

Trabajo Fin de Máster

Síntesis de Membranas Mixtas MOF-Polímero para Nanofiltración: Anexo

Autor/es

Carlos Echaide Górriz

Director/es

Joaquín Coronas Ceresuela
Sara Sorribas Roca

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015

Tabla de contenido

1. Anexo 1: Aspectos generales del funcionamiento de las membranas en OSN 1

1.1. Condiciones de filtración..... 1

1.1.1. Modo de operación 1

1.1.2. Estabilidad del sistema 2

2. Anexo 2: Cálculos para la OSN 4

3. Anexo 3: Imagen SEM de la membrana TFC 6

Lista de figuras 7

Lista de tablas..... 8

4. Bibliografía 9

1. Anexo 1: Aspectos generales del funcionamiento de las membranas en OSN

1.1. Condiciones de filtración

Se tienen dos características principales a la hora de realizar los experimentos que van a afectar a los resultados de nanofiltración: el modo de operación y la estabilidad del sistema con el tiempo.

1.1.1. Modo de operación

Se consideran dos modos de operación en procesos de separación por membranas: modo discontinuo, con el flujo orientado perpendicularmente a la membrana (figura 2a) o el flujo cruzado, en el que el flujo de alimentación se orienta en paralelo a la membrana (figura 2b).

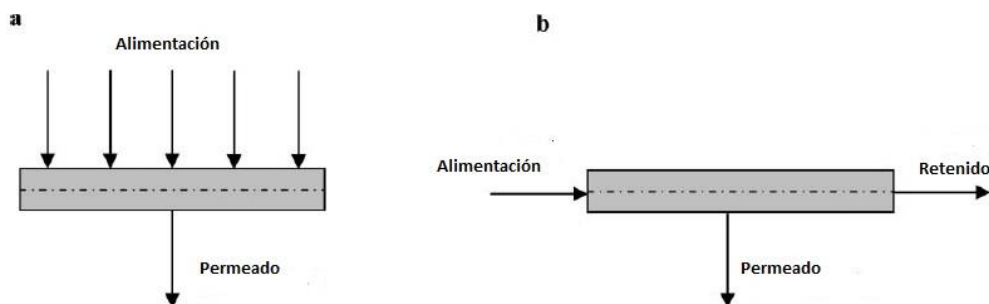


Figura 1: Tipos de flujo

Industrialmente resulta más interesante el flujo cruzado, ya que permite purificar grandes volúmenes de disolvente en continuo a través de la construcción de módulos de membrana compactos, formando parte de la intensificación de procesos que permite un ahorro de energía y costes. Sin embargo, a escala de laboratorio resulta más sencillo y barato utilizar el modo discontinuo. De hecho, la mayoría de resultados reportados en lo que a OSN se refiere han sido obtenidos a través de una instalación en discontinuo. Ante esta realidad, es preciso tener en cuenta que los ensayos llevados a cabo en un modo de operación concreto, por ejemplo en el modo en discontinuo a escala de laboratorio, no tienen por qué ser reproducibles en flujo cruzado, ya que el experimento en discontinuo tiene un tiempo limitado. En la planta experimental utilizada en este trabajo, el tiempo de operación máximo es de 1 hora, pudiéndose no haber alcanzado el estado estacionario durante este tiempo, como se muestra en la figura 2.

