



DEPTO. DE INGENIERIA QUIMICA  
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE  
CURSO: ELECTIVO PROCESOS DE MEMBRANAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE MEMBRANAS  
DE ULTRAFILTRACIÓN  
(DOCUMENTO 4)**

**Prof. Aldo Saavedra – Prof. Julio Romero**

## **INTRODUCCION**

En las últimas décadas se ha observado un notable desarrollo de la tecnología de ultrafiltración, proceso de separación que utiliza membranas confeccionadas con materiales poliméricos o cerámicos. La caracterización de una membrana de ultrafiltración se realiza evaluando, mediante apropiadas técnicas experimentales, los parámetros de corte nominal de peso molecular (cut-off) y permeabilidad hidráulica, los cuales se miden bajo determinadas condiciones de presión, temperatura y tipo de alimentación líquida. Esta caracterización puede resultar insuficiente en aplicaciones de mayor resolución, puesto que dos membranas que tengan similares parámetros de corte y permeabilidad pueden fraccionar una mezcla multicomponente en distinta forma, debido a diferencias en la curva de distribución de pesos moleculares de macrosolutos rechazados.

A partir de la determinación de las propiedades permeoselectivas de una membrana, se puede establecer relaciones con características físicas que inciden en la selectividad y productividad de la separación, tales como: morfología, porosidad, tamaño de poros y espesor de la membrana. Independientemente de la técnica de preparación de una membrana, se requiere su caracterización, considerando el tipo de aplicación para la cual será destinada. Cabe destacar que pequeños cambios en las condiciones de síntesis pueden producir variaciones significativas en su estructura. A este respecto, aun no se conoce con precisión el efecto de la formulación de las mezclas de componentes y las condiciones de producción, que permitan fabricar una membrana con propiedades permeoselectivas predefinidas (Tragard, 1987; Munari et al., 1990; Ho y Sirkar, 1992).

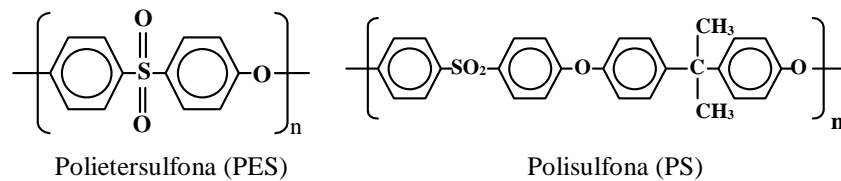
## **SINTESIS DE MEMBRANAS UF**

Las membranas porosas de micro y ultrafiltración pueden clasificarse en simétricas o asimétricas. Las membranas simétricas poseen similar tamaño de poros en toda la membrana. Este tipo de materiales se emplea en microfiltración y como soporte de membranas compuestas.

Las membranas asimétricas están constituidas por una capa polimérica ultradelgada, de espesor menor que  $0.1\mu\text{m}$ , la cual se desempeña como una barrera selectiva con poros cuya dimensión se encuentra entre  $10^{-3}$  y  $10^{-1}\mu\text{m}$ . Ésta es soportada sobre una estructura macroporosa, normalmente del mismo material y que cumple la función de soporte mecánico de la capa selectiva, lo que permite que su empleo en procesos que operan a presiones moderadas o altas (Henis y Tripodi, 1981).

Existen diferentes materiales poliméricos con los cuales se fabrican membranas asimétricas

de ultrafiltración, entre los que se cuentan la polisulfona (PSF) y la poliétersulfona (PES), debido a sus excelentes propiedades de resistencia térmica, mecánica y química. Dadas sus elevadas temperaturas de transición vítrea (190°C para PSF y 225°C para PES), les permite ser incluso sometidos a esterilización con vapor, sin que se altere físicamente la estructura de la membrana. Además, los grupos fenilsulfona y fenileter constituyentes de los polímeros, poseen una alta estabilidad oxidativa, lo que determina una resistencia al ión cloro hasta un límite de 200ppm (Henis y Tripodi, 1980). Otros polímeros utilizados en la fabricación de membranas de ultrafiltración son las poliimididas, que poseen una gran estabilidad térmica y oxidativa, y las poliamidas por su capacidad de estructurarse en forma de películas ultradelgadas.



