

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS DE PSF/ ESMECTITAS APLICACIÓN AL PROCESO DE FILTRACIÓN DE EMULSIONES

M.P. Sánchez, L.G. Fernández, C. De la Cruz, M. Gutierrez

Departamento de Química. Universidad Nacional del Comahue. ARGENTINA

E-mail: mpenasan@yahoo.com.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon membranas de matriz mixta por el método de inversión de fases. El polímero que conforma la matriz es Polisulfona (PSF). Como material de relleno se seleccionó una arcilla natural (Es) de característica hidrofílica y una funcionalización de la misma por el injerto químico de un componente silano (EsS) que le imparte cierto grado de hidrofobicidad.

Las partículas utilizadas fueron caracterizadas por técnicas de Difracción de rayos X, Espectrofotometría infrarroja, Potencial zeta y medidas de Ángulo de contacto, con el objetivo de comprobar la modificación lograda en EsS con respecto a Es.

Se sintetizaron membranas mixtas (PSF/Es y PSF/EsS) y una polimérica (PSF) como referencia y se utilizaron en la separación de hidrocarburos emulsionados en agua.

Se investigó la influencia del agregado de los diferentes materiales inorgánicos en la matriz polimérica sobre la performance en la filtración de emulsiones testigo hidrocarburo/agua (O/W) de 300 ppm de concentración nominal. Las experiencias fueron llevadas a cabo en condiciones controladas y constantes de temperatura (25°C), diferencia de presión como fuerza impulsora (55 kPa), velocidad de circulación de fluido de 2 l/min, durante un tiempo de filtración de 2h.

En una etapa previa a la filtración de emulsión, las membranas fueron sometidas a compactación con agua destilada con el objeto de no enmascarar este comportamiento característico de las membranas poliméricas con el ensuciamiento del material a filtrar. Finalizada la etapa de compactación, se determinó la permeabilidad hidráulica (Lh_0 : L/h.m².kPa) de cada una de las membranas. Los resultados muestran un valor 19% superior en el caso de PSF/Es e inferior en un 38% para el caso de PSF/EsS con respecto a la PSF.

Durante la permeación de emulsión se determinó la calidad de la corriente de permeado a través del coeficiente de Rechazo (R). En los tres casos estudiados este parámetro alcanza valores superiores al 95% indicando la bondad del proceso de separación. Se determinó además la declinación en el flujo de permeado notándose que las membranas mixtas presentan mejor performance que la polimérica.

Tópico: Tópico 5: Materiales Compuestos

Palabras Claves: Membranas Compuestas, Polisulfona, Esmectitas, Emulsión

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas de deshecho conteniendo hidrocarburos es motivo de interés. El proceso de Ultrafiltración (UF) con membranas poliméricas microporosas es ampliamente usado para tal fin. Si bien la densidad de poros y el espesor de la capa superficial de membranas asimétricas son factores importantes que condicionan el flujo y la retención, estos parámetros están fuertemente influenciados por la composición química de la membrana la que tiene una gran importancia en los procesos de adsorción y ensuciamiento sobre la superficie y dentro de los poros. La hidrofiliidad de las membranas es un importante factor a considerar en el proceso de manufactura de las mismas. Una membrana porosa adecuada para el proceso de UF deberá tener una alta permeabilidad, buena hidrofiliidad y excelente resistencia química a las corrientes a procesar.

El proceso de inversión de fases es usado en la fabricación de membranas asimétricas. Entre los variados materiales poliméricos la Polisulfona es comúnmente utilizada por su excelente estabilidad térmica, resistencia al cloro y amplios rangos de pH en los que puede ser utilizada. Sin embargo se trata de un material que presenta comportamiento hidrofóbico. Por esta razón son numerosos los intentos en modificar los materiales a fin de otorgarle al mismo, propiedades que lo hagan más atractivo para los fines propuestos.

Entre las modificaciones más comunes puede citarse el uso de mezclas de polímeros [1], el grafting de ramas hidrofílicas en polímeros hidrofóbicos [2] y la modificación superficial por deposición de films hidrofílicos sobre materiales hidrofóbicos [3].

