

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO, CON RELACION A LAS PROPIEDADES TEXTURALES, DE MEMBRANAS HIDROFILICAS SEMIPERMEABLES EN LA REMOCIÓN DE SALES

Performance of hydrophilic membranes to remove salts, based on their textural properties

RESUMEN

Se investigó el comportamiento, con relación a las propiedades texturales, de membranas elastoméricas termoplásticas en la remoción de compuestos binarios tales como cloruro, selenato, borato de sodio y soluciones acuosas de glucosa. Se analizaron membranas tubulares de 36 fibras y laminas corrugadas con 32 canales. Estudios de microscopia electrónica mostraron que las sales se depositaron preferencialmente en la superficie interna de la membrana causando un bloqueo de los microporos, que se estimaron están en el rango entre 0,1-1nm. Los resultados muestran una relación directa entre las propiedades texturales de la membrana y el grado de remoción de sales.

PALABRAS CLAVES: Pervaporación, Membranas, SEM, Configuración Reactor.

ABSTRACT

The performance of elastomeric thermoplastic membranes, in relation to their textural properties, to remove binary compounds such as selenate, borate, sodium chloride and glucose was investigated. Tubular membranes with 32 fibers and corrugated sheet membranes with 32 channels were analysed. A scanning electron microscopic study showed that the permeating salts were preferentially deposited on the inner surface of the membranes blocking the micropores, which were estimated in the range of 0,1 to 1 nm. The results revealed a direct relation between the textural properties and the removal of salts from water.

KEYWORDS: Pervaporation, Membranes, SEM, Reactor Configuration.

EDGAR QUIÑONES B

Ingeniero Civil, Ph. D.
Profesor Asistente
Universidad de Cartagena
equinonesb@unicartagena.edu.co

JAVIER MOUTHON B

Ingeniero Civil, Candidate Ph. D.
Profesor Asociado
Universidad de Cartagena
jmouthonb@unicartagena.edu.co

A. LILIANA BARBOSA L

Químico, Ph. D.
Profesor Asociado
Universidad de Cartagena
abarbosal@unicartagena.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Pervaporación es un proceso de separación utilizado ampliamente por ingenieros ambientales como un sistema de tratamiento de aguas para remover compuestos orgánicos volátiles y sales del agua [1], [2], [3], [4], para separar mezclas con puntos de ebullición cercanos [5] y para recuperar en forma directa, subproductos que resulten de la fermentación de soluciones químicas [6]. Sin embargo, a pesar de este gran número de trabajos, todavía son necesarios muchos más para hacer de las aplicaciones de la membrana un proceso económico y eficiente de tal manera que pueda ser asequible en países en desarrollo, como Colombia.

El problema del uso de las membranas tiene dos facetas la primera esta relacionado con los costos de producción, es por tal razón que compañías como E.I. DuPont de Nemours and Company de Canadá están continuamente desarrollando nuevos polímeros a menor costo con estructuras hidrofílicas e hidrofóbicas de carácter iónico, poly(vinylalcohol), poly(vinylpyrrolidone),

poly(dimethylsiloxane), polyether-block-polyimide y polypropylene, respectivamente [7]. La segunda, esta relacionada con la eficiencia, la mayoría de estudios para remoción de sales se han adelantado con membranas empleando el proceso de osmosis inversa [8], [9] obteniendo eficiencias alrededor del 75% de remoción, sin embargo aquí este estudio se plantea la remoción de sales utilizando un nuevo proceso desarrollado en los últimos 30 años llamado pervaporación que ha presentado ventajas económicas, en comparación con los métodos tradicionales como osmosis inversa, destilación y absorción.

2. MARCO TEORICO

La pervaporación es la evaporación selectiva de un componente de una solución líquida al poner esta en contacto con una membrana densa o semi-permeable. Para describir el proceso se asume que la membrana es compacta y que el flujo se debe a un gradiente de concentraciones entre el rechazo (alta concentración) y el

permeado (baja concentración), (Figura 1). Una Sustancia permeará si su naturaleza es afín a la membrana (se disuelve en la membrana) y no permeará en caso contrario. El gradiente de concentraciones se logra sometiendo el permeado a presiones negativas (a nivel práctico a una presión lo suficientemente baja que la presión de vapor del compuesto que permea).

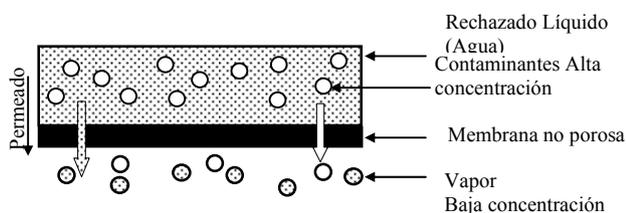


Figura 1. Esquema general de la preevaporación en membranas compactas.