**FIGURA 1. Estructuras químicas de polímeros utilizados en síntesis de membranas de ultrafiltración**

En general, las membranas de ultrafiltración deben satisfacer los siguientes requerimientos para su empleo en soluciones acuosas:

- Deben ser moldeables en películas lo suficientemente delgadas como para ofrecer una baja resistencia al paso de permeado.
- Deben tener una alta resistencia mecánica, tanto en condiciones secas como húmedas.
- Deben poseer propiedades hidrofílicas a fin de permitir el mayor flujo de permeado posible a través de la membrana.

## EL PROCESO DE INVERSION DE FASE

La producción de medios microporosos aplicados a procesos separativos se realiza a través de diversas técnicas de síntesis, siendo la más empleada el denominado Proceso de Inversión de Fase, mediante el cual se producen las membranas de osmosis inversa y ultrafiltración y la mayoría de las membranas de microfiltración.

Este proceso involucra la conversión de soluciones poliméricas líquidas homogéneas de dos o más componentes en un sistema de dos fases con una fase sólida rica en polímero formando la estructura rígida de la membrana y una fase líquida pobre en polímero formando los poros. La separación de fase puede ser alcanzada por cualquier mezcla polimérica, la cual forma, bajo ciertas condiciones de temperatura y composición, una solución homogénea y se separa con diferente temperatura y composición en dos fases.

La separación de fases en sistemas poliméricos está determinada por parámetros cinéticos y termodinámicos, tales como potenciales químicos, difusividades de los componentes individuales y la energía libre de Gibbs de mezclado del sistema total. La descripción del proceso de separación de fase es la clave para entender el mecanismo de formación de la membrana y por lo tanto permite

optimizar propiedades y estructuras de membrana.

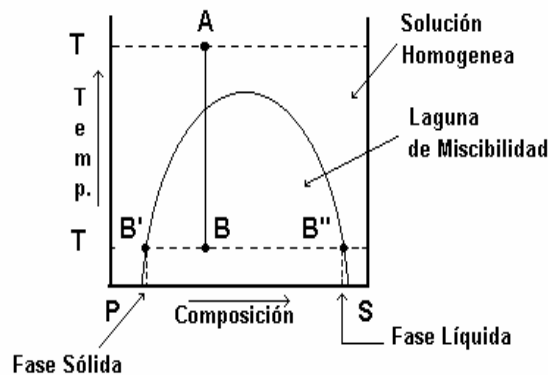
Se utilizan tres diferentes técnicas para la preparación de membrana poliméricas sintéticas por el proceso de inversión de fase:

- i ) Termogelación de una mezcla de dos o más componentes
- ii ) Evaporación de un solvente volátil de una mezcla de dos o más componentes.
- iii) Adición de un no solvente a la solución polimérica homogénea.

Los tres procedimientos pueden resultar en estructuras microporosas simétricas o en estructuras asimétricas con una piel densa en una o ambas superficies para OI, UF o MF. La suposición termodinámica simple para los tres procedimientos es que la energía libre de mezclado del sistema polimérico bajo ciertas condiciones de temperatura y composición es negativa; esto es que el sistema debería tener una laguna de miscibilidad sobre un rango de concentración y temperatura.

### ***Termogelación de una Mezcla de Dos Componentes o Proceso Térmico.***

El procedimiento más simple para obtener un sistema microporoso es la termogelación de dos componentes. En una temperatura específica, la mezcla forma una solución homogénea para todas las composiciones pero a menor temperatura aparece una laguna de miscibilidad sobre un rango definido de temperatura y composición. Esta conducta es ilustrada esquemáticamente en la figura 2, la cual muestra un diagrama de fase de una mezcla de dos componentes (polímero- solvente) en función de la temperatura.