Estudios recientes tienen en cuenta la mezcla de polímeros con material inorgánico, dispersando uniformemente partículas de TiO_2 en la matriz polimérica a base de PVDF [4,5] y de PSF [6].

No se encontraron al momento estudios sobre membranas de matriz mixtas en las que el material inorgánico fuesen partículas de materiales arcillosos. La principal ventaja de las arcillas, es su bajo costo, su elevada superficie específica y su disponibilidad. Cuando el material se dispersa en forma homogénea sobre una matriz polimérica a muy bajas proporciones, se logra una mejora en la estabilidad térmica así como en las propiedades mecánicas del material y en las propiedades de separación.

En este trabajo se prepararon membranas planas porosas de PSF por el proceso de inversión de fases. Es conocido que los efluentes oleosos son fuertemente retenidos sobre superficies hidrofóbicas como el caso de la PSF. A fin de modificar esta propiedad del material se prepararon además membranas mixtas dispersando en la solución de moldeo un material arcilloso obteniéndose así membranas de matriz mixta (PSF/Es). Con el objeto de mejorar la afinidad entre el material orgánico y el inorgánico, la arcilla natural se modificó previamente por anclaje en forma covalente de un silano, según se propone para la modificación química de sustratos inorgánicos [7]. Como resultado, se obtuvo una arcilla híbrida (EsS). Este material se utilizó como relleno para una segunda membrana de matriz mixta (PSF/EsS).

Las membranas sintetizadas, polimérica (PSF) y de matriz mixta (PSF/Es y PSF/EsS), fueron caracterizadas y probadas en experiencias de flujo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El material polímero base empleado en la síntesis de las membranas fue PSF (Amoco 35.000), con el agregado de PVP K30 (Fluka) como formador de poros y N,N DMAc (Fluka) como solvente. El material de relleno seleccionado fue un material arcilloso natural regional (Es) y la misma arcilla previamente modificada (EsS). Se utilizó agua destilada como no solvente para la precipitación de la solución polímero/arcilla.

Los materiales empleados en la modificación del material arcilloso fueron: 3-(Trimetoxisilyl)propyl methacrylate, 98% (Aldrich) (TMSPMA), una mezcla de isómeros de xilenos como solvente (Fluka) y Acetona (Cicarelli) como solvente de lavado.

Las emulsiones O/W sintéticas se prepararon a partir de un petróleo de gravedad específica 0.7 y agua destilada.

2.2. Modificación del material arcilloso

Se propuso modificar químicamente al material arcilloso a través del injerto de silanos. La arcilla natural (Es) tiene grupos hidroxilos disponibles en las superficies de las láminas y en los bordes, los que pueden utilizarse para injertar silanos en forma covalente. Este tipo de enlace es mucho más fuerte que la atracción electrostática, por lo que es muy difícil que el silano sea liberado.

La reacción se llevó a cabo contactando la arcilla en un reactor, junto con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo en un volumen adecuado de solvente. La mezcla se dejó reaccionar durante 6 horas a $140^{\circ}C$, con agitación. En estas condiciones, el silano puede reaccionar con los grupos OH presentes en la superficie de la arcilla permitiendo que el TMSPMA se injerte a las partículas mediante un enlace químico. Una vez finalizada la reacción, la arcilla silanizada (EsS) fue lavada con acetona para retirar los restos de TMSPMA que no reaccionaron y el metanol formado como subproducto. Posteriormente, el producto fue secado en rotoevaporador.

2.3. Caracterización del material

Las muestras de material arcilloso empleado en la síntesis de las membranas (Es y EsS) fueron analizadas por Difracción de rayos X (DRX) con el fin de estudiar cambios estructurales al realizar las modificaciones químicas, con un difractómetro Rigazu D-Max III-C con radiación de Cu Ka, monocromador de grafito en 35 kV y 15 mA.

Espectroscopia infrarroja (IR), en busca de los grupos funcionales y estructuras químicas presentes, para lo cual se empleó un Espectrofotómetro IR Back 500 (técnica de pastillas de KBr).

Con el objeto de analizar la presencia de grupos funcionales y estructuras químicas diferentes al material arcilloso natural se aplicó la técnica de Espectrofotometría Infrarroja (IR), empleando un Espectrofotómetro IR Back 500 (técnica de pastillas de KBr).