El proceso de pervaporación es evaluado comúnmente en términos de flujo de masa permeada (J) y el factor de separación de la membrana. El flujo de masa permeada se define como la cantidad de masa (N) de un compuesto que se transporta a través de la membrana por unidad de tiempo (t) y por unidad de área (A).

$$J = \frac{N}{At} \quad (1)$$

y el grado de remoción (β), para soluciones muy diluidas, puede definirse como uno menos la relación entre la concentración de un compuesto (i) en el lado de baja concentración (C_p) y la concentración de ese mismo compuesto, i , en el lado de alta concentración (C_f). Matemáticamente se describe:

$$\beta = 1 - \frac{C_{p,i}}{C_{f,i}} \quad (2)$$

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Tipo de membranas

Las membranas de naturaleza orgánica fueron suministradas por la compañía E.I. Dupont de Nemours and Company en Canadá y se clasificaron químicamente como: elastoméricas termoplásticas fabricadas con esteres tipo copoliéster de naturaleza hidrofílica las cuales poseen ventajas como una resistencia alta al ataque químico y excelentes propiedades mecánicas.

3.2. Configuración del reactor

Se analizaron dos tipos de configuraciones del reactor, módulos tubulares de 36 fibras (Figura 2a) y de láminas corrugadas con 32 canales (Figura 2b) descritos en trabajos anteriores [10]

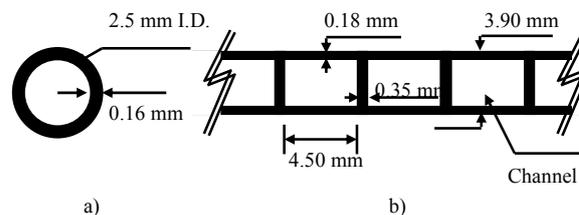


Figura 2. Configuraciones del reactor a) Tubular b) Láminas corrugadas.

3.3. Caracterización física

Para determinar las propiedades hidrofílicas se pesaron muestras, secándolas en el horno a 80°C por un periodo de 24 horas hasta peso constante quedando totalmente secas, luego fueron sumergidas en agua destilada por 48 horas permitiendo que las muestras adsorbieran agua hasta alcanzar una condición de equilibrio pesándolas nuevamente. La expansibilidad longitudinal de las membranas fueron determinadas midiendo su longitud en intervalos de 5 minutos por un periodo de una hora hasta alcanzar el equilibrio. La expansibilidad se definió como la relación porcentual entre lo que se estira la membrana y la longitud de la membrana inicial. Para determinar el espesor de la membrana se utilizó un tornillo micrométrico.

3.4. Caracterización por microscopía electrónica

Fue empleado un microscopio electrónico Hitachi S-570, utilizando el método de microscopía electrónica a bajas temperaturas, debido a lo pequeño de los poros de las membranas que requieren de un poder de resolución mayor que alcance una magnificación nominal de 10000x donde 1µm equivale a 1 cm, con esta técnica se optimizan el bombardeo de electrones creando una cantidad suficiente de electrones secundarios que mejoren la imagen con una baja relación señal ruido.

3.5. Preparación de las muestras

Muestras de 16 mm², fueron depositadas utilizando un portamuestra de cobre, con tres compartimentos en la unidad de preparación crioscópica en el equipo Emscope SP2000A usando *Tissue -Tek* como aditivo para el montaje. A continuación el portamuestra fue sumergido dentro de un baño de nitrógeno líquido a -207°C, pasándolo luego por un baño de argón antes de retirarlo para prevenir la formación de depósitos de escarcha en la superficie. Las muestras fueron sublimadas durante una hora a -80°C y a continuación se recubrieron con una capa de oro con un espesor de 30nm a condiciones de alto vacío, para ser llevadas luego al microscopio.

3.6. Preparación del agua sintética y caracterización fisicoquímica

Se escogieron compuestos binarios grado analítico, cloruro, selenato y borato de sodio y glucosa, que fueron preparados en agua Milli-Q® con una conductividad de 12 MΩ-cm en las siguientes concentraciones, cloruro de sodio 0.8%-2%, selenato de sodio de 0.056mg de Se/L a 0.154mg de Se /L y borato de sodio 3.3mg B/L a 98mg B/L y la glucosa de 37mg/L a 2300mg/L. La selección de los patrones se debió a su presencia frecuente en aguas residuales municipales. Para obtener las concentraciones del cloruro de sodio se utilizó un conductímetro iónico y para la glucosa un analizador de carbono total COT-v. Las concentraciones de boro y selenio se determinaron en un equipo de plasma acoplado inductivamente ICP con la metodología del Standard methods 3120B.

