



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE LAS INTERACCIONES
ENTRE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN Y
TENSOACTIVOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUÍMICA

P R E S E N T A :

Q. LILIANA VILLAFAÑA LÓPEZ

GUANAJUATO, GTO.

DICIEMBRE 2014

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y
EXACTAS, DE LA UNIVERSIDAD DE GUNAJUATO

La C. Liliana Villafaña López agradece al Consejo nacional de Ciencia y Tecnología
(CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Por medio de la presente, nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo que lleva por título:

“ESTUDIO FISICOQUÍMICO DE LAS INTERACCIONES ENTRE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN Y TENSOACTIVOS”

El cual fue realizado por la C. Liliana Villafaña López, para obtener el grado de Doctor en Química en los laboratorios del Departamento de Química (sede Pueblito de rocha), de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, bajo la dirección del Dr. Mario Ávila Rodríguez y la Dra. María del Pilar González Muñoz.

Dr. Mario Ávila Rodríguez

Dra. María del Pilar González Muñoz

Miembros del jurado del examen de titulación que para obtener el grado de Doctor en
Química presenta la C. Liliana Villafaña López.

PRESIDENTE

Dr. Gustavo Rangel Porras
Departamento de Química, Universidad de Guanajuato.

SECRETARIO

Dra. Araceli Jacobo Azuara
Departamento de Química, Universidad de Guanajuato.

VOCAL

Dra. Laura Palacio Martínez
Dpto. de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, España.

VOCAL

Dra. Estelle Couallier
Centre national de la recherche scientifique française (CNRS), Laboratoire de Génie des
Procédés, Environnement et Agroalimentaire (GEPEA), Unité mixte de recherche 6144,
Saint Nazaire.

VOCAL

Dr. Javier Guzmán Pantoja
Instituto Mexicano del Petróleo.

SUPLENTE

Dra. Juliette Lambert
Centro de Innovación Aplicada en Tecnológicas, León.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi doctorado, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

A la Universidad de Guanajuato por darme la oportunidad de crecer académicamente y aprender cosas nuevas. Por brindarme el privilegio de desarrollar mi proyecto de doctorado, por todo el apoyo y facilidades que me fueron otorgadas.

A mis asesores, Dra. María del Pilar González Muñoz y Dr. Mario Ávila Rodríguez gracias por darme la oportunidad de colaborar con ustedes, por su tiempo, amistad y por los conocimientos que me transmitieron.

A la Dra. Estelle Couallier y a l'Ecole Centrale Paris, gracias por su ayuda y apoyo para la culminación de éste trabajo.

DEDICATORIAS

A mi familia por ser parte importante de mi vida llenándola de alegría y amor, animándome y alentándome en todo momento.

A mis padres Nicolás y Concepción, por los valores que me han inculcado y por todo el apoyo brindado a lo largo de mi vida. Sobre todo por ser un excelente modelo de vida a seguir.

A mis hermanos Lorena, Ericka y Sergio, por ser un ejemplo de superación y entrega. Por haber compartido conmigo los grandes momentos de mi vida.

A cada una de las personas que estuvieron conmigo brindándome su apoyo y amistad en el transcurso de esta etapa de mi vida.

Gracias



RESUMEN

La adsorción de tensoactivos ha sido un fenómeno muy estudiado debido a que puede cambiar las propiedades de los sólidos en los que se adsorbe; sin embargo, aún no se han comprendido completamente todas las interacciones involucradas en este tipo de sistemas. Debido a lo anterior, en este trabajo se realizó un estudio de las interacciones fisicoquímicas que existen entre las membranas de UF de PES y el tensoactivo aniónico, SDS.

Se realizaron estudios cinéticos de adsorción de SDS sobre las membranas de UF de PES (5 kDa), encontrando una relación directa entre la concentración de tensoactivo en solución y la cantidad adsorbida en las membranas cuando se llega al equilibrio (120 minutos). Se realizó la caracterización de las membranas de UF antes y después de la adsorción de SDS a través de medidas de ángulo de contacto, verificando que la humectabilidad de las membranas se ve favorecida debido a la adsorción de SDS ya que existe un aumento en las cargas negativas de la membrana. También se realizó la caracterización a través de las medidas de potencial zeta confirmando el fenómeno del aumento de cargas negativas, las cuales favorecen la permeabilidad de las membranas.

Se elaboró una isoterma de adsorción encontrándose cuatro etapas bien definidas en función de la concentración del SDS. Y se propusieron diferentes ordenamientos de adsorción en función de la concentración; por debajo de la CMC los monómeros de SDS son inicialmente adsorbidos a través de la cola lipofílica. Por encima de la CMC, se forma un ordenamiento de neutralización en la superficie ya saturada con monómeros adsorbidos por la cola lipofílica, incorporándose ahora a través de la cabeza hidrofílica. Dichos ordenamientos de adsorción fueron reafirmados mediante el estudio de adsorción de SDS sobre membranas de UF de PES al primer contacto.



La estabilidad de adsorción de los monómeros de SDS en las membranas de UF de PES se estudió a partir de los equilibrios de desorción en medio no salino y de los experimentos potencial zeta y corriente de flujo a diferentes tiempos, siendo un fenómeno dependiente tanto de la concentración de SDS como del tiempo de contacto.

Finalmente se monitoreó la selectividad de la membrana para Cl^- y SO_4^{2-} antes y después de la adsorción de SDS, encontrándose un aumento del porcentaje de rechazo de más del 100% en membranas adsorbidas con el tensoactivo aniónico en comparación con las membranas sin adsorber.



SUMMARY

Surfactant adsorption phenomenon has been widely studied because of its ability to change the properties of the solids in which it is adsorbed. However, the interactions involved in these kinds of systems have not yet been fully understood. Therefore, in this work, a study of the physicochemical interactions between the PES UF membranes and the anionic surfactant SDS was performed.

Kinetic studies of the SDS adsorption on the UF PES membranes (5 kDa) have been performed, finding a direct relationship between the surfactant concentration in solution and the quantity adsorbed on the membranes at equilibrium (120 minutes). Moreover, the membrane characterization was carried out before and after SDS adsorption on the membrane, through contact angle measurements, verifying the improvement of the membranes wettability, due to augmentation of the negative charges because of the SDS adsorption. The zeta potential measurements were also performed confirming the phenomenon of increased negative charges; this augmentation favors the permeability of membranes.

An adsorption isotherm was elaborated; finding four stages well defined on function of the SDS concentration. And different adsorption systems have been proposed depending on the concentration; below the CMC, SDS monomers are initially adsorbed by the lipophilic tail. Above the CMC, a neutralization system is achieved on the surface membrane which was already saturated with the SDS monomers by the lipophilic tail; joining the new monomers currently through the hydrophilic head. Adsorption phenomenon was also confirmed through the study of SDS adsorption at first contact.



The adsorption stability of the SDS monomers on the UF PES membrane was studied from desorption equilibriums on non-saline medium, as well as the zeta potential and streaming current experiments at different periods of time. Finding that the adsorption phenomenon is dependent on both SDS concentration, and contact adsorption time.

Finally the membrane selectivity, for Cl^- and SO_4^{2-} , was monitored before and after the adsorption of SDS. Presenting an increase of the reject rate over 100% on the adsorbed anionic surfactant membranes compared with the clean membranes.



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	VII
SUMMARY	IX
GLOSARIO DE TÉRMINOS	XIX
INTRODUCCIÓN	XXIII
OBJETIVO GENERAL	XXVI
OBJETIVOS PARTICULARES	XXVI
1. ULTRAFILTRACIÓN Y TENSOACTIVOS	1
1.1 MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN (UF)	2
1.2 APLICACIONES MEMBRANAS DE UF	5
1.3 ANFÍFILOS, TENSOACTIVOS Y SURFACTANTES	6
ANFÍFILOS	6
TENSOACTIVOS Y SURFACTANTES	7
1.4 CLASIFICACIÓN DE LOS TENSOACTIVOS	8
1.5 PROPIEDADES DE LOS TENSOACTIVOS	9
PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS	9
ASOCIACIONES MOLECULARES	10
CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)	13
1.6 PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN	15
1.7 EFECTO DE LAS SALES EN LAS PROPIEDADES DE LOS TENSOACTIVOS	16
1.8 ADSORCIÓN DE TENSOACTIVOS	17
1.9 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	19
ISOTERMA DE LANGMUIR	19
ISOTERMA DE FREUNDLICH	20
ISOTERMA BET	21
1.10 MODELOS DE ADSORCIÓN DE TENSOACTIVOS	22
2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS	25
2.1 PARÁMETROS DE PERMEACIÓN	26
2.2 MEDIDAS DE INTERACCIÓN SUPERFICIE-SOLUTO	27
2.3 PROPIEDADES ELECTROCINÉTICAS	30
3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	33



3.1	MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN (UF)	34
3.2	DODECIL SULFATO DE SODIO (SDS)	35
3.3	DETERMINACIÓN DE LA CMC	36
3.4	LAVADO DE MEMBRANAS	36
3.5	DESEMPEÑO FUNCIONAL DE LAS MEMBRANAS	37
3.6	VOLUMEN MUERTO (V_H)	38
3.7	ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN DE SDS EN LAS MEMBRANAS DE UF (PES)	39
3.8	ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL (SFE)	41
3.9	POTENCIAL ZETA	42
3.10	VARIACIÓN DEL POTENCIAL ZETA Y GRADO DE DESORCIÓN	42
3.11	ESTUDIO CINÉTICO A PRIMER CONTACTO	43
3.12	EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE SDS EN MEDIO NO SALINO	43
3.12.1	ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN DE SDS EN MEDIO NO SALINO	43
3.12.2	EQUILIBRIO DE DESORCIÓN DE SDS EN MEDIO NO SALINO	44
3.13	EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE SDS EN MEDIO SALINO	45
3.13.1	PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE IONES EN MEMBRANAS LIMPIAS	45
3.13.2	ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN EN MEDIO SALINO	46
3.13.3	EQUILIBRIO DE DESORCIÓN DE SDS EN MEDIO SALINO Y PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE IONES EN MEMBRANAS ADSORBIDAS CON SDS	46
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1	DESEMPEÑO FUNCIONAL DE LAS MEMBRANAS DE UF DE PES	49
4.2	CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)	50
4.3	ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN	52
4.4	ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL (SFE)	53
4.5	POTENCIAL ZETA	57
4.6	ISOTERMA DE ADSORCIÓN	62
4.6.1	EQUILIBRIO DE DESORCIÓN DE SDS	66
4.7	ADSORCIÓN DE SDS FUERA DEL EQUILIBRIO. VARIACIÓN DEL POTENCIAL ZETA Y GRADO DE DESORCIÓN EN UN SISTEMA DE ADSORCIÓN SUPERFICIAL	69
4.8	ESTUDIO CINÉTICO A PRIMER CONTACTO	71
4.9	VARIACIÓN DEL FLUJO DURANTE EL PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN	80
4.10	INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE ELECTROLITOS EN EL EQUILIBRIO DE DESORCIÓN DE SDS DE LAS MEMBRANAS DE UF	83
4.10.1	PORCENTAJE DE RETENCIÓN DE IONES EN MEMBRANAS LIMPIAS	83
4.10.2	EQUILIBRIO DE DESORCIÓN EN MEDIO SALINO	85
4.10.3	RETENCIÓN DE ANIONES EN MEMBRANAS ADSORBIDAS CON SDS	89
5.	CONCLUSIONES GENERALES	92



6. PERSPECTIVAS	95
7. BIBLIOGRAFÍA	97



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1	ESTRUCTURA ASIMÉTRICA DE LAS MEMBRANAS DE UF, ADAPTACIÓN DE [4].	2
FIGURA 1.2	REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS PROCESOS DE FILTRACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE UF, (A) FLUJO MUERTO Y (B) FLUJO CRUZADO; ADAPTACIÓN DE [2].	4
FIGURA 1.3	ESTRUCTURA DEL DODECIL SULFATO DE SODIO.	7
FIGURA 1.4	PROPIEDADES FUNDAMENTALES DE LOS TENSOACTIVOS; (A) ADSORCIÓN Y (B) ASOCIACIÓN; ADAPTADO DE [21].	13
FIGURA 1.5	VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL TENSOACTIVO CONSIDERANDO LA CMC, ADAPTADO DE [23].	14
FIGURA 1.6	FORMA TÍPICA DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE UN TENSOACTIVO IÓNICO EN UNA SUBSTRATO DE CARGA OPUESTA; ADAPTADO DE [30].	20
FIGURA 1.7	MODELO DE DOS REGIONES PARA LA ADSORCIÓN DE TENSOACTIVO EN UNA SUPERFICIE DE CARGA OPUESTA, Y ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA CADA REGIÓN. ADAPTADO DE [37].	23
FIGURA 1.8	REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UNA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE CUATRO ETAPAS Y ESTRUCTURAS PROPUESTAS PARA LAS DIFERENTES REGIONES; ADAPTADO DE [37].	24
FIGURA 2.1	REPRESENTACIÓN DE LOS DIFERENTES PERFILES DE GOTAS DEPOSITADAS QUE SE PUEDEN TENER; ADAPTADO DE [44].	27
FIGURA 2.2	REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA EN LA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO DE ACUERDO CON EL MODELO DE GCSG; ADAPTADO DE [54].	30
FIGURA 3.1	ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA PES.	34
FIGURA 3.2	IMÁGENES SEM DE LA MEMBRANA DE UF DE PES: A) VISTA GENERAL, B) Y C) SECCIÓN TRANSVERSAL Y D) MORFOLOGÍA SUPERFICIAL.	35
FIGURA 3.3	ESTRUCTURA DEL TENSOACTIVO ANIÓNICO (SDS) UTILIZADO EN LA EXPERIMENTACIÓN.	36
FIGURA 3.4	RECOMENDACIONES DE LAVADO DEL AGENTE ANTIMICÓTICO PRESENTE EN LAS MEMBRANAS DE UF DE PES DE LA MARCA KOCH [56].	37
FIGURA 3.5	DIAGRAMA DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN DE SDS EN CIRCUITO CERRADO.	39