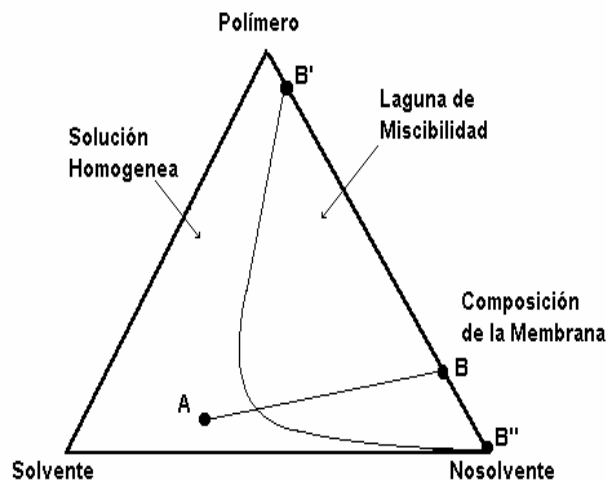
**FIGURA 2. Diagrama esquemático indicando la formación de una membrana microporosa por gelación térmica de una solución polimérica exhibiendo una laguna de miscibilidad en ciertas condiciones de temperatura y composición.**

Los puntos P y S representan los componentes polímero y solventes puros respectivamente, y los puntos sobre la línea P-S describen la mezcla de estos dos componentes. Si una mezcla homogénea de composición  $X_p$  a una temperatura  $T_1$ , indicada en el punto A de la figura 2, es enfriada a la temperatura  $T_2$ , indicada en el punto B, se separará en dos fases diferentes, cada una de ellas con composiciones indicadas por los puntos B' y B''. El punto B' representa la fase sólida rica en polímero y el punto B'' representa la fase líquida pobre en polímero. Las líneas B'-B y B''-B

representan la relación de las cantidades de las dos fases en la mezcla, es decir, la porosidad del sistema microporoso obtenido.

#### *Evaporación de un Solvente Volátil de un Sistema de Tres Componentes o Proceso Seco.*

Este método fue uno de los más frecuentemente usados en la preparación de membranas microporosas de acetato de celulosa para Osmosis Inversa. Este proceso implica la presencia de tres componentes: un polímero, un solvente volátil y un no solvente del polímero. Este sistema de tres componentes es completamente miscible sobre un cierto rango de composición y contiene una laguna de miscibilidad sobre otro rango de composición como se indica en la fig. 3, el cual representa un diagrama de fase isotérmico para los tres componentes. Los vértices del triángulo representan los componentes puros. Los lados del triángulo representan mezclas de dos componentes y cualquier punto dentro del triángulo indica una mezcla de los tres componentes. Dentro de un cierto rango definido composicionalmente de estados termodinámicos, la mezcla de los tres componentes es completamente miscible, mientras en un rango diferente -la laguna de miscibilidad- el sistema se compone de dos fases diferentes.



**Figura 3. Esquema de la formación de una membrana microporosa por evaporación de un solvente de una mezcla de tres componentes.**

Si el solvente es completamente evaporado de una mezcla de 10% de polímero, 60% de solvente y 30% de nosolvente, como se indica en el punto A de la fig. 3 la composición de la mezcla cambiará desde el punto A hasta el punto B. En este punto el sistema se compone solamente de dos componentes: polímero y nosolvente. Ya que este punto está situado dentro de la laguna de miscibilidad, el sistema se separa en dos fases: una fase rica en polímero indicada en el punto B' formando la estructura rígida y la fase pobre en polímero representada en el punto B'', formando los poros llenos de líquido de la membrana.

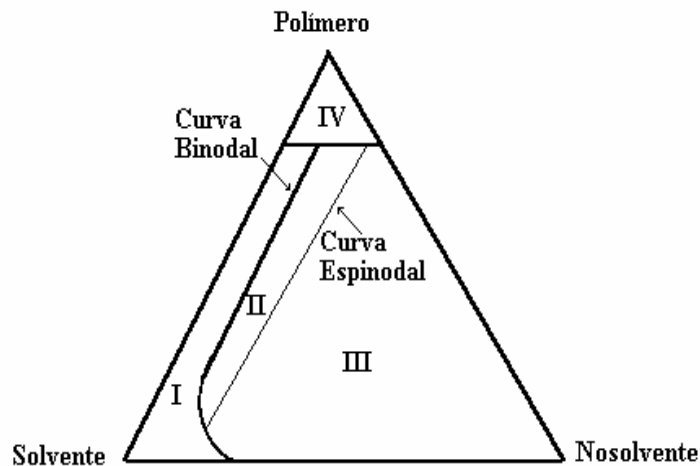
#### *Adición de un Nosolvente a una Solución Polimérica Homogénea o Proceso Húmedo.*

Esta técnica es actualmente la más usada para la preparación de membranas simétricas de MF como así también para manufacturar membranas asimétricas de UF y OI.