El comportamiento eléctrico de las distintas arcillas fue analizado en suspensiones acuosas a baja concentración a través de mediciones de potencial zeta (ζ) a distinto pH, sin control de fuerza iónica. Las mediciones fueron realizadas con un equipo ZetaMaster de Malvern Instrument. Este dispositivo determina la movilidad electroforética de las partículas en movimiento debido a un campo eléctrico de alta frecuencia. Para ello analiza el corrimiento Doppler de la luz láser dispersada por las partículas. La movilidad se relaciona con el potencial Zeta mediante la ecuación de Smoluchowsky. El protocolo experimental para la medición del potencial zeta consiste en dispersar las partículas en el medio de dispersión (acuoso) por ultrasonido y ajustar el pH al valor de 2 con HCl. La variación de pH a condiciones básicas (hasta pH= 11) fue realizado por la adición de NaOH sin volver a dispersar por ultrasonidos. Las nanopartículas fueron suspendidas con un equipo de ultrasonido Ultrasonic Cleaner Testlab y los pH medidos con un Meter Denver Instrument.

Los ángulos de contacto sobre el material Es y EsS se llevaron a cabo con la técnica de deposición de gota sobre pastillas de material.

2.4. Preparación y caracterización de las Membranas

Las membranas se prepararon en el laboratorio siguiendo la técnica de inversión de fases húmeda. La concentración de la PSF fué del 17 % en una solución de moldeo con un 5% de PVP en DMAc. Se agregaron a la solución 20% de partículas respecto del Polímero base. Para la preparación de la solución de moldeo se mantuvo en agitación la solución polimérica a temperatura ambiente, durante 15 h. Luego se adicionó el material particulado, teniendo especial cuidado a fin de asegurarse una dispersión homogénea del mismo. La solución se distribuyó con un expansor cromatográfico F02431 controlando el espesor húmedo de moldeado en 350 μ , sobre una superficie no tejida marca VILEDON 2431, la que se utilizó como soporte mecánico de la membrana, permitiendo la exposición al ambiente durante 30 s (27°C y 60% de humedad). Luego se sumergió en agua a 20°C durante media hora para permitir la inversión de fases. Las membranas así generadas se almacenaron en agua destilada con solución de azida sódica para su conservación hasta la utilización en las experiencias de flujo. A las membranas así sintetizadas se las designó como PSF, PSF/Es y PSF/EsS.

Las membranas sintetizadas fueron caracterizadas a través de mediciones de ángulo de contacto al agua. El mismo se determinó a través de una imagen digital de una gota de agua sobre la superficie de la membrana y el uso de un software de medición de ángulos MBRuler.

2.5. Experiencias de Filtración. Caracterización Funcional.

Las experiencias de filtración se llevaron a cabo en una celda plana a escala laboratorio. El fluido a filtrar (agua o emulsión según el caso) se impulsó hacia la celda de permeación con una bomba peristáltica (Masterflex I/P). Se sintetizaron emulsiones de 300 ppm de petróleo en agua destilada. Se controlaron el tiempo de agitación, patrón de flujo y velocidad de agitación durante la síntesis de las mismas.

Durante las dos primeras horas de filtración la membrana fue compactada a 55 kPa de presión transmembrana circulando agua destilada. Transcurrido este tiempo y habiendo verificado alcanzar un flujo de agua constante, se determinó en estas condiciones la permeabilidad hidráulica (Lh). Una vez conocido este parámetro característico, y sin interrumpir el funcionamiento de la bomba, se reemplazó el agua de alimentación por emulsión sintética O/W de 300 ppm de concentración nominal. Se midió el Flujo (J) de permeado en función del tiempo. La filtración se llevó a cabo a una temperatura de 25°C, 55 kPa como diferencia de presión (fuerza impulsora), caudal de alimentación 2 L/min, y tiempo de filtración 2 h, disponiendo de un área de permeación $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

El Flujo se determinó a través de mediciones gravimétricas del permeado en función del tiempo. Los datos adquiridos fueron tratados convenientemente con el fin de evaluar los parámetros que resultaron de interés. La concentración de hidrocarburo en la emulsión alimentada al sistema (C_o) así como la de la corriente de permeado (C_p) se determinó siguiendo la norma API RP 45, basada en una extracción líquido-líquido del hidrocarburo con solvente (cloroformo). La concentración del extracto se determinó con un espectrofotómetro UV-visible (MACHEREY-NAGEL), a longitud de onda $\lambda= 400$ nm, previo trazado de la curva de calibración para el hidrocarburo empleado con el objeto de cuantificar la concentración C_p .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las Partículas

En la Figura 1 se presentan los difractogramas (DRX) para las muestras Es y EsS. Para el material original se encuentra una distancia basal de 12.2 \AA , característico de una esmectita..