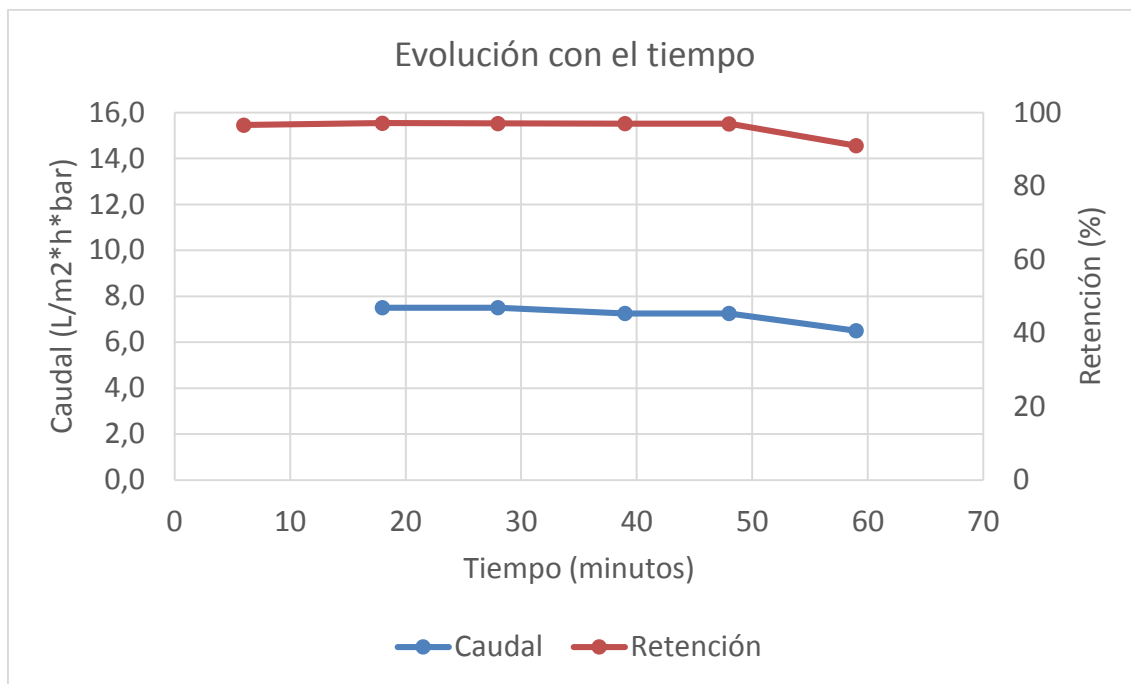


Figura 2: Evolución del caudal de permeado y la retención con el tiempo

Además, como se ha indicado en la memoria, una de las limitaciones de la OSN es la estabilidad ante un amplio rango de disolventes. Durante la síntesis de las membranas, estas experimentan varias etapas de condicionamiento para ganar estabilidad química ante los disolventes orgánicos que se utilizarán. Si las etapas de condicionamiento no se llevaran adecuadamente, las membranas no serían lo suficientemente estables y el tiempo de operación podría disminuir drásticamente. Por lo tanto, mientras que el tiempo de operación para procesos de OSN en continuo es ilimitado, alcanzando el estado estacionario a las 10-12 horas [1], en procesos de OSN en discontinuo llevados a cabo en la planta experimental de este trabajo el tiempo de operación máximo es de 1 hora. En este tiempo es posible que no se haya alcanzado el estado estacionario, tal y como se muestra en la gráfica x, por lo que los resultados obtenidos en cuanto a la permeación de la membrana no serán comparables con el sistema en continuo.

1.1.2. Estabilidad del sistema

En los procesos OSN hay que tener en cuenta diversos factores que influyen en la estabilidad de la membrana y la reproducibilidad de los resultados a lo largo del tiempo y que pueden afectar tanto al flujo de permeado como a la selectividad de la membrana. Uno de estos factores es el **ensuciamiento** de la membrana, provocado por la deposición de sustancias disueltas en la alimentación tanto en la superficie de la membrana como en las aperturas de los poros o incluso en su interior. Este fenómeno causa un descenso en la permeación de la membrana con el tiempo.

La **polarización por concentración** es otro fenómeno dentro del ensuciamiento de las membranas, en el que una alta cantidad de soluto se acumula en las cercanías de la frontera entre la disolución de alimentación y la membrana, alcanzando una concentración mayor que la del seno de la disolución alimentada. La película formada sobre la membrana provoca una reducción paulatina del flujo de permeado así como un error en la medida de retención; las partículas de soluto quedan depositadas en la superficie de la membrana, de modo que la concentración en el seno del fluido es menor que si no tuviese lugar este fenómeno, por lo tanto la retención aparece con un valor menor (ver ecuación 3). Por otro lado, la capa formada genera una resistencia adicional al flujo de permeado, provocando su reducción.