La técnica húmeda consiste moldear la solución polimérica sobre el soporte no tejido, dejar evaporar unos segundos el solvente y luego sumergir la película en un nosolvente miscible con el

solvente pero inmisible con el polímero, produciéndose desde una solución homogénea una separación de fase que consiste en una fase rica en polímero y otra pobre en polímero.

El proceso de formación de una membrana asimétrica (MA) no puede ser dilucidado cuantitativamente por la rápida velocidad con que se forma una membrana; parámetros cinéticos como las difusividades de los componentes de la mezcla polímero-solvente-nosolvente y sus dependencias con la composición, temperatura, viscosidad, etc.. La viscosidad local de solución y los gradientes de potencial químico que actúan como fuerzas impulsoras para la difusión de los componentes de la mezcla, son difíciles de determinar por experimentos independientes. Sin embargo, es posible una descripción cualitativa de la formación de la MA que nos permita un mejor entendimiento acerca de los efectos de las distintas variables que intervienen y cuyo conjunto resultan en una estructura final determinada.



**Figura 4. Esquema del diagrama de fase ternario para un sistema polímero, solvente y nosolvente.**

El diagrama de fase ternario del sistema Polímero/Solvente/Nosolvente está representado en la figura 4. El mismo está compuesto, y esto está aceptado, de cuatro regiones, la región I donde la solución es homogénea, la región II, donde tiene lugar la separación líquido-líquido (la fase pobre en polímero y la fase rica en polímero) delimitadas por la curva binodal y espinodal, la región III donde se produce la separación líquido-sólido donde la estructura gelifica y por último la región IV, en la cual debido a la alta concentración de polímero no existe más que una fase sólida.

La naturaleza de la MA nos induce a pensar que la formación de la piel densa sigue un camino distinto que aquel que recorre la solución para formar la subestructura porosa basándonos en que: a) Durante la etapa donde el solvente es dejado evaporar, éste lo hace primero desde la interfase aire-membrana; b) una vez sumergido el film en el baño de coagulación, la piel densa recién formada actúa como una resistencia al intercambio de nosolvente-solvente por lo tanto podemos pensar que un descenso en los parámetros cinéticos se lleva a cabo en el interior de la película moldeada y que las variaciones de composición del sistema se producen menos drásticamente que en la interfase membrana-baño de coagulación.

De lo dicho anteriormente los procesos seco y térmico conducen a membranas simétricas de tamaño de poro elevado aptas para Microfiltración. Sólo el proceso húmedo conduce a la formación

de membranas asimétricas que pueden ser destinadas tanto a separación de gases como a procesos de ultrafiltración.

Las variables respuesta de un proceso de separación mediante membranas, pueden resumirse en dos factores: productividad y separación, los cuales dependen de las propiedades físicas de la membrana y en menor medida de las condiciones de operación. Las propiedades físicas más relevantes son: porosidad, tamaño de poro y espesor de la capa activa. A su vez, estas propiedades dependen de diversas variables de fabricación, entre las que se cuentan: tipo y concentración de polímero, concentración de aditivo, espesor húmedo de la membrana y temperatura del baño de coagulación. Por otra parte, el efecto de las condiciones de operación se relaciona con la naturaleza de la alimentación líquida (composición química, tamaño y forma molecular de los solutos, concentración, etc.), fluidodinámica del sistema, configuración geométrica del módulo de membrana, temperatura y presión aplicada.