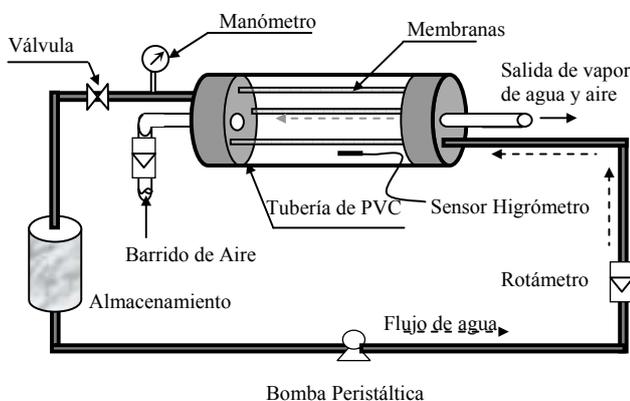


Figura 3. Unidad experimental con membranas de Preevaporación.

3.7. Ensayos de Pervaporación con Barrido de Aire

La Figura 3 muestra el esquema del equipo utilizado en este estudio para las pruebas de pervaporación con barrido de aire. La unidad consistió de un cilindro graduado de 1000 mL utilizado como tanque de alimentación y de un reactor de membrana con una longitud de 0.60 m. Las membranas fueron confinadas en el interior de una tubería cilíndrica de PVC transparente con radios de 0.08 m y 0.20 m para las membranas de fibra hueca y de laminas corrugadas, respectivamente. Las soluciones salinas fueron bombeadas con una bomba peristáltica a través de las membranas reciclando el efluente hacia el tanque de alimentación. El flujo fue medido con un rotámetro y la presión sobre las membranas fue controlada con una válvula localizada aguas abajo de la membrana como se observa en la Figura 3. El aire fue introducido dentro de la tubería cilíndrica que encierra las membranas barriendo el vapor de agua depositado sobre la superficie externa de las membranas con el objeto de mantener un bajo contenido de agua en el área del permeado. El flujo de agua que permea a través de la membrana fue estimado

monitoreando continuamente el volumen de agua en el tanque de almacenamiento en un término de 24 horas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las membranas estudiadas mostraron una capacidad hidrofílica alta, con porcentajes de absorción de agua de 39% [11]. Los resultados de la expansibilidad longitudinal en función del tiempo para las configuraciones estudiadas se muestran en la Figura 4.

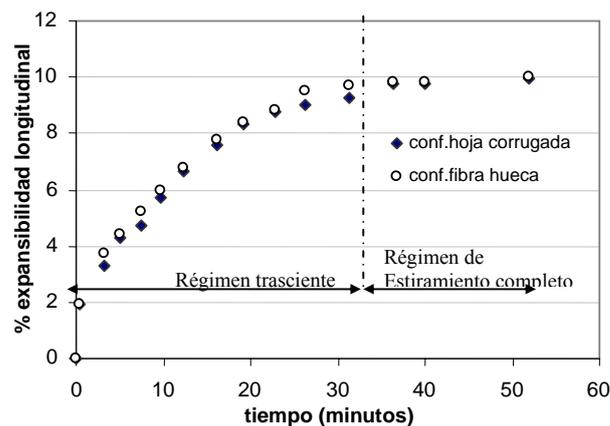


Figura 4. Expansibilidad longitudinal de la membrana hoja corrugada.

Las membranas en su estado original muestran una rápida velocidad de absorción de agua (2 g/min), guardando una relación directamente proporcional entre el porcentaje de expansibilidad longitudinal y el tiempo de inmersión, durante los primeros veinte minutos, debido a que se posee una mayor superficie donde las moléculas de agua son atraídas para ser absorbidas, a medida que se obtiene la condición de saturación la relación que se aprecia es exponencial debido a que ya no existen sitios donde se localicen nuevas moléculas de agua y se ha llegado a la condición de saturación alrededor de los 40 minutos, la pequeña diferencia mostrada en el inicio de la curva puede deberse a dos factores uno de ellos la estructura misma y el otro a que los valores de espesor para las dos configuraciones fueron para la fibra hueca de 0,16mm y de hoja corrugada 0.18mm.