En procesos de OSN en discontinuo se han encontrado reducciones en el caudal de permeado por el incremento de concentración de soluto en el retenido (que a su vez es también la alimentación); por dicho incremento, la presión osmótica se incrementa, y como la presión ejercida sobre la alimentación es constante, la diferencia entre ambas (ecuación 4) da lugar a una presión neta ejercida menor y por lo tanto un flujo menor [1].

$$\text{Presión neta} = \Delta P - \Delta \pi \quad (\text{Ecuación 4})$$

Además, a partir de la disminución de la presión neta, el ensuciamiento de la membrana sería mucho más drástico y por lo tanto las consecuencias serían más pronunciadas.

Un último fenómeno observado por muchos autores en OSN es la disminución del flujo a corto plazo debido a la **compactación de la membrana** por la presión ejercida sobre la alimentación (que es transmitida a su vez a la membrana). Algunos autores han demostrado que cuando la membrana se pone en contacto con un disolvente, esta lo absorbe hinchándose, provocando así una permeabilidad mayor de lo que debería. Cuando se ejerce la presión de operación, la membrana se exprime, liberando el disolvente absorbido y provoca una resistencia mayor al flujo, haciéndolo descender [2]. Dado que los investigadores que han llevado a cabo el trabajo trabajaron con disolventes puros, no relacionaron el fenómeno de compactación con la polarización por concentración o con el ensuciamiento de la membrana. Aunque el fenómeno fue observado en membranas de PDMS para aplicaciones de OSN, el comportamiento es similar en otros materiales como las poliimidas (utilizadas en este trabajo) [3].

2. Anexo 2: Cálculos para la OSN

Tomando los datos de volumen en mililitros y el tiempo en minutos, la fórmula utilizada para el cálculo de caudal de permeado es la siguiente:

$$Q = \frac{\frac{V}{1000}}{A * t/60} = \left[\frac{L}{m^2 * h} \right]$$

Donde A es el área de la membrana (12 cm²), t el tiempo de medida (min) y V el volumen tomado en dicho tiempo (mL).

Para obtener la permeación, se divide la cantidad obtenida entre la presión:

$$Permeación = \frac{Q}{P} = \left[\frac{L}{m^2 * h * bar} \right]$$

Donde la presión se expresa en bares.

Para el cálculo de la selectividad de la membrana, se parte del dato de absorbancia proporcionado por el espectrofotómetro UV-Vis, previamente calibrado. Para la recta de calibrado, se parte de 200 mL de una disolución madre de Sunset Yellow en agua destilada de 40 mg/L de concentración. A partir de esta, se obtienen cinco disoluciones más de diferentes concentraciones (mostradas en la tabla siguiente).

Tabla 1: Disoluciones para el calibrado

Concentración (g/L)	Masa de colorante (g)	Volumen de agua (L)
0,01	12,5	0,025
0,005	6,25	0,025
0,001	1,25	0,025
0,0005	0,625	0,025
0,0002	0,25	0,025

Relacionando las concentraciones con las absorbancias obtenidas, se obtiene una recta de calibrado cuya ecuación es:

$$C = 0,02 * Absorbancia + 0,0003$$

Una vez obtenida la concentración de las muestras de permeado y retenido, se utiliza la ecuación siguiente para obtener la retención:

$$Retención (\%) = \left(1 - \frac{C_{permeado}}{C_{retenido}} \right) * 100$$

Donde la concentración de soluto en el permeado y el retenido se expresan en g/L y la retención en tanto por ciento (%).