## CARACTERIZACION DE MEMBRANAS UF

Diversas técnicas de medición son empleadas para caracterizar una membrana, las que se agrupan en dos categorías:

- I. Técnicas asociadas con la medición de parámetros morfológicos de la membrana, tales como porosidad, distribución, forma y tamaño de poros, espesor, rugosidad y área superficial. Entre estas técnicas se pueden mencionar la microscopía de barrido electrónico, microscopía de fuerza atómica y porosimetría de mercurio.
- II. Técnicas asociadas con la medición de parámetros de funcionamiento de la membrana, tales como flujo de líquidos, flujo de gases, selectividad, afinidad específica, hidrofobicidad y densidad de carga. Entre estas técnicas se pueden mencionar la permeación de gases y líquidos, rechazo de solutos y permoporimetría.

Para la caracterización morfológica y funcional de las membranas de ultrafiltración se emplean diferentes métodos, los cuales pueden agruparse en dos clases:

- i) Métodos de observación directa de una muestra representativa de la membrana, tales como microscopía electrónica y/o microscopía óptica. Para el análisis de una muestra mediante microscopía electrónica se recubre la muestra con una fina capa (aprox. 300 Å) de oro/paladio o carbono, lo que permite obtener un buen contraste visual. Los métodos de observación directa permiten analizar la estructura real de la membrana, siendo posible detectar defectos tales como macroporos, grietas y espesores diferentes. Su limitación principal se relaciona con la pequeña superficie susceptible de ser analizada, además de que los poros menores de 0.01 μm están en el límite de la resolución del instrumento de medición (Marchese, 1995).
- ii) Métodos indirectos de medición de propiedades que se relacionan con el tamaño y la densidad de poros de la membrana. Los parámetros más usuales para caracterizar la estructura porosa son: tamaño medio de poros, distribución de tamaño de poros, porosidad, tortuosidad y superficie específica. Cuando se emplean métodos indirectos, los parámetros *tamaño medio de poros* y *distribución de tamaño de poros* no tienen un significado geométrico real, puesto que son calculados en base al concepto de poros cilíndricos paralelos. Otro aspecto que debe destacarse se refiere a la presencia de anisotropía en los polímeros; en este caso, los parámetros

morfológicos deben determinarse con relación a la capa superficial de la membrana.

Un resumen de los principales métodos indirectos de caracterización de membranas microporosas es el siguiente:

Método	Principio	Rango de Tamaño de Poros
Porosimetría de Mercurio	Equilibrio entre $P_{\text{externa}}$ y tensión superficial	7.5 mm a 20 Å°
Adsorción y desorción de gas	Condensación capilar Tensión superficial	500 Å° a 15 Å°
Permeación	Flujo de gases y líquidos	Amplio
Punto de burbuja	Tensión superficial	> 1000 Å°
Rechazo parcial de solutos	Relación entre tamaño del soluto y de poros	Amplio

#### Medidas de porosimetría

Los métodos de porosimetría y de punto de burbuja se utilizan para caracterizar al polímero mediante un radio (promedio) de poro,  $r_p$ , como función de la presión de penetración de un líquido en el poro,  $P_c$ , la tensión superficial del líquido,  $\sigma$ , y el ángulo de contacto polímero-fluido,  $\theta$ . Tales variables se relacionan a través de la ecuación de Laplace:

$$r_p = \frac{2 \sigma \cos \theta}{P_c}$$

#### Medidas de permeabilidad

La permeación de un fluido a través de un medio microporoso se verifica a bajas velocidades lineales, por lo cual puede aplicarse la ecuación de Hagen-Poiseuille, válida para flujo laminar:

$$J = - \frac{n \pi A \Delta P r^4}{8 \mu \delta}$$

donde  $J$  es el flujo de permeado,  $n$  la densidad de poros (número de poros/área de membrana),  $\Delta P$  la diferencia de presión transmembrana,  $\mu$  la viscosidad del fluido,  $\delta$  la longitud del poro y  $A$  el área de membrana. Si se agrupan los parámetros relacionados con la morfología de la membrana, en un coeficiente de permeabilidad,  $K$ , se obtiene la ley de Darcy para flujo unidimensional a través de un

medio poroso:

$$J = -\frac{K}{\mu} \Delta P$$

En ultrafiltración se fraccionan solutos cuyos pesos moleculares se encuentran en el rango de  $10^3$  a  $10^6$  Dalton. Con el objeto de obtener una relación entre peso molecular (M) y dimensión molecular ( $D_p$ ) se considera expresiones empíricas de la forma siguiente:

$$D_p = \alpha M^\beta$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son coeficientes que dependen del tipo y forma de la macromolécula. Para polisacáridos, se ha estimado que el valor del coeficiente  $\beta$  se encuentra en el rango entre 0.7 y 0.85.