FIGURA 3.6	PERFIL DE LA GOTA ANALIZADA A TRAVÉS DEL PROGRAMA IMAGEJ UTILIZANDO LA HERRAMIENTA DE MEDIDA DE ÁNGULO DE CONTACTO.	42
FIGURA 4.1	PERMEABILIDAD ENCONTRADA PARA UNA DE LAS SECCIONES DE LA MEMBRANA DE UF DE PES Y SU AJUSTE LINEAL.	49
FIGURA 4.2	VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SDS.	50
FIGURA 4.3	CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE SDS PARA: (A) CONCENTRACIONES POR DEBAJO DE LA CMC Y (B) CONCENTRACIONES POR ENCIMA DE LA CMC SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES. T=25°C, P=1.0 BAR.	52
FIGURA 4.4	VALORES DE ÁNGULO DE CONTACTO MEDIDOS CON AGUA ULTRAPURA Y LA CONCENTRACIÓN DE SDS ADSORBIDA AL EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SDS AL EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN ACUOSA.	54
FIGURA 4.5	PORCENTAJE DE ERROR MÍNIMO (0.72 MM, 0.4 %) Y MÁXIMO (39 MM 25 %) PARA LAS CURVAS DE POTENCIAL ZETA DE MEMBRANAS DE UF DE PES ADSORBIDAS CON SDS.	57
FIGURA 4.6	COMPARACIÓN DE LAS VARIACIONES DEL POTENCIAL ZETA ENTRE LA MEMBRANA DE UF DE PES LIMPIA Y LAS ADSORBIDAS CON SDS (A) DEBAJO DE LA CMC Y (B) POR ENCIMA DE LA CMC.	58
FIGURA 4.7	VARIACIÓN DEL POTENCIAL ZETA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SDS AL EQUILIBRIO, pH 3.5.	61
FIGURA 4.8	ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE SDS (MM) AL EQUILIBRIO (120 MINUTOS) SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES.	62
FIGURA 4.9	MECANISMO DE ADSORCIÓN DE LOS MONÓMEROS DE SDS (MM) A DIFERENTES CONCENTRACIONES SOBRE LA MEMBRANA DE UF DE PES.	64
FIGURA 4.10	AJUSTE DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR PARA LA ADSORCIÓN DE SDS SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES AL EQUILIBRIO (120 MINUTOS), (A) POR DEBAJO DE LA CMC, $R^2=0.97$, Y (B) POR ENCIMA DE LA CMC, $R^2=0.84$, DE LA CMC.	65
FIGURA 4.11	ESTUDIO CINÉTICO DE DESORCIÓN DE SDS AL EQUILIBRIO SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES EN MEDIO NO SALINO, ENTRE PARÉNTESIS SE INDICA SU CONCENTRACIÓN AL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN (120 MINUTOS).	66



- FIGURA 4.12** ISOTERMA DE DESORCIÓN DE SDS (mM) AL EQUILIBRIO (120 MINUTOS) SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES, EN LA GRÁFICA SE PRESENTAN SUS CORRESPONDIENTES CONCENTRACIONES AL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN. 68
- FIGURA 4.13** VARIACIÓN DEL POTENCIAL ZETA DE LA MEMBRANA DE UF DE PES ADSORBIDA CON SDS A DIFERENTES CONCENTRACIONES PARA CORTOS PERIODOS DE TIEMPO. 70
- FIGURA 4.14** VARIACIÓN DE LA CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO A PRIMER CONTACTO DE SDS SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES, (A) [SDS]= 0.4 mM Y (B) [SDS]= 40 mM. P= 200 MBAR, LÍNEA BASE (KCl)= 1 mM. 72
- FIGURA 4.15** REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL CANAL FORMADO CON LA MEMBRANA DE UF DE PES Y (A) KCl, (B) KCl + SDS (0.4 mM) Y (C) KCl + SDS (40 mM). 73
- FIGURA 4.16** VARIACIÓN DE LA CORRIENTE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE LAS MEMBRANAS DE UF DE PES EN PRESENCIA DE SDS PARA CONCENTRACIONES, (A) MENORES A 1.4 mM Y (B) MAYORES A 2 mM, (P=200 MBAR). 75
- FIGURA 4.17** CARGA SUPERFICIAL DE LAS MEMBRANAS DE UF DE PES ADSORBIDAS CON SDS AL PRIMER CONTACTO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO, (A) POR DEBAJO DE LA CMC Y (B) POR ENCIMA DE LA CMC. P= 200 MBAR. 77
- FIGURA 4.18** CARGA SUPERFICIAL DE LAS MEMBRANAS DE UF DE PES A TIEMPOS ESPECÍFICOS DE ADSORCIÓN DE SDS A DIFERENTES CONCENTRACIONES. 78
- FIGURA 4.19** VARIACIÓN DE FLUJO DE AGUA DE MEMBRANAS EN PRESENCIA DE SDS Y CANTIDAD DE SDS ADSORBIDO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO, A) 1.32 mM Y B) 39 mM. 81
- FIGURA 4.20** VARIACIÓN DEL FLUJO DE AGUA ULTRAPURA EN PRESENCIA DE SDS Y CANTIDAD DE SDS ADSORBIDO POR ÁREA DE MEMBRANA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SDS EN SOLUCIÓN, TODOS LOS VALORES SON AL EQUILIBRIO (120 MINUTOS). 82
- FIGURA 4.21** ESTUDIO CINÉTICO DE DESORCIÓN DE SDS AL EQUILIBRIO SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES EN MEDIO SALINO (A) [NaCl] = 7.8×10^{-3} EQ Y (B) [Na₂SO₄] = 7.8×10^{-3} EQ. EL VALOR ENTRE PARÉNTESIS SE INDICA LA CONCENTRACIÓN DE SDS AL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN (120 MINUTOS). 86



FIGURA 4.22 COMPARACIÓN ENTRE LAS ISOTERMA DE DESORCIÓN DE SDS (MM) AL EQUILIBRIO PARA NaCl, Na_2SO_4 Y H_2O (55 MINUTOS) SOBRE MEMBRANAS DE UF DE PES. EN LA GRÁFICA SE MARCAN SUS RESPECTIVAS CONCENTRACIONES AL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN. 88

FIGURA 4.23 VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE LA REDUCCIÓN RELATIVA DEL FLUJO EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE SDS EN LA MEMBRANA DESPUÉS DEL EQUILIBRIO DE DESORCIÓN. 89

FIGURA 4.24 PORCENTAJE DE RETENCIÓN PROMEDIO DE Cl^- Y SO_4^{2-} TANTO PARA LAS MEMBRANAS DE UF DE PES LIMPIA COMO PARA LAS ADSORBIDAS CON SDS A DIFERENTES CONCENTRACIONES. 90



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1	PROPIEDADES DE LOS AGENTES TENSOACTIVOS [15].	9
TABLA 1.2	REPRESENTACIÓN SIMPLIFICADA DE DIFERENTES TIPOS DE AGREGADOS MOLECULARES TANTO EN DISOLUCIÓN COMO EN SUPERFICIES; ADAPTADO DE [18].	11
TABLA 2.1	VALORES TEÓRICOS DE LAS COMPONENTE APOLAR Y POLAR CON SUS CONTRIBUCIONES ÁCIDO-BASE DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL (mNm^{-1}).	29
TABLA 4.1	CMC, GRADO DE DISOCIACIÓN (A_D) Y GRADO DE IONIZACIÓN (B) DE SDS CALCULADO A TRAVÉS DE MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.	51
TABLA 4.2	IMÁGENES DE LOS 3 LÍQUIDOS DIFERENTES USADOS PARA EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL EN LA MEMBRANA LIMPIA Y LA ADSORBIDA CON SDS (6.90 mM), CON SUS RESPECTIVAS MEDIDAS DE ÁNGULO DE CONTACTO.	53
TABLA 4.3	ÁNGULOS DE CONTACTO CON AGUA ULTRAPURA, CONTRIBUCIONES BÁSICAS (γ^-) Y ÁCIDAS (γ^+), COMPONENTE POLAR (γ^{AB}) Y APOLAR (γ^{LW}) Y SFE (γ^{TOT}) DE LAS MEMBRANAS DE UF DE PES LIMPIA Y ADSORBIDAS CON SDS A DIFERENTES CONCENTRACIONES.	55
TABLA 4.4	PUNTOS ISOELÉCTRICOS (IEP) DE LA MEMBRANA DE UF DE PES LIMPIA Y LAS ADSORBIDAS CON SDS A DIFERENTES CONCENTRACIONES, EN UN INTERVALO DE pH=2.5-8.0.	59
TABLA 4.5	PORCENTAJE DE LA REDUCCIÓN RELATIVA DEL FLUJO (% RFR) DESPUÉS DE LA ADSORCIÓN DE SDS SOBRE LAS MEMBRANAS DE UF DE PES.	81



GLOSARIO DE TÉRMINOS

UF	Ultrafiltración.
CMC	Concentración Micelar Crítica (molL^{-1}).
SDS	Dodecil Sulfato de Sodio.
PES	Polietersulfona.
μm	Micrómetros.
PS	Polisulfona.
Å	Angstrom.
NA	Número de agregación.
β	Neutralización micelar.
α_D	Grado de disociación.
q_A	Cantidad de tensoactivo adsorbido al equilibrio por área de membrana (mgm^{-2}), ecuación de Langmuir.
Q_m	Capacidad máxima de cobertura de monocapa (mgm^{-2}).
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir (Lmg^{-1}).
C_e	Concentración al equilibrio del tensoactivo en solución (molL^{-1}).
Q_e	Cantidad de tensoactivo adsorbido por área de membrana (mgm^{-2}), ecuación de Freundlich.
K_f	Constante de Freundlich (mgm^{-2}).
n	Constante en la ecuación de Freundlich que determina la intensidad de adsorción.
p	Presión de gas del adsorbato.
p_0	Presión de vapor del adsorbato líquido puro.
ΔH_{ads}	Entalpías de calor de adsorción.
ΔH_{vap}	Entalpías de calor de vaporización.
R	Constante de los gases ($8.31434 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).



T	Temperatura ($^{\circ}\text{K}$ / $^{\circ}\text{C}$).
hmc	Concentración hemimicelar crítica.
J_0	Flujo de agua ultrapura ($\text{Lh}^{-1} \text{m}^{-2}$).
L_p	Permeabilidad de la membrana ($\text{Lh}^{-1} \text{m}^{-2}\text{bar}$).
ΔP	Presión transmembranal.
% R	Porcentaje de retención de soluto(%).
C_p	Concentración de soluto en el permeato (molL^{-1}).
C_r	Concentración de soluto en el retenido (molL^{-1}).
SFE	Energía Libre Superficial (mNm^{-1}).
γ_{LV}	Tensión superficial de la interfase líquido-vapor.
γ_{SV}	Tensión superficial de la interfase sólido-vapor.
γ_{SL}	Tensión superficial de la interfase sólido-líquido.
θ	Ángulo de contacto ($^{\circ}$).
γ^{Tot}	Energía libre superficial total (mNm^{-1}).
γ^{LW}	Componente apolar.
γ^{AB}	Componente polar.
γ^+	Contribución ácida.
γ^-	Contribución básica.
H_2O	Agua.
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Glicerol.
CH_3NO	Formamida.
CH_2I_2	Diyodometano.
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Etilenglicol.
ζ	Potencial zeta.
ψ_0	Potencial de superficie.
IHP	Plano interno de Helmholtz.
OHP	Plano externo de Helmholtz.



$\frac{dU}{dp}$	Potencial de flujo en función de la diferencia de presión (mV mbar^{-1}).
$\frac{dI}{dp}$	Corriente de flujo en función de la diferencia de presión (nA mbar^{-1}).
η	Viscosidad del electrolito (Pas).
ϵ	Coefficiente dieléctrico del electrolito.
ϵ_0	Permitividad del vacío ($\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$).
L	Longitud del canal de corriente (m).
A	A es la sección transversal del canal de corriente (m).
kD	Kilodalton.
cm	Centímetros.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
KX	Magnificaciones ($K= 1000$).
$\text{M}\Omega$	Megaohmio.
J_T	Flujo del agua ultrapura.
μ_T	Viscosidad del agua ultrapura.
J_{25}	Flujo del agua ultrapura a 25°C .
μ_{25}	Viscosidad del agua ultrapura a 25°C .
V_H	Volumen muerto (L).
C_0	Concentración inicial (molL^{-1}).
V_0	Volumen inicial (L).
C_f	Concentración final (molL^{-1}).
V_f	Volumen final (L).
mM	Milimolar (mmolL^{-1}).
q_t	Cantidad de SDS adsorbido por unidad de área de membrana a los diferentes períodos de tiempo (mgm^{-2}).
C_a	Concentración de alimentación (molL^{-1}).
V_a	Volumen de alimentación (L).
V_p	Volumen de permeato (L).



- V_r** Volumen de retenido (L).
- S** Área superficial de la membrana (m²).
- RFR** Reducción Relativa del Flujo (%).
- J_s** Flujo de la solución de permeato (Lh⁻¹m⁻²).
- P** Presión (bar).
- q_A^{*}** Cantidad de SDS que queda adsorbido sobre la membrana después del equilibrio de desorción (mgm⁻²).
- ppm** Partes por millón.
- FRR** Radio de recuperación del flujo (%).
- FRR** Radio de recuperación del flujo (%).



INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas residuales es de vital importancia en nuestra sociedad. El tratar el agua después de su uso, industrial o doméstico, evita la contaminación de medios naturales y permite su reutilización ya sea para riego o para su uso en la industria. Existen diversas tecnologías para el tratamiento de aguas, las cuales implican una serie de operaciones que se engloban en procesos primarios, secundarios o biológicos y tratamientos terciarios cuando una calidad de agua muy elevada es requerida.

Este tipo de tecnologías han mostrado una eficiencia que puede ser considerada adecuada, sin embargo se siguen buscando metodologías que presenten un alto rendimiento, al mismo tiempo que bajo costo energético y que sean poco contaminantes. Dentro de las metodologías que presentan éste tipo de características se encuentran las técnicas de separación por membranas, en particular la Ultrafiltración (UF).

La UF permite proveer agua de calidad adecuada y constante en cuanto a la eliminación de partículas y microorganismos, independientemente de la calidad inicial del agua. Si bien las ventajas del uso de membranas de UF son numerosas, es importante considerar las limitaciones en su campo de aplicación, de manera que se puedan desarrollar procesos de separación más eficientes.

Entre las principales problemáticas que se presentan en el uso de las membranas de UF, el ensuciamiento es la que representa un mayor impacto ya que afecta al desempeño y vida útil de la membrana. Este es provocado por la presencia de solutos cuyo peso molecular es muy cercano al tamaño de poro de la membrana, llegando en ciertas ocasiones hasta la obstrucción total de los poros.



Los tensoactivos son de los principales contaminantes de aguas domésticas e industriales. Estas moléculas poseen una parte hidrofílica y una parte lipofílica, ésta dualidad les confiere la habilidad de disminuir la tensión superficial y formar micelas a ciertas concentraciones; razón por la cual son extensamente utilizados en diferentes tipos de industrias además de ser los componentes principales de los detergentes.

Entre las características de los tensoactivos, la Concentración Micelar Crítica (CMC) es de elevada relevancia ya que define el tipo de interacciones entre éstos y las membranas de UF. Esta propiedad es específica para cada tensoactivo, indicando el paso de moléculas disociadas en solución a la formación de agregados micelares.

La adsorción de tensoactivos ha sido un fenómeno muy estudiado debido a que puede cambiar las propiedades de las membranas; sin embargo, aún no se han comprendido completamente todas interacciones involucradas en este tipo de sistemas.

Si se toma en cuenta que la calidad de las aguas puede verse afectada de manera significativa por el vertido de tensoactivos, y que además éstos pueden cambiar las propiedades de las membranas de UF; es primordial realizar investigaciones encaminadas a comprender los fenómenos involucrados que nos permitan potencializar el rendimiento de las membranas de UF. Así el objetivo de este proyecto de tesis doctoral, es el estudio sistemático de las interacciones entre membranas de UF y el tensoactivo aniónico Dodecil Sulfato de Sodio (SDS).

El contenido de este trabajo consta de 4 capítulos, en el capítulo 1 se describen algunos aspectos generales de las membranas de UF y sus aplicaciones. También se abordan las generalidades de los tensoactivos, su clasificación, propiedades y parámetros de caracterización; así como su adsorción en sólidos y los modelos que los describen.



En el capítulo 2 se describen las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en este estudio. Las cuales nos ayudaron a determinar los parámetros de permeación, las interacciones superficie-soluto y carga superficial.

En el capítulo 3 se hace una descripción detallada tanto de los materiales como de las metodologías que nos permiten realizar el estudio de las interacciones tensoactivo-membrana, así como de las técnicas utilizadas para su caracterización

En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de la adsorción del tensoactivo aniónico SDS sobre las membranas de UF. Así como el cambio de las propiedades superficiales de las membranas debido a la presencia del SDS, y los equilibrios de desorción del tensoactivo en medio no salino y salino. También se presenta la comparación de los resultados del porcentaje de retención de iones, antes y después de la adsorción del tensoactivo aniónico en la membrana.

Finalmente se presentan las conclusiones generales de éste trabajo de investigación.



OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio sistemático de las interacciones entre membranas de Ultrafiltración de polietersulfona (PES) y el tensoactivo aniónico dodecil sulfato de sodio (SDS).

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar el estudio cinético de adsorción del SDS sobre membranas de UF de PES a diferentes concentraciones.
2. Caracterizar las membranas de UF antes y después de la adsorción de SDS mediante los parámetros de permeación, las medidas de ángulo de contacto y la carga superficial.
3. Evaluar los cambios de carga superficial y la estabilidad de adsorción de los monómeros del SDS en diferentes periodos de tiempo a través de medidas de carga superficial.
4. Estudiar los equilibrios de desorción de SDS de las membranas de UF de PES en medio no salino y medio salino.
5. Evaluar el desempeño funcional respecto a la retención de iones monovalentes (Cl^-) y divalentes (SO_4^{2-}) en membranas de UF de PES antes y después de la adsorción de SDS.



1. ULTRAFILTRACIÓN Y TENSOACTIVOS

En éste capítulo se presenta una descripción general de las membranas de UF y sus aplicaciones; de igual manera presentan las generalidades de los tensoactivos. Su clasificación, propiedades en solución y parámetros de caracterización, así como su adsorción en sólidos y los modelos que los describen.



1.1 Membranas de ultrafiltración (UF)

La UF es un proceso de membrana con la habilidad de separar moléculas en solución en base a su tamaño; y debido a que las primeras aplicaciones de éste tipo de sistemas fue enfocado a la purificación de sistemas biológicos y rechazo de solutos como proteínas, se decidió definir a las membranas de UF en términos de su capacidad para retenerlas incorporándose el término peso molecular de corte (*molecular weight cut-off*) (1) (2).

Este tipo de membranas están formadas por una densa pero delgada capa polimérica (0.1 – 1.0 μm) la cual le confiere una alta permeabilidad hidráulica, soportada sobre una película microporosa (125 μm) que le da un mayor soporte, a éste tipo de configuración se les denominadas generalmente como membranas compuestas (1) (3).

Debido a la estructura antes mencionada a la morfología tomada por éste tipo de materiales se le llama anisotrópicas, en donde la configuración del poro es la de un cono que comienza en la superficie como se puede observar en la Figura 1.1 (4).

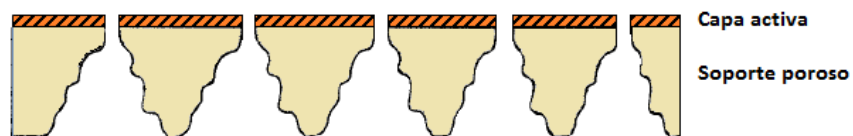


Figura 1.1 Estructura asimétrica de las membranas de UF, adaptación de (4).

La forma de los poros descrita es favorable en el sentido de que cualquier partícula que logre pasar a través de la capa activa de la superficie puede recorrer todo su camino hasta el final de la membrana sin impedimentos, evitando la obstrucción del poro. El intervalo de los poros de las membranas de UF es 0.001 μm hasta 0.1 μm , el cual puede variar al igual que la densidad de poros y la distribución del tamaño del mismo (4).

La mayoría de las membranas de UF son fabricadas de polímeros, entre ellos el grupo de las polisulfonas ha sido ampliamente utilizado debido a su estructura. Presentando



unidades repetidas de difenil sulfona, en donde el grupo sulfona es muy estable debido a la atracción electrostática que generan los electrones del grupo aromático; el átomo de oxígeno del grupo sulfona tiene un par de electrones disponibles a través de los cuales se puede formar un puente de hidrógeno muy estable. Los anillos aromáticos crean un impedimento estérico hacia la rotación de la molécula, y al mismo tiempo que atracción electrostática de los grupos vecinos debido a los electrones en resonancia (1).

Estas propiedades hacen que las membranas formadas con estos polímeros tengan alta rigidez, resistencia térmica y oxidativa. La polisulfona (PS) y especialmente la polietersulfona (PES) presentan resistencia a altas temperaturas (>75 °C), al cloro y a hidrocarburos alifáticos, así como un amplio rango de tolerancia al pH (1-13). La principal desventaja de éstos materiales es la hidrofiliidad que poseen, ya que los hace susceptibles al ensuciamiento debido a su interacción con los solutos (1).

Los procesos de UF más usados son el de flujo muerto y el de flujo cruzado, Figura 1.2, los cuales trabajan con un gradiente de presión (< 7 bar) logrando hacer pasar las partículas más pequeñas junto con el solvente (permeato), las partículas más grandes no serán capaces de cruzar la barrera (retenido) (1).

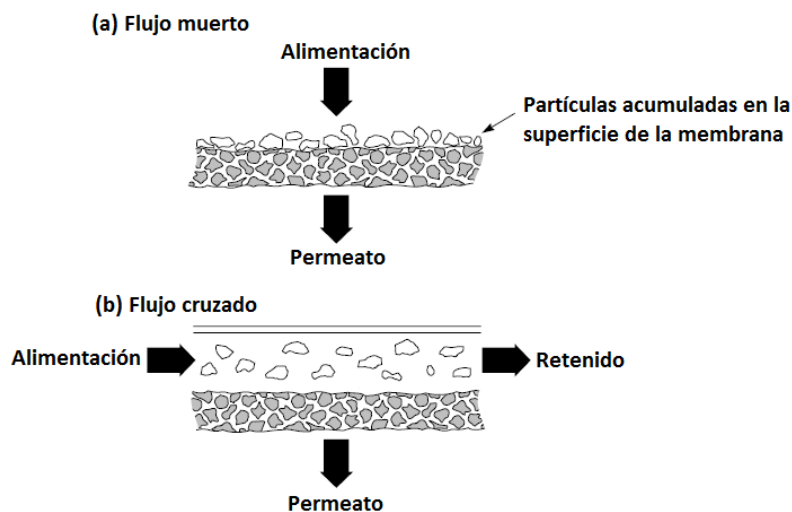


Figura 1.2 Representación esquemática de los procesos de filtración de las membranas de UF, (a) flujo muerto y (b) flujo cruzado; adaptación de (2).

El flujo de un solvente a través de la membrana se incrementa linealmente con la presión según la ley de Darcy, la cual describe el movimiento de un fluido a través de un sistema poroso. Sin embargo el flujo de la membrana puede caer en función del aumento de la concentración de macrosolutos en la solución de alimentación, ya que estos se acumulan en la superficie de la membrana formando un gel (4) (5).

Al gel formado en la membrana se le conoce como polarización por concentración, el cual representa una segunda barrera de permeación afectando al rendimiento de la membrana y disminuyendo su productividad. Motivo por el cual se han propuesto diferentes metodologías para recuperar el flujo de la membrana.

Ya que el flujo está definido por la transferencia de masa en la superficie de la membrana, se desarrollaron sistemas para optimizar los módulos en los cuales no hubiera una caída de la presión y pérdida de energía. Por lo que se sugirieron los promotores de turbulencia con la idea de que estos pudieran transferir parte del impulso creado por el promotor de turbulencia y la velocidad del fluido hacia la superficie de la membrana, sin embargo



aunque ésta incorporación al sistema disminuye la polarización por concentración no la controla (4).

Por lo que se han desarrollado métodos de control de ensuciamiento de membranas los cuales generalmente incluyen pretratamientos en la solución de alimentación, modificación de la superficie de la membrana (modificación hidrófoba, hidrófila, electronegativa o electropositiva) y arreglos en los procesos y condiciones de limpieza periódica (6) (7).

La modificación superficial de las membranas es una opción atractiva ya que se podrían combinar las características de los polímeros hidrofóbicos con las propiedades de resistencia al ensuciamiento como lo presentan los materiales hidrofílicos, cargar la superficie de las membranas también es una opción viable para aumentar la selectividad y tiempo de vida de las mismas. Ya que así se reduce la adhesión entre el gel formado y la superficie de la membrana permitiendo que la velocidad de la solución remueva las partículas más fácilmente (2).

1.2 Aplicaciones membranas de UF

La UF fue desarrollada inicialmente para el tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, pero debido a sus características y rendimiento se ha incluido su uso en el campo de procesamiento de productos químicos, alimentos, y biotecnología entre otros.

En el tratamiento de aguas con membranas existen dos áreas de interés, el agua destinada para los procesos industriales y la de consumo humano. En donde el punto de interés puede ser tanto el retenido, cuando se busca concentrar o purificar las especies retenidas; como el permeato removiendo los contaminantes no deseados que son retenidos por la membrana. En ciertas condiciones el retenido y el permeato son de interés (3).



Los efluentes de agua a tratar pueden contener diferentes contaminantes: materia coloidal, orgánica, óxidos, desinfectantes, ácidos y bases, microorganismos, sales inorgánicas y moléculas pirógenas. En efluentes de aguas domésticas e industriales los contaminantes en mayor proporción son los tensoactivos, debido a su aplicación como agente de limpieza (1).

Los contaminantes presentes en las aguas a tratar representan un daño severo para las membranas, debido al ensuciamiento que se genera con la adsorción de macrosolutos como el ácido húmico, tensoactivos y proteínas. Estas moléculas tan grandes pueden penetrar parcialmente la membrana reduciendo drásticamente su permeabilidad (4). Este tipo de contaminantes se adhieren fuertemente a la membrana haciendo difícil su remoción, en donde los procesos hidrodinámicos no contrarrestan este fenómeno siendo necesario el uso de procedimientos más extremos para su eliminación.

A pesar de que los materiales poliméricos de las membranas presentan propiedades de alta selectividad y buena resistencia química y mecánica, el problema del ensuciamiento o el hecho de que estos materiales en ocasiones no posean las propiedades superficiales requeridas para ciertas aplicaciones limita su uso. En éste contexto, la adsorción de tensoactivos ha sido un fenómeno muy estudiado debido a que puede cambiar las propiedades de las membranas; sin embargo los mecanismos de interacción no están bien definidos, por lo que es importante realizar estudios encaminados a comprender los fenómenos involucrados que nos permitan potencializar el rendimiento de las membranas de UF.