Puede observarse que luego de la modificación (EsS) no se nota variación en la distancia basal ($12,5 \text{ \AA}$) lo que indica que el silano no fue intercalado en el espacio interlamilar, sino que el injerto se produce en los sitios activos sobre la superficie externa y bordes rotos de la Esmectita.

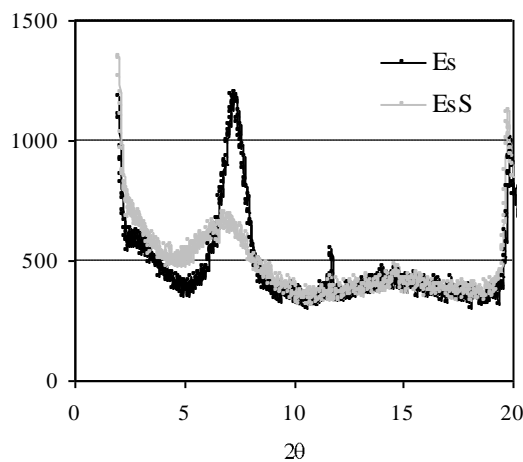


Figura 1: Difractogramas RX de Es y EsS

El análisis de la composición química del material arcilloso en estado natural (Es) permite identificar que la esmectita es sódica, Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del material arcilloso natural

| g(%) | PPC | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | SO ₃ |
|------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|-----------------|
| | 6.310 | 58.873 | 21.050 | 4.416 | 2.701 | 2.541 | 2.318 |

| g(%) | CaO | K ₂ O | TiO ₂ | MnO | CuO | SrO | ZrO ₂ |
|------|-------|------------------|------------------|-------|-------|-------|------------------|
| | 1.043 | 0.411 | 0.235 | 0.066 | 0.015 | 0.013 | 0.007 |

Los espectros IR de Es y EsS se muestran en la Figura 2. El espectro de la arcilla natural (Es) corresponde a un material con bandas características de una montmorillonita, atribuyendo el número de onda 3629 cm^{-1} al estiramiento de los enlaces OH de Al-OH y Si-OH, una banda ancha a 3437 cm^{-1} al estiramiento de enlaces OH del agua presente en la intercapa, y una banda pronunciada a 1652 cm^{-1} debido a la vibración de deformación del enlace OH del agua adsorbida. Por otro lado, se observan diferencias espectrales para el material arcilloso silanizado (EsS) en los números de onda 1750 y 1300 cm^{-1} debidos a las vibraciones de estiramiento de los grupos C=O y C-O-C del silano y a 2900 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace CH de grupos alifáticos.

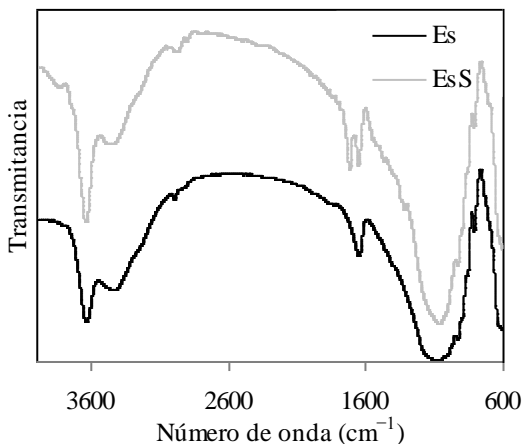


Figura 2. Espectros IR de Es y EsS.

Mediciones de potencial zeta de Es y EsS indican que no presentan punto isoeléctrico, Figura 3. Sin embargo, el aumento en el valor del potencial zeta del material silanizado indica que se ha producido el apantallamiento de los grupos oxhidrilos del material natural, sitios que sirven para el anclaje del TMSPMA.