Si se combinan las ecuaciones anteriores se deduce que para el caso de membranas de similares densidad de poros y espesor, el flujo de permeado, J, se relaciona con el corte molecular de la membrana, a partir de una ley de potencia del tipo:

$$J_p = \alpha_1 M^{\beta_1}$$

donde  $\alpha_1$  y  $\beta_1$  coeficientes que dependerán tanto del tipo y forma de la macromolécula como del tipo y morfología de la membrana. Para ultrafiltración de polisacáridos, se ha estimado un valor cercano a 3 para el coeficiente  $\beta_1$  (Salamanca, 1999).

### *Corte Molecular*

La selectividad de una membrana de ultrafiltración se caracteriza a través de la función rechazo,  $\xi_i$ , la cual se define como:

$$\xi_i = 1 - \frac{x_{pi}}{x_{ai}}$$

donde  $x_{pi}$  y  $x_{ai}$  son las concentraciones máxicas, de peso molecular  $M_i$ , de la alimentación y permeado, respectivamente. El peso molecular para el cual se obtiene un rechazo del 90% corresponde al *corte molecular* o *cut-off*, parámetro característico de una membrana de ultrafiltración.

La función rechazo tiene una interpretación estadística y puede ser representada por una función de Boltzmann, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$\Phi = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{1 + \exp\left(\frac{M_i - \alpha_3}{\alpha_4}\right)} + \alpha_2$$

donde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\alpha_4$  son parámetros de ajuste, los cuales se obtienen mediante un programa optimizador, a partir de datos experimentales de rechazo en función del peso molecular.

El corte molecular de una membrana es dependiente de la presión de operación, debido a que durante la filtración, las macromoléculas se ven sometidas a esfuerzos y deformaciones que facilitan su permeación a través de la red porosa de la membrana. Por consiguiente, un aumento en la presión de operación debe traducirse en una disminución del coeficiente de rechazo.



## ESTRUCTURA DE LAS MEMBRANAS

Las membranas de ultrafiltración pueden fabricarse con alguna de las siguientes estructuras:

1. **Membranas simétricas (isotrópicas):** Membranas que poseen la misma estructura y están confeccionadas con el mismo material.
2. **Membranas asimétricas (anisotrópicas):** Membranas químicamente homogéneas, pero físicamente diferentes. La capa superior es muy delgada, compacta y corresponde a la capa filtrante efectiva. La capa inferior es de estructura más abierta, esponjosa y sirve de soporte mecánico.
3. **Membranas anisotrópicas compuestas:** Estas membranas contienen capas fabricadas con distintos polímeros. La primera película muy delgada es la capa filtrante, la cual se encuentra soportada sobre una segunda película microporosa que sirve como soporte mecánico.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Craver C., Polymer Characterization, Cap.17, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, Atlanta, (1987).
2. Henis J.M. y Tripodi M.K, U.S. Patent, 4, 230-463, (1980).
3. Henis J.M. y Tripodi M.K., J. Membrane Science, 8, 223-233, (1981).
4. Ho W.S.W y Sirkar K., Membrane Handbook, Ed. Chapman & Hall (1992).
5. Kesting R.E., Synthetic Polymeric Membranes, Ed. Willey-Interscience, New York, (1985).
6. Marchese J., Procesos con Membranas, Cap. 4, Editorial Universitaria San Luis, Argentina, (1995).
7. Munari S., Bottino A., Camera Roda G. y Capanelli, G., Preparation of Ultrafiltration Membranes. State of the Art, Desalination, 77, 85-100 (1990).
8. Salamanca T., Caracterización de Membranas Planas de Ultrafiltración Mediante Técnicas de Permeación de Carbohidratos, Trabajo de Titulación para Ingeniero de Ejecución en Química, Universidad de Santiago de Chile (1999).
9. Tragard G., Characterization of UF Membranes, ed. Tragard G., Lund University, Suecia, (1987).