1.3 Anfífilos, tensoactivos y surfactantes

Anfífilos

La palabra anfífilo se constituye a partir de dos raíces griegas, el prefijo “anfi” que significa “doble”, de los dos lados o “alrededor” y del sufijo “filo” que denota afinidad. Por lo tanto



una sustancia anfífila posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar (8) (9).

La molécula típica de un anfífilo tiene en la parte polar heteroátomos como O, S, P ó N y en la parte apolar generalmente grupos hidrocarbonados de tipo alquil o alquil-benceno, que pueden contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno. La parte polar posee afinidad por los solventes polares, en particular el agua y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario, el grupo apolar se denomina hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica. La Figura 1.3 muestra la fórmula de un anfífilo muy utilizado en los champús, el dodecil sulfato de sodio (8) (10).

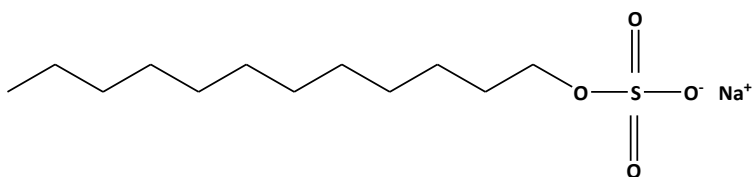


Figura 1.3 Estructura del dodecil sulfato de sodio.

Debido a su doble afinidad, la molécula del anfífilo “no se encuentra” en el seno de un solvente, sea este apolar o polar, puesto que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Es por esto que las moléculas de anfífilo muestran una fuerte tendencia a migrar a las interfases, así su grupo polar se encuentra dentro del agua y su grupo apolar se encuentra orientado hacia un solvente orgánico o en la superficie. En resumen una solución de anfífilo presentará siempre una particularidad, a saber que una de las partes tendrá afinidad para el solvente mientras que la otra no (8) (10) (11).

Tensoactivos y surfactantes

En inglés la palabra “surfactant” (Surface Active Agent) se usa para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Ésta palabra no tiene una traducción exacta en español, lengua en la cual se usa el término genérico de “tensoactivo”, que se



refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir sobre la energía libre de Gibbs. En general el término tensoactivo se refiere a una propiedad de la sustancia, por lo tanto es un término equivalente a surfactante solo si se supone que la actividad superficial o interfacial se traduce necesariamente por un descenso de la tensión (8) (12).

Es necesario hacer resaltar que no todos los anfífilos poseen tal actividad, para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, quiere decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba. Por lo tanto, para que un compuesto anfifílico pueda ser considerado un tensoactivo éste debe de tener (8) (12)

- a) Una longitud de cadena hidrófoba de ocho o más átomos de carbono, es decir, poseer una hidrofobicidad mínima.
- b) Una polaridad mínima, la cual depende de las características del grupo o grupos polares.
- c) La posibilidad de formar agregados micelares.

1.4 Clasificación de los tensoactivos

Desde el punto de vista comercial los tensoactivos se clasifican según su aplicación. Sin embargo, muchos tensoactivos son susceptibles a ser utilizados en aplicaciones diferentes. Por lo que se prefiere clasificarlos de acuerdo a su forma de disociación en agua, atendiendo a su carga los tensoactivos se clasifican en (8) (12) (13):

- 1) Iónicos, que a su vez se dividen en aniónicos y catiónicos. Los aniónicos tienen el grupo hidrófilo de carácter ácido formando un anión, y los catiónicos son los que tienen el grupo hidrófilo de carácter básico formando un catión.



2) No iónicos, que se caracterizan por tener un grupo hidrófilo que no es capaz de ionizarse y formar sales. Un grupo hidrófilo frecuente en tensoactivos no iónicos consiste en una cadena de unidades de óxido de etileno.

3) Anfóteros o iones dobles son moléculas que tienen simultáneamente grupos con carácter ácido y básico.

1.5 Propiedades de los tensoactivos

Debido a la estructura de los tensoactivos éstos presentan una serie de propiedades físico-químicas cuando se encuentran en disolución. Sin embargo, otros fenómenos donde participan los tensoactivos están relacionados con sus asociaciones moleculares, estas propiedades se muestran en la Tabla 1.1 (14) (15).

Tabla 1.1 Propiedades de los agentes tensoactivos (15).

Propiedades fisicoquímicas	Asociaciones moleculares
Disminución de la tensión superficial	Solubilización
Aumento de la humectabilidad	Formación de sistemas dispersos
Formación de espuma	Formación de micelas
Detergencia	

Propiedades fisicoquímicas

La disminución de la tensión superficial puede definirse como el trabajo necesario por unidad de superficie para retirar las moléculas del líquido de dicha superficie. De tal manera que la característica principal de los agentes tensoactivos es la de disminuir la tensión superficial de las disoluciones a las que se añaden, esto lo logra gracias a la doble polaridad que presenta la molécula (16).



Los tensoactivos también presentan propiedades humectantes y espumantes. La primera se refiere a la capacidad de un líquido de “mojar” a un sólido, dicha propiedad se ve favorecida en presencia de tensoactivos ya que mejoran la adherencia de un líquido sobre una superficie sólida (16).

La segunda propiedad se refiere a la formación de espuma, que se define como *una dispersión* formada por un conjunto de burbujas gaseosas separadas por láminas delgadas de líquido. Los tensoactivos iónicos potencian la formación de espuma, mientras que en los no iónicos es escasa o nula (16).

La detergencia es otra propiedad importante de los tensoactivos que evita que las partículas de suciedad se adhieran a las superficies que “ensucian”, esto se debe a la modificación del equilibrio de la tensión interfacial del sistema formado por el substrato (lo que está sucio), la suciedad y el baño de lavado en el que está disuelto el tensoactivo. Por esta razón, los tensoactivos son el componente principal de los detergentes (15) (17).

Asociaciones moleculares

La solubilización es el proceso mediante el cual se disuelven compuestos insolubles en el medio acuoso. Esto se logra mediante la entrada de los compuestos insolubles al interior de agregados moleculares, los cuales se forman a ciertas concentraciones de los tensoactivos (14) (13) (17).

La formación de sistemas dispersos se presenta cuando dos líquidos inmiscibles entre sí se encuentran en presencia de tensoactivos, uno de ellos por defecto de la disminución de la tensión superficial se divide en partículas de pequeño tamaño que terminan inmersas en la otra fase (15) (17).

Si se incrementa la concentración de un tensoactivo hasta alcanzar un valor en el que se sature la interfase del medio en el que se encuentra, tiene lugar un proceso gradual de formación de agregados moleculares denominados “micelas”. Éstos agregados moleculares están constituidos por varias decenas y aún algunos centenares de monómeros totalmente independientes.

Se pueden tener varios ordenamientos en la formación de las micelas, las más comunes son: micelas acuosas, inversas y vesículas; también se pueden tener variaciones en los agregados adsorbidos sobre superficies sólidas como se muestran en la Tabla 1.2. Cada tipo de ordenamiento puede tener aplicaciones específicas, esto dependerá de la estructura química del tensoactivo y de la naturaleza del medio (14) (17) (18) (19).

Tabla 1.2 Representación simplificada de diferentes tipos de agregados moleculares tanto en disolución como en superficies; adaptado de (18).

Monómero	Micela acuosa	Micela inversa
Vesícula	Hemimicelas	Admicelas

Las micelas acuosas e inversas son entidades esféricas con diámetros muy similares (3-60 Å y 40-80 Å, respectivamente), las primeras se forman en agua y las segundas en



disolventes apolares y de baja constante dieléctrica. El tamaño de las vesículas es considerablemente mayor (300-5000 Å), y como consecuencia el número de moléculas de soluto que pueden solubilizarse en las mismas es superior al que se solubilizan en las micelas (15) (18).

Aunque las micelas son agregados moleculares muy estables, no son estructuras rígidas sino que mantienen un equilibrio dinámico con los monómeros del tensoactivo en disolución. El tiempo requerido para la liberación de una molécula de tensoactivo y su subsiguiente reincorporación al agregado, es del orden de microsegundos. Por el contrario, el tiempo de residencia de un monómero en las vesículas es del orden de minutos a horas y por lo tanto estos agregados se consideran más rígidos (18) (19).

Para entender el mecanismo de trabajo de un tensoactivo en solución es necesario tener en cuenta su comportamiento. Primero se lleva a cabo la adsorción, donde los tensoactivos tienden a migrar a la superficie agua-aire o a la interfase aceite-agua, en donde se observa una brusca transición de polaridad. En esta situación el grupo hidrofílico se orienta a la fase acuosa mientras que el grupo hidrofóbico se encuentra en un ambiente no polar, de ésta manera podrá satisfacer su doble afinidad alcanzando así un estado de mínima energía (20).

Cuando la interfase de la solución acuosa se “satura” de moléculas de tensoactivo; las interacciones hidrófobas entre los monómeros se vuelven suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas (tensoactivo-agua), formándose espontáneamente una asociación. Es decir, a partir de esta concentración de “saturación” la adición de tensoactivo a la disolución provoca una solubilización por formación de micelas, adquiriendo así una posición favorable desde el punto de vista termodinámico.

La formación de una monocapa relativamente densa de tensoactivo en la interfase, es la primera manifestación de la tendencia a asociarse. En la Figura 1.4 se muestran estas propiedades fundamentales de los tensoactivos (15) (10) (20) (21) (22).

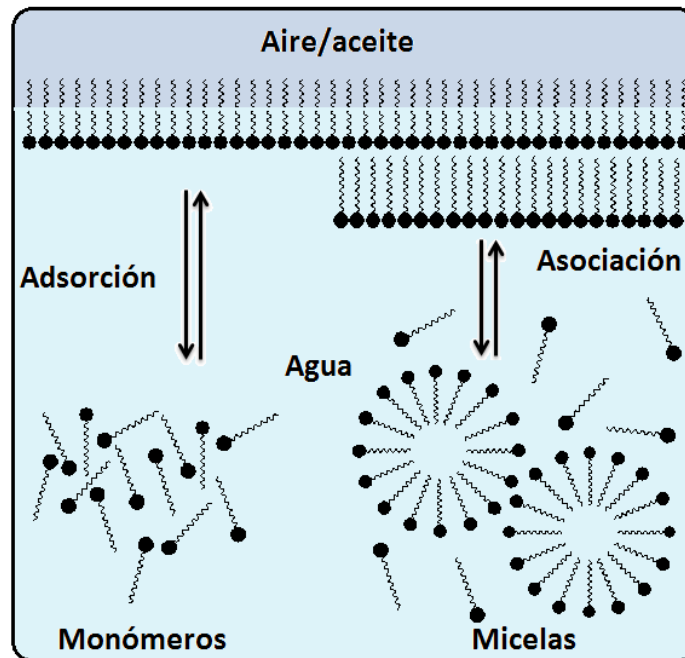


Figura 1.4 Propiedades fundamentales de los tensoactivos; (A) Adsorción y (B) Asociación; adaptado de (21).

Concentración Micelar Crítica (CMC)

Al punto de “saturación” se le llama Concentración Micelar Crítica (CMC), es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de micelas (efecto hidrófobo) dominan a las fuerzas que se oponen a éstas (repulsión entre partes polares) (20) (21).

La CMC no tiene un valor exacto sino que corresponde a una zona de transición dentro de un cierto intervalo de concentración, que puede variar en función del tensoactivo en cuestión y cuya amplitud aumenta cuando se mezclan moléculas de tensoactivos diferentes. El proceso de formación de micelas se da por encima de una determinada



temperatura (punto de Krafft), siempre que la tensión superficial de la disolución permanece constante (15) (21) (22).

La CMC se detecta por cambios en las propiedades físicas de las disoluciones acuosas tales como tensión superficial, presión osmótica, conductividad eléctrica o detergencia. La Figura 1.5 muestra la variación de las propiedades fisicoquímicas del tensoactivo en función de su concentración. Se puede observar que en todos los casos hay una zona, más o menos estrecha de concentración en que la curva toma una forma singular (un mínimo, un máximo o un cambio brusco). Esta concentración coincide con la CMC ya que se asocia a la formación de las estructuras micelares (15) (21) (22).

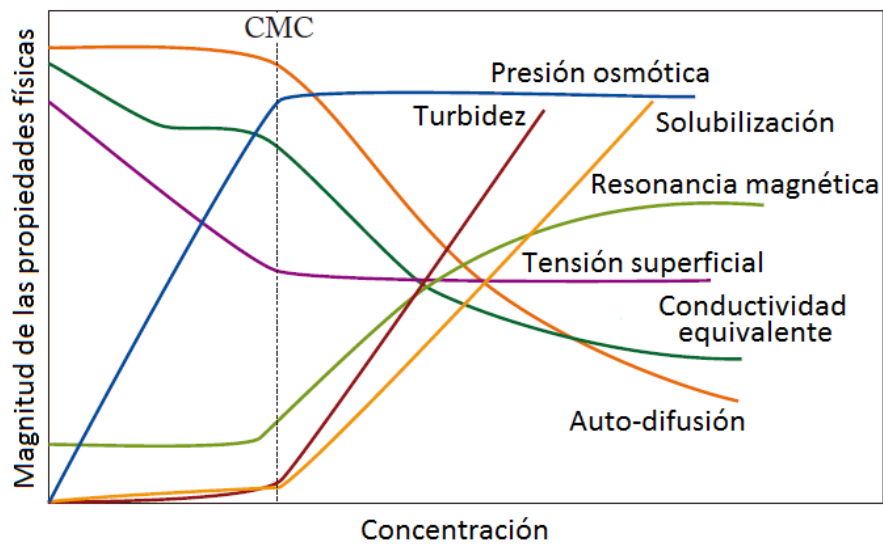


Figura 1.5 Variación de las propiedades físico-químicas en función de la concentración del tensoactivo considerando la CMC, adaptado de (23).