Con la finalidad de apreciar diferencias morfológicas y estructurales que pudieran estar relacionadas con la capacidad de remoción de las sales se realizó un estudio de microscopia electrónica SEM a bajas temperaturas.

La Figura 5a, registra las microfotografías correspondientes al reactor fibra hueca cuando aun no se ha ejercido presión mostrando que la estructura del polímero es densa y uniforme con un espesor constante a lo largo de la fibra. En la Figura 5b se apreció un aumento del radio del poro cuando se ejerce una presión superior a 200 kPa conduciendo a la ruptura del polímero y aparición de deformaciones y agrietamientos que

condujeron a la pérdida de las propiedades de la membrana (Figura 7) notándose además la aparición de escarcha en la superficie por la permeación del agua a través de la membrana que es mas notable cuando los poros son de mayor tamaño [12].

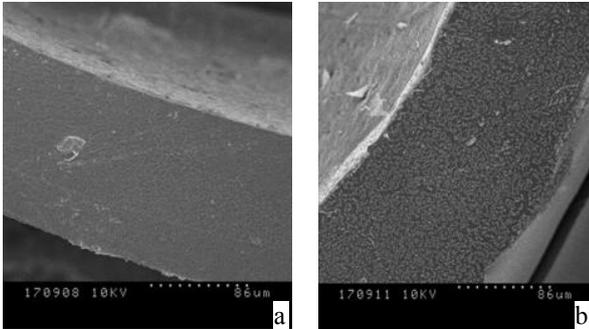


Figura 5. Imágenes de las membranas de fibra hueca (10.000x) sometidas a diferentes presiones.

La Figura 6a, registra las microfotografías correspondientes al reactor hoja corrugada original mostrando que la estructura del polímero es densa y uniforme similar a la de fibra hueca, pero que cuando se ejercen presiones superiores a 200kPa Figura 6b mostró una mayor resistencia mecánica sin presencia de fisuras esto puede deberse a su mayor espesor y/o a la presencia de tabiques internos en la configuración que la dotan de una mayor estabilidad.

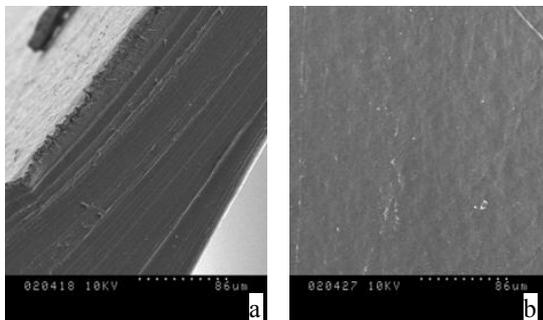


Figura 6. Imágenes de las membranas hoja corrugada (10.000x) sometidas a diferentes presiones.

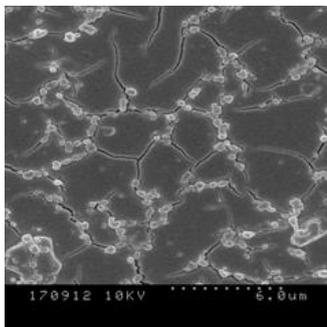


Figura 7. Membrana fibra hueca a 200kPa (10.000x).

Con el fin de establecer relaciones entre la textura y morfología de las configuraciones de membranas poliméricas ensayadas con el porcentaje de remoción y tipo de sustrato se presentan los datos reportados en la Tabla 1 los cuales permitieron concluir que en las dos configuraciones existe una selectividad por tamaño reflejada en el aumento de tamaño de poro con el tamaño promedio de la molécula a remover, sin embargo se puede apreciar que la naturaleza del sustrato también influye, para sustratos como la glucosa que es de naturaleza orgánica y sus enlaces son netamente covalentes la interacción con los poros de la membrana es débil permitiendo el paso del soluto a través de la membrana y dando porcentajes altos de remoción. Cuando se poseen solutos de naturaleza iónica tal como el cloruro de sodio y borato de sodio la interacción con los poros de la membrana es mas fuerte ofreciendo mas resistencia a la salida del soluto y por lo tanto registrándose porcentajes bajos de remoción, estos resultados están de acorde con [13].

Tipo de configuración	Tamaño del poro (nm)	Presión ejercida (KPa)	% Remoción de sales	Tipo de sustrato
Fibra hueca	≤0.1	0	0	
	0.53	30-40	78	Cloruro de sodio
	0.64	30-40	87	glucosa
	1.0	30-40	81	Borato de sodio
	Presencia de ranuras y grietas	200	No medible	
Hoja corrugada	≤0.1	0	0	
	0.53	30-40	77	Cloruro de sodio
	0.59	30-40	82	Glucosa
	1.0	30-40	78	Borato de sodio
	0.53	200	77	Cloruro de sodio

Tabla 1. Actividad de las membranas con relación al tipo de sustrato removido.