3. Anexo 3: Imagen SEM de la membrana TFC

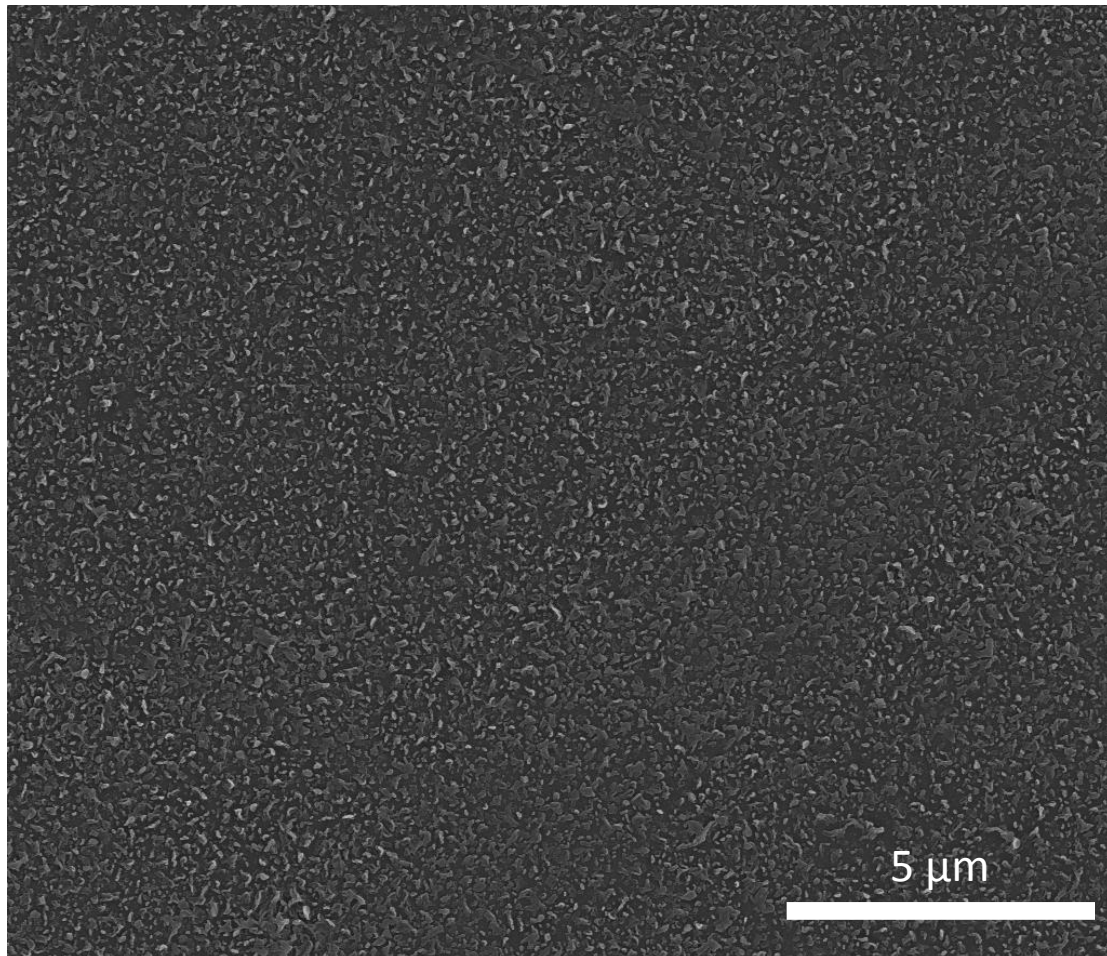


Figura 3: Imágenes de SEM de membrana TFC desde una perspectiva general

Lista de figuras

Figura 1: Tipos de flujo1

Figura 2: Evolución del caudal de permeado y la retención con el tiempo2

Figura 3: Imágenes de SEM de membrana TFC desde una perspectiva general6

Lista de tablas

Tabla 1: Disoluciones para el calibrado	4
--	----------

4. Bibliografía

- [1] Sorribas, S., Gorgojo, P., & Livingston, A. G. (2013). High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal – Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135, 15201-15208.
- [2] Vankelecom, I. F. ., De Smet, K., Gevers, L. E. ., Livingston, A., Nair, D., Aerts, S., Jacobs, P. a. (2004). Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvents through dense silicone membranes. *Journal of Membrane Science*, 231(1-2), 99–108.
- [3] White, L. S., & Nitsch, A. R. (2000). Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *Journal of Membrane Science* 179, 267–274.