Ya que la CMC es una de las características más importantes de los tensoactivos, es común que sea determinada utilizando diferentes métodos experimentales. En donde los valores de CMC obtenidos con los diferentes métodos presentan, una buena aproximación entre ellos (24).



1.6 Parámetros de caracterización

Los parámetros de caracterización de una micela son el “número de agregación (NA)”, “neutralización micelar (β)” y “grado de disociación (α_D)”. Estos parámetros son específicos del tensoactivo que forma el agregado micelar y de las condiciones de formación del mismo (25) (26).

El número de agregación (NA), corresponde a la cantidad de moléculas del tensoactivo que forma el agregado micelar. En general las micelas presentan estructura esférica con un NA constante, oscilando entre los 50 y 100 monómeros, los cuales pueden variar significativamente dependiendo de factores internos (estructura del grupo hidrofóbico y tipo de grupo de cabeza), y externos (temperatura, presión, pH y adición de electrolitos) (25) (26).

El proceso de micelización en una disolución acuosa depende de un balance entre las fuerzas de repulsión de los grupos de cabeza del tensoactivo, y las fuerzas hidrofóbicas que tienden a mantener a los monómeros lo más alejados posibles de la fase acuosa. En el caso de micelas de tensoactivos iónicos, estas fuerzas de repulsión están neutralizadas en cierto grado por los contraiones que permanecen en la micela estabilizando el agregado. A éste fenómeno se le conoce el “grado de neutralización micelar (β)”, que generalmente se encuentra entre el 70-80%. Mientras que en el caso de los tensoactivos no iónicos no existen estas fuerzas de repulsión (25) (26).

Así la proporción de los iones liberados al medio es el “grado de disociación micelar (α_D)”, el cual se puede calcular a partir de la suposición de que la fracción de carga de la micela permanece constante y de la neutralización micelar: $\alpha_D=1-\beta$, presentando valores por debajo del 30% (27).



1.7 Efecto de las sales en las propiedades de los tensoactivos

En solución acuosa la presencia de electrolitos disminuye la CMC de la mayoría de los tensoactivos. Siendo un efecto más pronunciado en los materiales iónicos, en los cuales éste efecto se rige por la siguiente relación empírica (28) (29):

$$\log CMC = -a \log C_i + b$$

En donde a y b son constantes relacionadas con el grupo de la cabeza iónica a una temperatura específica, y C_i es la concentración total de contraiones monovalentes en moles por litro. En éste tipo de sistemas la disminución de las CMC se debe principalmente a la reducción de las repulsiones electrostáticas entre las cabezas de grupo, presentando menor resistencia a la micelización.

Para tensoactivos no iónicos y anfóteros el impacto de electrolitos en solución es menor siendo relacionado a través de la siguiente ecuación (28) (29):

$$\log CMC = -KC_s + constante$$

En donde K es una constante específica para cada tensoactivo, electrolito y temperatura, y C_s es la concentración del electrolito en moles por litro. Los fenómenos involucrados en esta variación de la CMC se deben a las propiedades de la solución acuosa, ya sea a la disminución de la solubilidad “salting out”, o el incremento de la misma “salting in”.

En un sistema acuoso con electrolitos, la cabeza polar tanto en forma de monómero como en la asociación micelar se ve “neutralizada” por los contraiones; mientras que la cola hidrofóbica solo está en contacto con la solución en su forma monomérica, siendo así la parte que se ve más afectada y al mismo tiempo la que define el efecto del electrolito. La relación en la que un ión afecta la micelización está en base de su radio hidratado, en donde la contribución de aniones y cationes es aditiva. En orden en el que los electrolitos



afectan la disminución de la CMC es: $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{BrO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$ y para cationes $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ (28) (29).

La adición de un electrolito neutro como el NaCl o KBr provoca de igual manera una disminución en la adsorción de tensoactivos iónicos en superficies con carga opuesta, y un incremento en superficies con el mismo tipo de carga. Esto se debe a que la atracción entre el tensoactivo y la superficie cargada opuestamente disminuye en el primer caso, mientras que cuando se tiene la misma carga las repulsiones decrecen al aumentar la fuerza iónica (28).

1.8 Adsorción de tensoactivos

Debido a la naturaleza anfifílica de los tensoactivos, su adsorción en diferentes interfases es necesaria para satisfacer su dualidad. Una interfase es el límite entre dos fases inmiscibles, y representa el cambio brusco de propiedades químicas y físicas entre dos espacios. Las posibles interfases en las que puede llevarse a cabo la adsorción de tensoactivos son líquido-gas, líquido-líquido y líquido-sólido (29).

La adsorción de tensoactivos en las interfases líquido-gas y líquido-líquido se basa en el principio básicos de los tensoactivos, en donde la cabeza polar tiene una fuerte preferencia por el agua mientras que la cola lipofílica la evita.

La concentración de los tensoactivos afecta su adsorción en la interfase, encontrándose monómeros acostados a muy bajas concentraciones. Pero ya que las moléculas adsorbidas se incrementan con la concentración en solución, el espacio disponible para el tensoactivo comienza a verse limitado por lo que tienden a acomodarse con las colas orientadas hacia el gas o el líquido no polar. Los monómeros adsorbidos forman inicialmente una monocapa saturando la superficie, después de lo cual comienzan a agruparse en la solución para mantener una baja energía (30).



La adsorción de tensoactivos en la interfase sólido-líquido está influenciado por ciertos factores: los grupos estructurales de la superficie sólida, la estructura molecular y naturaleza del tensoactivo y las características de la solución acuosa. Existen diferentes mecanismos a través de los cuales se lleva a cabo la adsorción (28) (30):

Enlaces hidrofóbicos: se puede llevar a cabo entre la cola lipofílica y una superficie hidrofóbica o hidrofílica, formando una monocapa. Se puede llegar a una estructura de bicapa al agregarse tensoactivos con la cola hidrofóbica hacia la solución. Este enlace ocurre debido a la atracción de los grupos hidrofóbicos de las moléculas del tensoactivo, y su necesidad de evitar el medio acuoso permitiendo que se adsorban por la parte lipofílica.

Interacciones electrostáticas: la adsorción del tensoactivo se da debido a la interacción del monómero iónico en solución con la superficie que presenta carga opuesta. Esta adsorción en monocapa se da entre la cabeza iónica y el sólido.

Interacciones ácido-base: ocurren por un enlace de hidrógeno o por un enlace ácido-base de Lewis entre la cabeza del tensoactivo y la superficie en monocapa.

Polarización por electrones π : la adsorción se da a través de la cabeza del tensoactivo cuando el adsorbato contiene núcleos aromáticos ricos en electrones, y el adsorbente sólido tiene sitios muy positivos.

Fuerzas de dispersión de London-van der Waals: se generan a través de la cola alifática del tensoactivo, la cual se adsorbe acostada sobre el sólido mientras que las cabezas hidrofílicas se orientan hacia el líquido polar. Este tipo de adsorción se ve favorecida con el incremento de peso molecular.



Intercambio iónico: la adsorción se lleva a cabo como una sustitución de los contraiones en el sustrato, por el tensoactivo.

1.9 Isotermas de adsorción

Considerando el proceso de adsorción, ciertos aspectos deben de ser considerados. 1) La cantidad de tensoactivo adsorbido por unidad de masa o área, ya que indica que tanta superficie ha sido cubierta; 2) la concentración al equilibrio de tensoactivo en solución, necesaria para generar un cambio específico; 3) cantidad máxima de tensoactivo que puede ser adsorbido en el sólido; 4) la orientación de los monómeros del tensoactivo y 5) el efecto de adsorción en las propiedades del sólido (28).

Las isotermas de adsorción permiten predecir la conformación más probable del tensoactivo adsorbido en la interface sólido-líquido. Experimentalmente son interpretadas por cambios de pendiente debido a un aumento del exceso superficial con la concentración (22) (31).

Isoterma de Langmuir

Con el fin de poder interpretar un proceso de adsorción, los datos son generalmente ajustados a modelos teóricos. Siendo la ecuación de Langmuir la más utilizada en sistemas con tensoactivos, incluso cuando en ocasiones no se cumplen con las condiciones de este modelo (el adsorbente debe de ser homogéneo, el tensoactivo adsorbido forma una monocapa, no existen interacciones tensoactivo-solvente o tensoactivo-tensoactivo y que las moléculas de tensoactivo y solvente tienen la misma área transversal) (32). La forma lineal de la ecuación de Langmuir se da por medio de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad \text{Ecuación 1.1}$$



En donde q_A es la cantidad de tensoactivo adsorbido al equilibrio por área de membrana (mgm^{-2}), Q_m es la capacidad máxima de cobertura de monocapa (mgm^{-2}), K_L es la constante de la isoterma de Langmuir (Lmg^{-1}) y C_e es la concentración al equilibrio del tensoactivo en solución (33). En la Figura 1.6 se presenta la isoterma de Langmuir para la adsorción de un tensoactivo iónico en una substrato de carga opuesta (28).

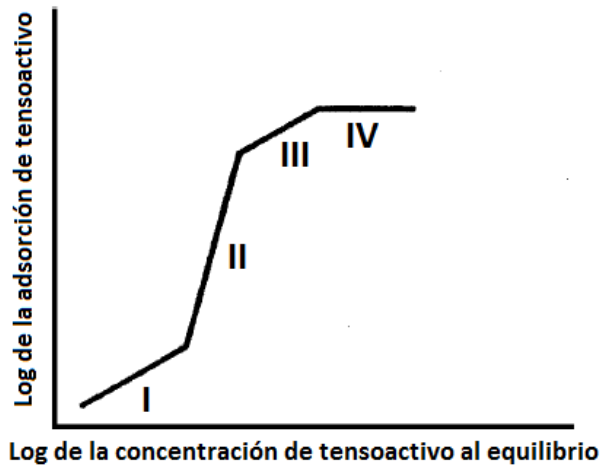


Figura 1.6 Forma típica de la isoterma de Langmuir para la adsorción de un tensoactivo iónico en una substrato de carga opuesta; adaptado de (28).

Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich también ha sido utilizada con el fin de determinar el grado de adsorción de los tensoactivos (34). Este modelo se aplica a una adsorción no ideal en superficies heterogéneas, la forma lineal de esta ecuación es:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 1.2}$$

En donde Q_e es la cantidad de tensoactivo adsorbido por área de membrana (mgm^{-2}), K_f es la constante de Freundlich (mgm^{-2}), C_e es la concentración al equilibrio de tensoactivo (mgL) y n es la intensidad de adsorción.



La constante K_f indica la capacidad de adsorción, y $\frac{1}{n}$ representa la fuerza de atracción en el proceso de adsorción. Si $\frac{1}{n}=1$ la isoterma se reduce a una adsorción lineal, si va desde 1-10 es indicativo de una adsorción favorable (33).

Isoterma BET

Debido a que prácticamente todos los adsorbentes son sólidos porosos, el área superficial representa una herramienta útil para caracterizarlos. En éste sentido los modelos de monocapas no son del todo aplicables, ya que el área superficial no es congruente con la cantidad de adsorbato en el sólido. Por lo anterior Brunauer, Emmett y Teller (BET) desarrollaron una ecuación para describir la adsorción por multicapas de gas sobre una superficie sólida. Este tipo de isotermas se presentan bajo las siguientes condiciones (35) (36):

1. Las moléculas de gas tiene un comportamiento ideal
2. Se pueden adsorber más de una molécula de nitrógeno por sitio activo
3. Cada molécula adsorbida provee un sitio de adsorción para la capa superior
4. Todos los sitios de la superficie son equivalentes
5. No existen interacciones adsorbato-adsorbato
6. Una molécula de adsorbato es inmóvil
7. El nitrógeno de la segunda capa y las subsecuentes se consideran como líquidos.

A continuación se presenta la forma linealizada de la ecuación BET (37).

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{v\left[1-\left(\frac{p}{p_0}\right)\right]} = \frac{1}{cv_m} + \frac{(c-1)\left(\frac{p}{p_0}\right)}{cv_m} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

V es el volumen ocupado por una monocapa, p es la presión de gas del adsorbato, p_0 es la presión de vapor del adsorbato líquido puro y C tiene la siguiente definición:



$$c = \exp \left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_{vap}}{RT} \right) \quad \text{Ecuación 1.4}$$

ΔH_{ads} y ΔH_{vap} son las entalpías de calor de adsorción y vaporización respectivamente del adsorbato líquido puro, R es la constante de los gases y T la temperatura. A bajas presiones, $p < p_0$, la ecuación anterior se presenta como una ecuación de Langmuir, para altas presiones la relación del volumen de monocapa es infinito por lo que generalmente la isoterma BET aplica solo a $p \approx 0.35p_0$ (36):

1.10 Modelos de adsorción de tensoactivos

Son numerosos los estudios que se han llevado a cabo para determinar el mecanismo de adsorción de tensoactivos iónicos, entre los diferentes modelos propuestos se encuentran:

1) El modelo de dos regiones, en la zona I se presenta un bajo nivel de adsorción, seguido por una meseta en la zona II en donde la adsorción tiene un incremento marcado llegando a la zona de la concentración hemimicelar. En la zona III la concentración de tensoactivo es suficiente para lograr las interacciones hidrofóbicas entre los monómeros adsorbidos, y finalmente en la zona IV se describe una segunda meseta en el punto de saturación del sustrato (CMC). En la Figura 1.7 se presenta un esquema de la forma de la isoterma de adsorción y del modelo de adsorción (38).