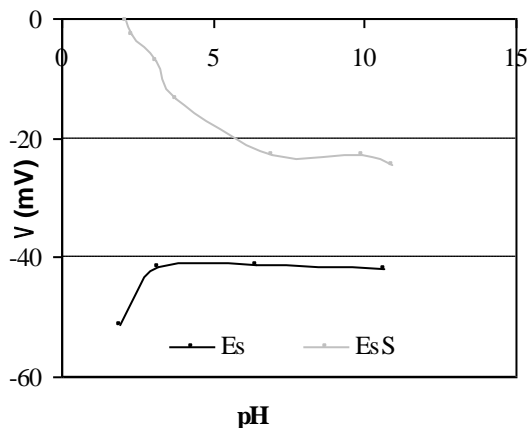


Figura 3. Potencial ζ de Es y EsS

Las partículas se caracterizaron por medidas de Ángulo de Contacto al agua (θ°). Los valores de θ° resultaron ser $<10^\circ$ y 41° para Es y EsS respectivamente, mostrando que la modificación realizada sobre la arcilla natural, altamente hidrofílica, conduce a un material con menor grado de hidrofiliidad.

Todas estas técnicas de caracterización prueban el éxito de la modificación de la arcilla natural por enlace químico del componente silano sobre su superficie.

3.2. Caracterización de las Membranas

El ángulo de contacto (θ°) al agua está asociado con la hidrofiliidad superficial. Un cambio en el mismo puede modificar la capacidad antiensuciante de las membranas. En la Tabla 2 se presentan los valores de θ° para las tres membranas estudiadas. El valor encontrado para el material polimérico (PSF), coincide con el informado por otros autores [8]. La adición de partículas, provocan una disminución en el valor de θ° , siendo más notorio en el caso de PPF/Es, por tener esta membrana partículas más hidrofílicas.

Luego del período de compactación con agua, se determinó la permeabilidad hidráulica (L_h) según la metodología detallada en 2.5. y se estimó a partir de este valor el radio medio de poros (r_p). Estos parámetros característicos se informan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros característicos estructural y funcionales de las Membranas

| Membrana | θ | $L_h:(L/hm^2.kPa)$ | $r_p:(nm)$ | R | $m:(\%)$ |
|----------|----------|--------------------|------------|------|----------|
| PSF | 85 | 4,67 | 1,30 | 95,5 | 45 |
| PSF/Es | 68 | 5,57 | 1,55 | 96 | 31 |
| PSF/EsS | 80 | 2,86 | 0,79 | 98 | 29,4 |

Las membranas se caracterizaron funcionalmente en experiencias de flujo de emulsión O/W. La declinación en el flujo de permeado como función del tiempo de filtración se muestra en la Figura 4.

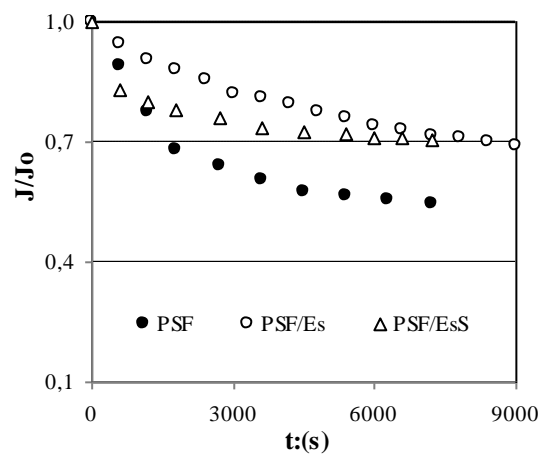


Figura 4. Declinación en el flujo de permeado

La eficiencia de la separación en el proceso de UF se cuantificó a través del coeficiente de Rechazo (R), asociado a la calidad del permeado definido según la ecuación (1)

$$R = 1 - C_p / C_o \tag{1}$$

y del coeficiente de Reducción de Flujo ($m(\%)$) relacionado con el comportamiento antiensuciante de las membranas definido según la ecuación (2)

$$m(\%) = \left(1 - \frac{J_{est}}{J_0} \right) \cdot 100 \tag{2}$$

donde C_p :(ppm) es la concentración de la corriente de permeado al tiempo final de filtración, C_o :(ppm) la concentración de la corriente de alimentación al sistema, J_0 :(L/h.m²) el flujo de permeado al inicio de la filtración de emulsión y J_{est} :(L/h.m²) el flujo de permeado al tiempo final de la filtración. Los valores hallados experimentalmente de R y $m(\%)$ se presentan en la Tabla 2.

