang P, Zhen Q, Li J. *J Membr Sci* 2007; 288: 231-38.
- [48] Soroko I, Livingston A. *J Membr Sci* 2009; 343: 189-98.
- [49] López-Muñoz MJ, Sotto A, Arsuaga JM, Van der Bruggen B. *Sep Pur Technol* 2009; 66: 194-201.
- [50] Cao X, Ma J, Shi X, Ren Z. *Appl. Surf Sci* 2006 ; 253 :2003-10.
- [51] Arsuaga JM, López-Muñoz MJ, Sotto A. *Desalination* 2010; 250:829-32.
- [52] Braeken L, Boussu K, Van der Bruggen B, Vandecasteele C. *Chemphyschem* 2005; 6:10606-12.