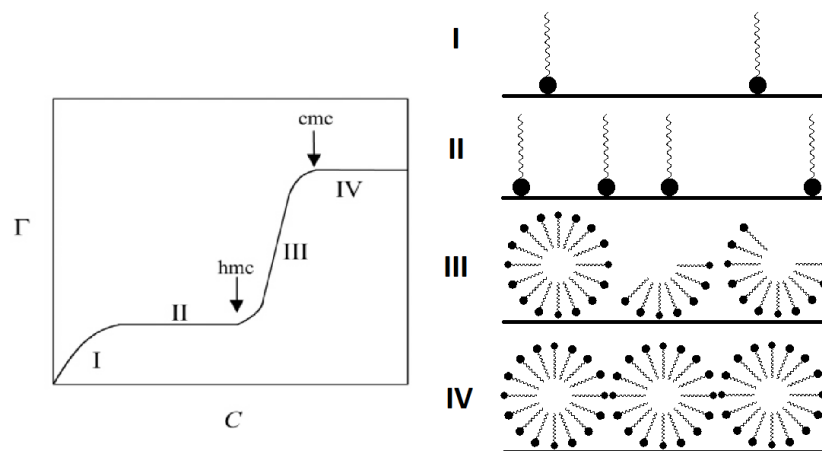


Figura 1.7 Modelo de dos regiones para la adsorción de tensoactivo en una superficie de carga opuesta, y estructuras propuestas para cada región. Adaptado de (38).

2) Modelo de cuatro regiones o de orientación inversa, la región I ocurre a bajas concentraciones por medio de interacciones electrostáticas y se le denomina la región de Henry, la adsorción de las moléculas de tensoactivo ocurre de forma aislada, sin ningún tipo de interacción entre los monómeros adsorbidos (18).

La región II, se tiene un incremento pronunciado de la pendiente debido a las interacciones laterales entre los monómeros adsorbidos. En la región III se describe una reducción de la pendiente debido a que la superficie es eléctricamente neutralizada por el mismo tensoactivo. La región IV está descrita por una meseta por encima de la CMC, en donde la actividad de los monómeros del tensoactivo contribuye solo a la formación de micelas en solución sin cambiar la densidad de adsorción. Este modelo es representado en la Figura 1.8 (38) (39) (40).

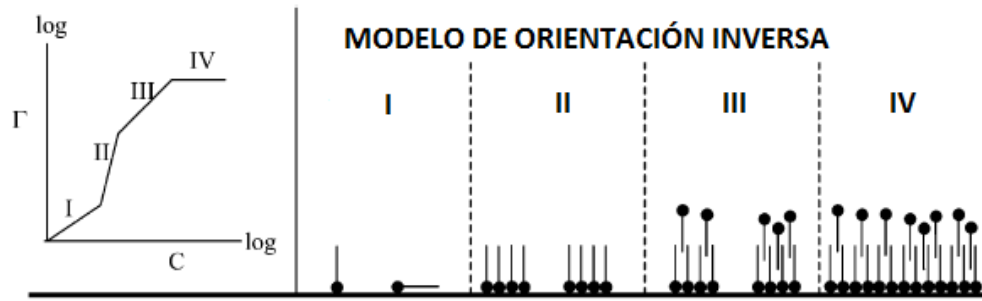


Figura 1.8 Representación esquemática de una isoterma de adsorción de cuatro etapas y estructuras propuestas para las diferentes regiones; adaptado de (38).



2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

La caracterización de una superficie tiene como finalidad predecir su comportamiento durante un proceso específico. Además nos puede dar información sobre la composición química y estructural del material, así como de su actividad y selectividad. Es por eso que en éste capítulo se hace una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en éste trabajo de tesis doctoral.



2.1 Parámetros de permeación

Las técnicas de caracterización relacionadas con la permeación de la membrana (medidas de flujo de líquidos y gases, retención de solutos, desplazamientos de líquidos, perporometría, etc.), nos permiten determinar la distribución de los poros abiertos al flujo (41).

El desempeño funcional de una membrana es evaluado generalmente en términos de flujo y selectividad. El flujo es la velocidad de permeato transportado por unidad de área de membrana y de tiempo, en tanto que la selectividad es evaluada mediante la permeación y/o el rechazo de los solutos (42).

La permeabilidad también es parte de los parámetros de caracterización de la membrana, el cual se obtiene de la pendiente de flujo de permeato y de la presión transmembranal; como se muestra en la ecuación 2.1 (43).

$$J_0 = L_p \Delta P \quad \text{Ecuación 2.1}$$

En donde J_0 representa el flujo de agua ultrapura ($\text{Lh}^{-1} \text{m}^{-2}$), L_p es la permeabilidad de la membrana ($\text{Lh}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}$) y ΔP es la presión transmembranal.

La selectividad está definida como la proporción de solutos que puede retener la membrana en función de los que pueden pasar a través de ella, la cual puede ser calculada:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) * 100 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

En donde C_p y C_r representan la concentración de solutos en el permeato y retenido respectivamente. R puede variar entre 0 (no existe retención) y 1 (retención total).

2.2 Medidas de interacción superficie-soluto

Las medidas de interacción superficie-soluto son útiles para caracterizar la capa activa de las membranas asimétricas, las cuales se pueden separar en dos grupos: en modo óptico directo y el modo de fuerza indirecta (44) (45).

Entre los métodos más utilizados en la caracterización de membranas se encuentra el del ángulo de contacto, de modo directo (gota depositada, burbuja cautiva y barra vertical), y de modo indirecto (métodos tensiométricos y de capilaridad).

Considerando la gota de un líquido depositada sobre una superficie plana, el ángulo de contacto se definirá como el ángulo que se forma en la unión de las tres fases, sólido-líquido-gas. Geométricamente es la línea tangente desde el punto de contacto entre la superficie y el líquido, y el contorno de la gota en la interface líquido-gas. En la Figura 2.1 se tiene una representación de los diferentes perfiles que se pueden tener en medidas de ángulo de contacto de gota depositada (44) (45).

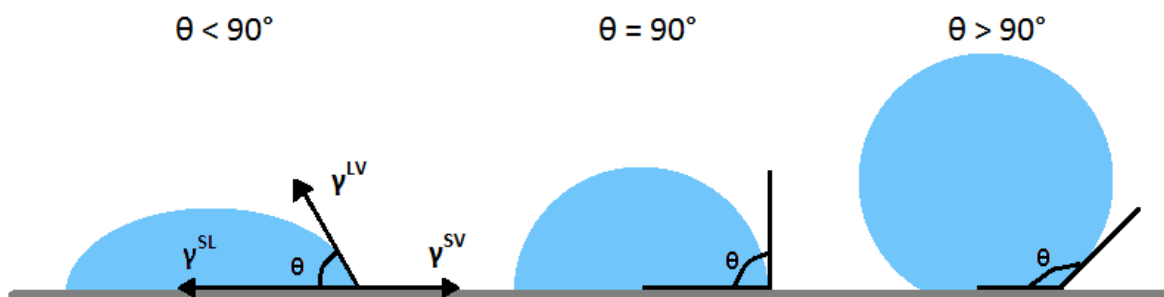


Figura 2.1 Representación de los diferentes perfiles de gotas depositadas que se pueden tener; adaptado de (45).

Cuando el ángulo de contacto es menor a 90° indica que la superficie es altamente humectable y que el líquido se extenderá sobre toda el área, por el otro lado si es mayor a



90° entonces la superficie se define como poco humectable y el líquido formara una gota compacta evitando al máximo el contacto con el sólido (45).

La información que se puede obtener de las medidas de ángulo de contacto es acerca de las propiedades de energía superficial del sólido como los enlaces de van der Waals, o los ácido-base de Lewis. También se puede evaluar la humectabilidad, hidrofiliidad de la superficie. La información antes mencionada puede ser obtenida a través del cálculo de la Energía Libre Superficial (SFE) utilizando la ecuación de Young (46) (47) (48) (49) (50):

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

En donde γ representa la tensión superficial del líquido (L), vapor (V) y sólido (S) en a tratar, θ es el ángulo de contacto determinado para cada líquido específico. Según la teoría de Fowkes, el trabajo de adhesión de un líquido sobre un sólido está dado por (51) (52) (53):

$$\gamma^{Tot} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde la energía libre superficial total (γ^{Tot}), está formada por un componente apolar (γ^{LW}) y uno polar (γ^{AB}). La componente apolar está asociado con las fuerzas electrodinámicas de Lifshitz-van der Waals, así como las fuerzas de Keesom, Debye y las fuerzas de dispersión de London. Mientras que la componente polar está basada en interacciones intermoleculares entre el ácido (electro-aceptor, γ^+) y la base (electro-donador, γ^-) de Lewis mediante la siguiente expresión (48), (49) (50):

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad \text{Ecuación 2.5}$$



De acuerdo con la teoría de Van Oss-Chaudhury-Good (OCG) la SFE correspondiente a la interacción de una fase sólida con una líquida puede ser calculada a través de la siguiente expresión:

$$(1 + \cos \theta) \times \gamma_L = 2 \times \left[(\gamma_S^{LW} \times \gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+ \times \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \times \gamma_L^+)^{1/2} \right]$$

Ecuación 2.6

Este grupo de ecuaciones pueden ser resueltas en forma lineal utilizando la matriz de la forma $Ax=b$ (53):

$$A = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_1^{LW}} \sqrt{\gamma_1^+} \sqrt{\gamma_1^-} \\ \sqrt{\gamma_2^{LW}} \sqrt{\gamma_2^+} \sqrt{\gamma_2^-} \\ \sqrt{\gamma_3^{LW}} \sqrt{\gamma_3^+} \sqrt{\gamma_3^-} \end{pmatrix} x = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_s^{LW}} \\ \sqrt{\gamma_s^-} \\ \sqrt{\gamma_s^+} \end{pmatrix} b = \begin{pmatrix} \gamma_1(1 + \cos \theta_1)/2 \\ \gamma_2(1 + \cos \theta_1)/2 \\ \gamma_3(1 + \cos \theta_1)/2 \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

A fin de mejorar la calidad y fiabilidad del cálculo, se estableció la importancia de usar tres soluciones de carácter distinto, un dispersivo primario, un ácido y un básico (54). Algunos valores de las componentes dispersivas, ácido y base de la tensión superficial para algunos líquidos patrones a 20 °C en mN/m son mostrados en la Tabla 2.1 (47), (48), (49).

Tabla 2.1 Valores teóricos de las componente apolar y polar con sus contribuciones ácido-base de la tensión superficial (mNm⁻¹).

Líquido patrón	γ^{Tot}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Agua (H ₂ O)	72.8	21.9	51.0	25.5	25.5
Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃)	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4
Formamida (CH ₃ NO)	58.0	39.0	19.6	2.28	39.6
Diyodometano (CH ₂ I ₂)	50.8	50.8	0.00	0.00	0.00
Etilenglicol (C ₂ H ₆ O ₂)	47.9	29.0	18.9	1.92	47.0

2.3 Propiedades electrocinéticas

Las propiedades electrocinéticas son parte esencial en la caracterización superficial de las membranas. Sin embargo, debido a que la carga superficial de los sólidos no se puede medir experimentalmente se utiliza frecuentemente el potencial zeta (ζ) como una aproximación tanto de la magnitud como del signo de las cargas superficiales de las membranas que ayudan a evaluar el potencial de ensuciamiento de las membranas (46).

El potencial zeta está en función de la superficie y de la solución (pH, composición y fuerza iónica) en la interface sólido-líquido, ubicándose en el plano de cizalla de la doble capa eléctrica como se muestra en la Figura 2.2 (46).

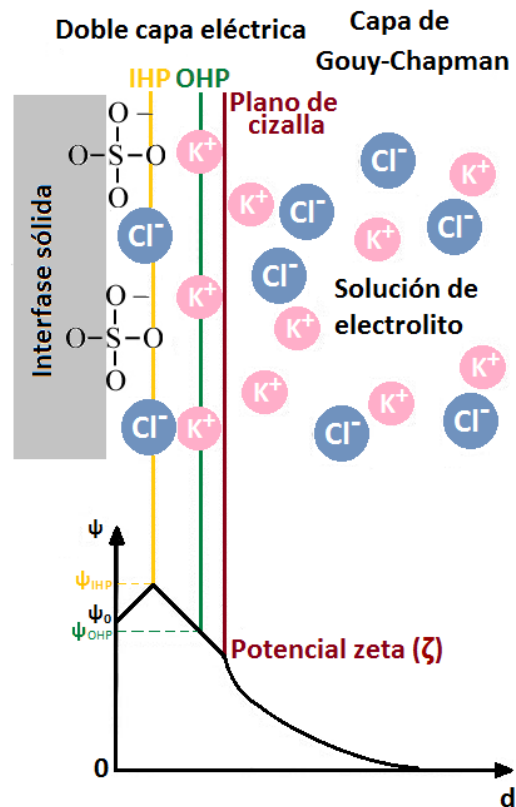


Figura 2.2 Representación esquemática de la distribución de carga en la interface sólido/líquido de acuerdo con el modelo de GCSG; adaptado de (55).



En la Figura 2.2 se puede definir ψ_0 como el potencial de la superficie, el cual es inaccesible. Seguido del plano interno de Helmholtz (IHP) que está formado por grupos funcionales del material parcialmente hidratados y disociados, acompañados de iones (generalmente aniones) provenientes de la solución. El plano externo de Helmholtz (OHP) compensa la carga creada en el IHP, por lo que está compuesto de iones hidratados de carga opuesta. Estas dos capas forman la doble capa eléctrica. Desde la OHP hasta el seno de la solución se le conoce como la capa difusa de Gouy-Chapman (55) (56).