Los resultados prueban que la presencia de material inorgánico conduce a una notoria mejora cuando las membranas son usadas para la purificación de agua contaminada por hidrocarburos. La adición del 20% de partículas, tanto de Es como de EsS, permite mitigar en forma significativa la declinación en el flujo de permeado debida al ensuciamiento con hidrocarburo sobre la superficie de la membrana y dentro de los poros de la misma. Las dos membranas de matriz mixta (PSF/Es y PSF/EsS), presentan un comportamiento similar en lo referente a la pérdida de flujo debida al ensuciamiento mostrando valores del mismo orden de $m(\%)$ e inferiores al que presenta PSF. Sin embargo para el caso de PSF/EsS la declinación de flujo es mucho mas pronunciada que para PSF/Es, lo que puede asociarse con el menor valor de Lh que presenta la misma. Esto puede deberse a interacción entre el TMSPMA de las partículas y el polímero en la solución de moldeo durante el proceso de síntesis, conduciendo a membranas con menor tamaño medio de poros como se indica en la Tabla 1. Los resultados permiten enunciar que la membrana PSF/Es presenta la mejor performance cuando es utilizada en experiencias de flujo de emulsión O/W.

4. CONCLUSIONES

Se modificaron arcillas naturales, injertando en forma covalente un componente silano sobre la superficie de las mismas. Se comprobó el éxito de la modificación por diferentes técnicas de caracterización estructural.

Las arcillas, tanto natural como modificada fueron usadas como material a adicionar en la síntesis de membranas de UF a base de polisulfona por el método de inversión de fases.

Las membranas se caracterizaron a través de mediciones de ángulo de contacto al agua y permeabilidad hidráulica. Se emplearon en experiencias de flujo de emulsiones O/W en condiciones de operación controladas y constantes.

Los resultados muestran que la adición de un 20% de partículas en la matriz polimérica mejora el comportamiento antiensuciante de las membranas por cambios en la hidrofobicidad característica de la Polisulfona.

REFERENCIAS

1. N.A.Ochoa, M. Masuelli, J. Marchese. "Effect of Hydrophlicity of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes". *J. Memb Sci.*, 226 (2003) 203-211.
2. J.F. Hester, A.M. Mayes. "Design and Performance of Foul-resistant Poly(vynylidene fluoride) Membranes Prepared in a Single-step by Surface Segregation". *J. Memb Sci.*, 202 (2002) 119-135.
3. S.P. Nunes, L. Sforca, K.V. Peinemann (1995). "Dense Hydrophilic Composite Membranes for Ultrafiltration". *J. Memb Sci.*, 106 (1995) 49-56.
4. X. Cao, J. Ma, X. Shi, Z. Ren. "Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane". *Applied Surface Science*, 253 (2006) 2003-2010.
5. S.J. Oh, N. Kim, Y.T. Lee. "Preparation and characterization of PVDF/ TiO₂ organic-inorganic composite membranes for fouling resistance improvement". *J. Memb Sci.*, 345 (2009) 13-20.
6. Y. Yang, H. Zhang, P. Wang, Q. Zheng, J. Li. (2007). "The influence of nano-sized TiO₂ filler on morphologies and properties of PSF UF membrane". *J. Memb Sci.*, 228 (2007) 231-238.
7. S.A. Alami Younssi, A. Iraqi, M. Rafiq, M. Persin, A. Larbot, J. Sarrazin. *Separation and Purification Technology*. 32 (2003) 175-179
8. Y. Yang, H. Zhang, P. Wang, Q. Zheng, J. Li. "The influence of nano-sized TiO₂ filler on morphologies and properties of PSF UF membrane". *J. Memb Sci.*, 228 (2007), p.231-238