5. CONCLUSIONES

Basándonos en los resultados se pudo apreciar que existe una relación directa entre las propiedades texturales de la membrana y el grado de remoción de sales.

La resistencia mecánica de la configuración del reactor de fibra corrugado fue más elevada manteniendo la estructura aun cuando se ejerce presiones superiores a 200kPa pudiendo ser aplicable para la desalinización de efluentes acuosos a través de procesos de pervaporación.

6. AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Hongde Zhou de la Universidad de Guelph – Canada por su asesoría y a la empresa E.I. DuPont de Nemours and Company por el apoyo financiero.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Lipski, and P. Cote, "The Use of Pervaporation for the Renoval of Organic Contaminants from Water". *Environment Progress*, vol. 9, pp. 254-261, Nov. 1990.
- [2] USEPA, "Cross-Flow Pervaporation System for Removal of VOCs from Contaminated Wastewater. Innovative technology Evaluation," Unitated State Environmental Proteccion Agency, EPA, Estados Unidos, Rep. EPA/540/R-94/512, (48), Aug. 1994.
- [3] R.Jiratananon, A. Chanachai, , R. Y. M. Huang, and D. Uttapap, "Preevaporation Dehydration of Etanol-Water Mixtures with Chitosna/Hydroxythycellulose Composite Membranas I. Effect of Operating Conditions," *Journal of Membrane Science*, vol. 195, pp. 143-151, Jan. 2002.
- [4] S. K. Sikdar, "Removal of VOCs from Contaminated Groundwater and Soil by Pervaporation," Unitated State Environmental Proteccion Agency, EPA, Estados Unidos, Rep. CLEANUP CU-371, (23), 2002.
- [5] J. Sheng, "Separation of Dichloroethane-trichloroethylene Mixtures by Means of a Membrane Pervaporacion Process," *Desalination*, vol. 80, pp. 85-95, April 1991.
- [6] H. Strahman, and W. Gudernatsch, "Pervaporation in Biotechnology". In R.Y.M. Hunag (Editor), "Pervaporation Membrane Separacion Processes". *Elsevier Science Publisher-Netherlands*, pp. 363-389, 1991.
- [7] C. G. Naylor, "The Miracle of Science. Make Food Grow Where Food Can't Grow," DuPont Engineering Polymers, Canada, Rep. No 002, (60), Dic. 2003.
- [8] N. Nadav, "Boron Removal from Seawater Reverse Osmosis permeate Utilizing Selective Ion Exchange Resin," *Desalination*, vol. 124, pp. 131-135, Nov. 1999.
- [9] D. Prats, M.F. Chillon-Arias, and M. Rodríguez-pastor, "Analysis of the Influence of pH and pressure on the Elimination of Boron in Reverse Osmosis," *Desalination*, vol. 128, pp. 269-273, May 2000.
- [10] E. Quiñones-Bolaños, H. Zhou, R. Soundarrajan, and L. J. Otten, "Water and Solute Transport in Pervaporation Hydrophilic Membranes to Reclaim contaminated Water for Micro-irrigation," *Journal of Membrane Science*, vol. 252, pp. 19-28, Apr. 2005.
- [11] E. Quiñones-Bolaños, H. Zhou, and G. Parkin, "Membrane Pervaporation for Wastewater Reuse in Microirrigation," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 131, pp. 1633-1643, Dec. 2005.
- [12] W-H. Chan, Ch-F. Ng, S.Y. Lam-Leung, X. He, and O-Ch. Cheung, "Water-Alcohol Separation by Pervaporation Through Poly (amide-sulfonamide)s (PASAs) Membranes," *Journal of Applied Polymer Science. Jhon Wiley and Sons*, vol. 65, pp. 1113-1119, Aug. 1997
- [13] S. Li, V. A.Tuan, J. Falconer, and R. Noble, "Separation of 1,3-Propanediol from Aqueous Solutions Using Pervaporation through an X-type Zeolite Membrane". *Industrial & Engineering Chemistry Research, American Chemical Society*, vol. 40, pp. 1952-1959, Apr. 2001.
- [14] I. Masselin, L. Durant-Bourlier, J.-M. Laine, P.-Y. Sizaret, X. Chasseray, and D. J. Lemordant. *Journal of Membrane Science*, vol. 186, pp. 85-96, May 2001.