En la parte inferior de la Figura 2.2 se puede observar como el potencial decae linealmente de la IHP hasta la OHP, para después caer exponencialmente hasta cero en la capa difusa. La línea imaginaria que divide la doble capa eléctrica de la capa difusa se le conoce como línea de cizalla y es justo ahí en donde se mide el potencial zeta (55).

El movimiento de un electrolito, como el KCl, a través de un canal delgado o medio poroso crea un potencial de flujo teniendo una relación directa con el potencial zeta a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski ecuación (46).

$$\zeta = \frac{dU}{dp} * \frac{\eta}{\epsilon * \epsilon_0} * \frac{L}{A * R} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Para muestras planas como las membranas, en donde el área superficial es conocida se recomienda usar las medidas de corriente de flujo utilizando la ecuación (56):

$$\zeta = \frac{dI}{dp} * \frac{\eta}{\epsilon * \epsilon_0} * \frac{L}{A} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

En donde ζ representa el potencial zeta, $\frac{dU}{dp}$ es la pendiente del potencial de flujo en función de la diferencia de presión $\frac{dI}{dp}$ es la pendiente de la corriente de flujo en función de la diferencia de presión, η es la viscosidad del electrolito, ϵ es el coeficiente dieléctrico



del electrolito, ϵ_0 es la permitividad del vacío, L es la longitud del canal de corriente y A es la sección transversal del canal de corriente.



3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología experimental que se llevó a cabo durante el proyecto de tesis doctoral. Se presenta una descripción detallada de las membranas de UF y del tensoactivo utilizado, así como del sistema de filtración para el estudio cinético de adsorción y los equilibrios de desorción en medio no salino y salino. Igualmente se describe la metodología a seguir para el cálculo de la SFE a través de medidas de ángulo de contacto, la determinación del potencial zeta y el estudio cinético a primer contacto.

Como metodología general, primero se realizó la adsorción de las membranas de UF con el tensoactivo aniónico SDS a diferentes concentraciones. Seguido de la caracterización superficial tanto de la membrana limpia como de las adsorbidas, mediante las técnicas de ángulo de contacto (SFE) y potencial zeta. También se llevaron a cabo estudios de la adsorción del tensoactivo aniónico a diferentes periodos de tiempo, registrando la variación del potencial zeta y de la corriente del flujo en función de la concentración del tensoactivo. Finalmente se realizaron los equilibrios de desorción de SDS tanto en medio no salino como en medio salino, monitoreando el flujo de la membrana y la selectividad de la misma.

3.1 Membranas de ultrafiltración (UF)

Se utilizaron membranas de UF de polietersulfona (PES) de hoja plana de la marca KOCH, tipo HFK™-328 con una línea de corte de 5 kD y con dimensiones de 45.7 x 45.7 cm. En la Figura 3.1 se muestra la estructura química de la PES.

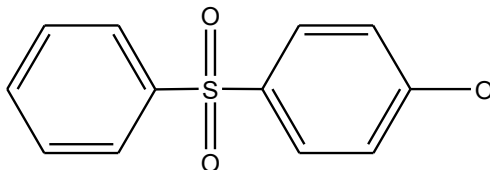
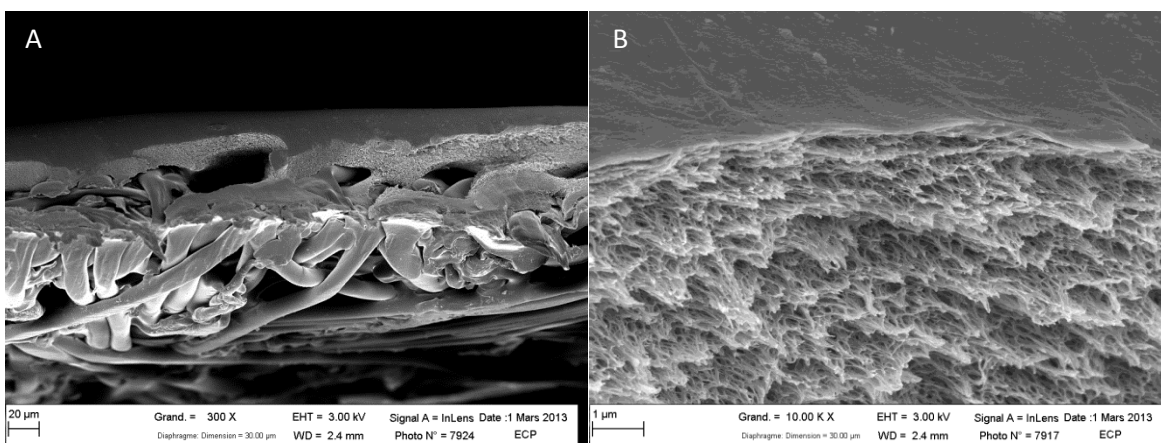


Figura 3.1 Estructura química de la PES.

La membrana es semipermeable y está conformada por PES sobre un soporte de poliéster. Esta es una membrana asimétrica compuesta de una película fina y otra densa (capa activa), soportada sobre una subcapa porosa (soporte). En la Figura 3.2 se muestran las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) mostrando las diferentes capas que conforman a la membrana.



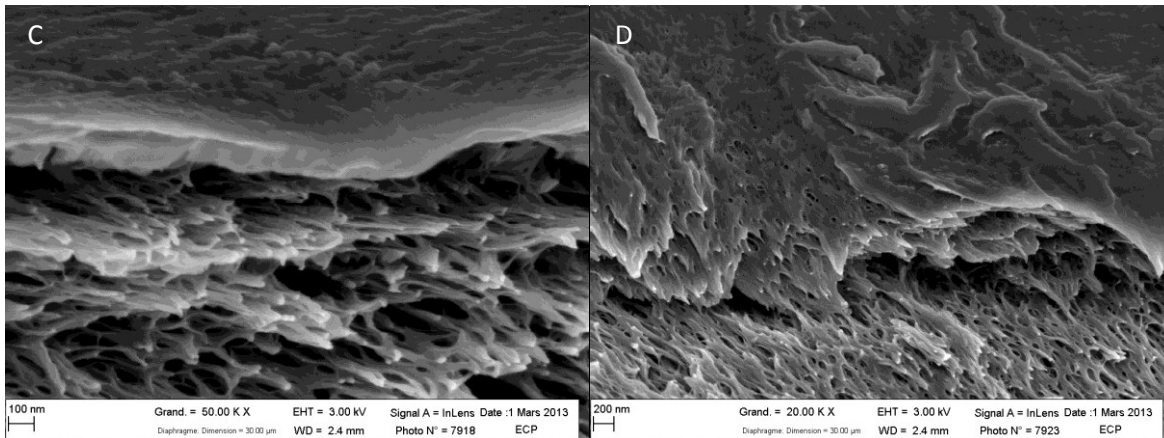


Figura 3.2 Imágenes SEM de la membrana de UF de PES: A) vista general, B) y C) sección transversal y D) morfología superficial.

La sección transversal total de la membrana se muestra en la Figura 3.2 A, (ampliación 300 X). Esta imagen muestra la capa activa formada por la película fina así como la subcapa porosa y el material de soporte (fibras), lo cual confirma la estructura asimétrica de la membrana.

En la Figura 3.2 B, se puede observar la capa activa de la membrana y la subcapa porosa (ampliación de 10.00 KX). Con una ampliación de 50.00 KX (Figura 3.2 C) se puede observar la sección transversal de la capa activa y de la subcapa porosa en donde además se puede visualizar la morfología de la superficie y la densidad de poros. Una vista más clara de los pequeños poros de la subcapa porosa puede ser observada en la imagen mostrada en la Figura 3.2 D, en esta sección de la membrana una parte de la capa activa fue probablemente desgarrada durante la preparación de la muestra dejando expuesta la subcapa porosa.

3.2 Dodecil sulfato de sodio (SDS)

Se utilizaron dos lotes diferentes del tensoactivo aniónico SDS, de la marca Sigma-Aldrich. Uno de ellos con un grado de pureza del 95%, y el segundo con una pureza $\geq 99\%$ en la



Figura 3.3 se muestra la estructura del SDS. Las soluciones de SDS fueron preparadas utilizando agua ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C).

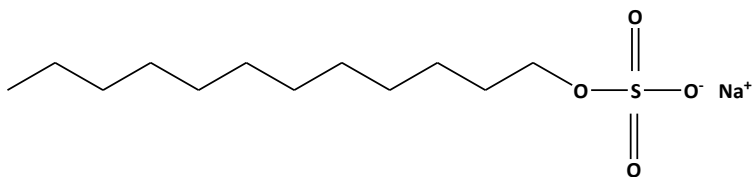


Figura 3.3 Estructura del tensoactivo aniónico (SDS) utilizado en la experimentación.

3.3 Determinación de la CMC

La CMC del SDS con un grado de pureza del 95% se determinó a partir de medidas de conductividad, utilizando un conductímetro (modelo 712) y una celda de medida conductimétrica de inmersión (constante de célula= 0.1 cm^{-1}) ambos de la marca Metrohm.

El dispositivo se mantuvo a temperatura controlada de 25°C utilizando un baño recirculador modelo FC 10 de la marca SEV, y se adicionaron 100 mL de SDS 0.01 M a un vaso enchaquetado. El sistema se mantuvo bajo agitación constante y se fueron añadiendo volúmenes conocidos de agua ultrapura, se comenzó añadiendo volúmenes de 2 mL y posteriormente de 5 mL; después de cada adición se registró la conductividad. Los datos de conductividad obtenidos se graficaron en función de la concentración de la solución, y los resultados se ajustaron a dos rectas calculando la CMC en el punto de intersección de las mismas.

3.4 Lavado de membranas

Antes de utilizar las membranas de UF se realizó un procedimiento de limpieza para eliminar sus conservadores (agentes antimicóticos). El ciclo de limpieza se muestra en la Figura 3.4.

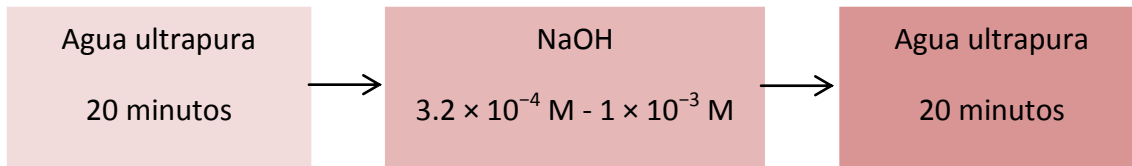


Figura 3.4 Recomendaciones de lavado del agente antimicótico presente en las membranas de UF de PES de la marca KOCH (57).

Para evitar el crecimiento microbial en las membranas después del procedimiento de lavado, éstas se almacenaron en una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (0.1 %)- Na_2CO_3 (0.06 %) a pH=7.

Tanto para el lavado de membranas como para el estudio de adsorción en los diferentes medios se utilizaron dos módulos de UF, en los cuales se trabajó con flujo tangencial. El primero de los módulos (marca PLEIADE Rayflow50), utiliza membranas de dimensiones 17.8 x 4.9 cm con una área superficial útil de 72.2 cm² y un volumen muerto del sistema de 189 mL. El segundo módulo (marca osmonics SEPA CF) requiere de membranas de dimensiones de 19.1 x 14 cm y una área efectiva de 155 cm², con un volumen muerto en el sistema de 460 mL.

3.5 Desempeño funcional de las membranas

El desempeño funcional de las membranas se determinó en función del flujo de permeato, para lo cual se registró el tiempo en que un volumen específico de agua ultrapura (10 mL) pasa a través de la membrana a una presión establecida (1, 1.5 y 2 bar). El flujo de agua se ajustó a 25°C utilizando un coeficiente de corrección que relaciona el flujo con la viscosidad, el cual está definido por las siguientes ecuaciones:

$$J_T \mu_T = J_{25} \mu_{25} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$\mu = e^{\left[-1.2171 - \frac{1361}{T(K)} + \frac{504250}{T^2(K)} \right]} \quad \text{Ecuación 3.2}$$



En donde J_T y μ_T representan el flujo y la viscosidad del agua ultrapura a la temperatura registrada durante la experimentación; J_{25} y μ_{25} tienen el mismo significado pero son valores teóricos a 25°C.

El tiempo necesario para que los 10 mL de agua ultrapura pasaran a través de la membrana J_0 ($Lh^{-1} m^{-2}$), se graficó en función de la presión transmembranal establecida (ΔP) utilizando la ecuación 2.1. La permeabilidad de la membrana (L_p) fue obtenida de la pendiente de recta.

$$J_0 = L_p \Delta P$$

3.6 Volumen muerto (V_H)

Los dispositivos utilizados para llevar a cabo los experimentos de adsorción y desorción de SDS tienen un “volumen muerto”, correspondiente al volumen de las mangueras y del módulo. Para la determinación del volumen muerto del sistema se pusieron en recirculación durante 15 minutos 500 mL de una solución de NaCl 0.02 M, a una presión constante de 1.0 bar. Previo a la recirculación de la sal, el sistema se llenó con agua ultrapura y se tomó una muestra de la solución de alimentación, también se tomó una muestra del vaso de alimentación al final de la recirculación.

La cuantificación de Na^+ , de la solución inicial y final de las muestras tomadas, se llevó a cabo en absorción atómica de flama utilizando dos equipos diferentes, el primero fue un SpectrAA de la marca varian y el segundo un AAnalyst 200 de la marca Perkin Elmer, ambos acoplados a una lámpara de sodio. Se realizaron tres réplicas de cada lectura y se utilizaron los valores promedio para el cálculo del volumen muerto a través de la siguiente relación:

$$C_0 V_0 = C_f (V_f + V_H) \quad \text{Ecuación 3.3}$$



C_0 y V_0 son la concentración y el volumen de la solución inicial, C_f y V_f tienen el mismo significado pero representan a la solución después de la recirculación y V_H es el volumen muerto del sistema.

3.7 Estudio cinético de adsorción de SDS en las membranas de UF (PES)

El estudio cinético de adsorción se llevó a cabo en un sistema cerrado como se muestra en la Figura 3.5. Las condiciones de trabajo utilizadas fueron: [SDS]= 0.4, 0.8, 1.4, 2, 4, 8, 16, 30 y 40 mM, $P= 1$ bar y $T= 25^\circ\text{C}$. El volumen total que se sacó del sistema en los diferentes experimentos (alimentación + permeato + retenido) fue menor al 1% del volumen inicial del sistema, siendo así despreciable en los balances de materia.

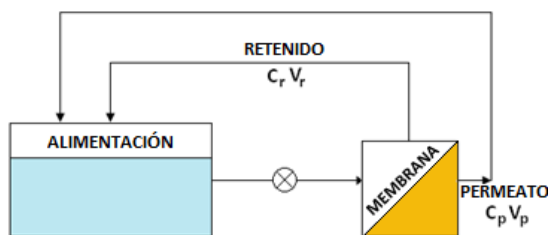


Figura 3.5 Diagrama del sistema de adsorción de SDS en circuito cerrado.

La cuantificación del SDS se realizó a través de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa. El cual está provisto con un sistema analítico compuesto de una bomba a gradiente Hitachi L-2130 (Eurosep Instruments), una válvula de Rheodyne con un bucle de inyección de $40 \mu\text{l}$, una columna analítica Zorbax Eclipse XDB-C8 (Agilent Technologies de 4.6 mm de diámetro, 150 mm de longitud y $5 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula), un horno de columna a 35°C y una fase móvil de metanol:agua 65:35 (v:v) a una velocidad de flujo isocrático de 1 mLmin^{-1} .

El equipo cuenta con un detector ELSD (Evaporative Light Scattering Detector de la marca Chromachem, Eurosep Instrument). El cuál se ajustó a una atenuación de 2, una presión



de nitrógeno de 1.5 bar y a temperatura de nebulización (50°C) y evaporación (70°C) específicas. La adquisición y procesamiento de datos se realizó a través del software de Azur®, utilizando una curva de calibración de 5-500 mgL⁻¹.

La cuantificación de SDS también se realizó por una titulación potenciométrica utilizando un electrodo selectivo. Para esto, se utilizó el titulador automático 798 MPT (Metrohm) teniendo TEGOtrant A-100 (Cloruro di 1,3-didecil-2-metilimidazolio) como titulante así como un electrodo surfactante iónico selectivo y uno de referencia de Ag/AgCl (ambos de la marca Metrohm). Cada muestra se determinó tres veces y el valor promedio se utilizó para calcular la cantidad de SDS adsorbido por unidad de área de membrana a los diferentes períodos de tiempo (q_t). El balance de materia se calculó a través de la siguiente expresión:

$$q_t = \frac{C_0 V_0 - \sum_{i=0}^n (C_p V_p + C_a V_a + C_r V_r) - C_f (V_0 + V_H - V_p - V_a - V_r)}{S} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde C_0 , C_p , C_a y C_r representan la concentración inicial, permeato, alimentación y retenido de SDS (mgL⁻¹) respectivamente, V_0 , V_p , C_a y V_r tienen el mismo significado que las muestras de concentración pero con respecto al volumen, V_H representa el volumen muerto del sistema y S es el área superficial de la membrana (m²).

El estudio cinético de adsorción se llevó a cabo inicialmente por 180 minutos para asegurar que se llegara al equilibrio. Las muestra de permeato, alimentación y retenido fueron tomadas cada 11 minutos en la celda PLEIADE Rayflow50 y cada 10 minutos en la celda osmonics SEPA CF; ya que es el tiempo necesario para que el volumen total de una vuelta completa al sistema.

Una vez que se llevó a cabo la adsorción de SDS sobre las membranas éstas fueron retiradas inmediatamente del módulo, para así mantener su equilibrio y realizar las



caracterizaciones necesarias. Las membranas fueron cortadas a la mitad utilizando una de las secciones para la caracterización por medidas de ángulo de contacto, y la otra para el potencial zeta.

3.8 Energía libre superficial (SFE)

La SFE fue obtenida a partir de las medidas de ángulo de contacto. La membrana limpia (previamente lavada) y las adsorbidas, se secaron en el horno a no más de 55°C durante 48 h y se colocaron en un desecador durante 24 h. Después de haber sido secadas, las membranas se cortaron y pegaron en portaobjetos usando cinta doble cara, teniendo cuidado de no tocar la capa activa.

Los ángulos de contacto de las membranas de UF se determinaron en modo de gota depositada utilizando el TRACKER contact angle instrument (France), así como una cámara Nikon D5100 con un lente VR 18-55mm f/3.5-5.6G acoplado a dos lentes close-up de +1 y +2.

Tanto el video del equipo como el de la cámara se activaban antes de depositar la gota, de tal manera que se almacena el primer contacto del líquido seleccionado sobre la membrana. Cada gota fue manualmente depositada en la superficie de la membrana con un volumen aproximado de 2.5 μ L. Se utilizaron tres líquidos diferentes para la medida del ángulo de contacto los cuales se describen en la Tabla 2.1.

La imagen de la gota fue analizada con el software ImageJ como se muestra en la Figura 3.6. Se hicieron doce medidas de ángulo de contacto para cada líquido en diferentes secciones de la misma membrana utilizando el valor promedio para la determinación de la SFE, el cálculo de la SFE se realizó a través de la ecuación 2.6.

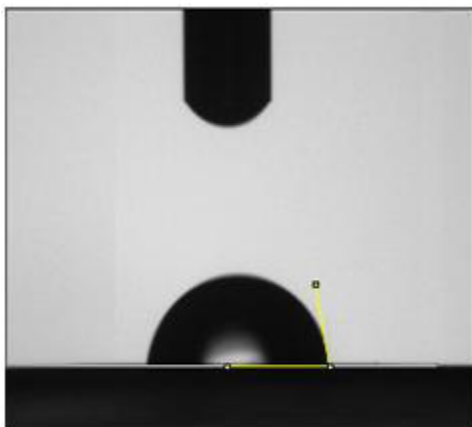


Figura 3.6 Perfil de la gota analizada a través del programa ImageJ utilizando la herramienta de medida de ángulo de contacto.

3.9 Potencial Zeta

La determinación del potencial zeta se realizó utilizando el equipo SurPASS electrokinetic analyzer (Anton Paar GmbH) en el modo de Adjustable gap Cell, el cual permite regular la distancia entre las dos muestras de la misma membrana (100 μm). Las dimensiones de los portamuestras del equipo son de 20 x 10 mm, en los cuales se fijaron las membranas con cinta doble cara cuidando los bordes debido al flujo hidrodinámico.

Se midió el potencial zeta tanto para las membranas limpias de diferentes hojas, como para las membranas previamente adsorbidas con SDS a diferentes concentraciones. La determinación se llevó a cabo a temperatura ambiente con 500 mL de KCl a una concentración de 1×10^{-3} M (pH=5.8), se realizó un barrido de pH de 2.5-8.0, y ajustando con soluciones de NaOH y HCl (marca Karal). Cada determinación fue realizada tres veces.

3.10 Variación del potencial zeta y grado de desorción

La variación del potencial zeta de una membrana limpia puesta en contacto con un tensoactivo aniónico a diferentes concentraciones fue monitoreada, la evaluación se realizó a través de la adición de SDS al electrolito (KCl) variando así su concentración.



Después de cada adición se registró la variación del potencial zeta seguido de lavados consecutivos con KCl para analizar su grado de desorción.

3.11 Estudio cinético a primer contacto

Se utilizó el mismo equipo SurPASS electrokinetic analyzer (Anton Paar GmbH) para el estudio cinético a primer contacto. La determinación se hizo en modo de adjustable-gap cell para colocar las membranas limpias a 100 μm de distancia, y la presión se mantuvo constante a 200 mbar durante todo el experimento.

Inicialmente se realizó una línea base con el KCl (1×10^{-3} M), para después cambiar la solución de alimentación por SDS a las concentraciones ya mencionadas anteriormente. Las soluciones de SDS fueron preparadas teniendo como matriz el KCl a la misma concentración que la línea base.

Se activó el registro de las variaciones de la corriente de flujo (streaming current) antes de poner en contacto las soluciones de SDS con las membranas. De tal manera que las variaciones provocadas al primer contacto de tensoactivo con la membrana fueron medidas.

3.12 Equilibrio de adsorción-desorción de SDS en medio no salino

Los experimentos de equilibrio de adsorción-desorción de SDS sin presencia de sal se realizaron en dos etapas consecutivas: (1) Estudio cinético de adsorción en medio no salino y (2) Equilibrio de desorción de SDS en medio no salino.

3.12.1 Estudio cinético de adsorción de SDS en medio no salino

Las condiciones experimentales bajo las cuales se desarrolló la primera etapa de esta sección fueron descritas en la sección 3.7. El estudio cinético de adsorción se llevó a cabo



durante 120 minutos debido a que es el tiempo encontrado experimentalmente para llegar al equilibrio de adsorción.

Durante las cinéticas de adsorción el comportamiento del flujo de agua en presencia de SDS fue medido, monitoreando el tiempo de obtención del permeato cada vez que se tomaba una muestra para el balance de materia de adsorción. La reducción relativa del flujo (RFR) se puede determinar en función del flujo de la solución de permeato (J_s) y del flujo inicial de agua ultrapura (J_0) a través de la siguiente relación:

$$RFR(\%) = \left(1 - \frac{J_s}{J_0}\right) * 100 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

3.12.2 Equilibrio de desorción de SDS en medio no salino

Después de realizar el estudio cinético de adsorción el sistema se enjuagó con agua ultrapura a una $P=1$ bar, y a una velocidad tangencial de 0.1 ms^{-1} para la celda PLEIADE Rayflow50 y de 0.68 ms^{-1} para la celda osmonics SEPA CF, con el fin de eliminar el tensoactivo restante en el sistema y poder determinar la desorción de SDS sin interferencias.

Los equilibrios de desorción se llevaron a cabo en circuito cerrado, $P= 1$ bar, $T= 25^\circ\text{C}$ y velocidad tangencial constante para cada celda. Los experimentos de desorción fueron realizados durante 180 minutos para asegurar el equilibrio de desorción, en donde las muestras de permeato, alimentación y retenido fueron tomadas cada vez que se llevaba una vuelta completa del volumen total a través de todo el sistema. La cantidad de SDS restante sobre la membrana (q_A^*) se puede calcular a partir del siguiente balance de materia:

$$q_A^* = q_A - \left[\frac{\sum_{i=0}^n (C_p V_p + C_a V_a + C_r V_r) + C_f (V_0 + V_H - V_p - V_a - V_r)}{S} \right] \quad \text{Ecuación 3.6}$$



En donde q_A representa la cantidad de tensoactivo adsorbido al equilibrio durante el estudio cinético de adsorción, el resto de los parámetros ya han sido descritos.

Durante el estudio cinético de desorción el comportamiento del flujo de agua en presencia de SDS también fue monitoreando de la misma manera que en las cinéticas de adsorción. La reducción relativa del flujo (RFR) final se determinó a partir de la ecuación 3.5.

3.13 Equilibrio de adsorción-desorción de SDS en medio salino

Cada experimento de adsorción-desorción de SDS en presencia de sal se ejecutó en tres etapas consecutivas, (1) Porcentaje de retención de iones en membranas limpias, (2) Estudio cinético de adsorción en medio salino, (3) Equilibrio de desorción de SDS en medio salino y porcentaje de retención de iones en membranas adsorbidas con SDS.

3.13.1 Porcentaje de retención de iones en membranas limpias

El porcentaje de retención se llevó a cabo en un circuito cerrado a presión y temperatura constante de 1.0 bar y 25°C respectivamente, así como velocidad tangencial constante. El sistema se dejó recircular durante 1 hora y se tomaron muestras de permeato y retenido a los 10, 30 y 60 minutos. El flujo de agua en presencia de sal fue monitoreado durante éste experimento.

Con el fin de evitar diferentes niveles de impacto sobre la estabilidad del tensoactivo por la presencia de Na^+ , la concentración de NaCl y Na_2SO_4 se preparó a equivalentes iguales en función del contraión (Na^+). $\text{Equivalentes}_{\text{NaCl}} = \text{Equivalentes}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7.8 \times 10^{-3}$, teniendo una concentración de 6.84×10^{-3} M.

Las sales fueron cuantificadas por HPLC bajo los mismos parámetros que para el SDS, la curva de calibración se estableció entre 10-500 ppm presentando un tiempo de retención



promedio de 1.35 minutos para ambas sales. También se utilizó la técnica de espectrometría de emisión atómica óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para la cuantificación de sales (OPTIMA 8300 de Perkin-Elmer), el cual está equipado con un auto-muestreador. Se utilizaron curvas de calibración de 5-100 ppm de S y Na y el porcentaje de retención se calculó utilizando la ecuación 2.2.

Para asegurar que la adsorción del tensoactivo sobre membrana ocurriera sin interferencias, la sal que aún quedaba en el sistema fue eliminada. Para esto, se pasó agua ultrapura a través del circuito en modo abierto durante 30 minutos a una presión constante de 0.5 bar. Después el flujo de agua ultrapura se determinó nuevamente para poder evaluar la recuperación del flujo (FRR) a través de la siguiente relación:

$$FRR(\%) = \frac{J_w}{J_0} * 100 \quad \text{Ecuación 3.7}$$

En donde J_w corresponde al flujo de agua después de la desorción del SDS de la membrana y J_0 al flujo de agua de la membrana limpia.

3.13.2 Estudio cinético de adsorción en medio salino

El estudio cinético se realizó de la misma manera que la descrita en la sección 3.12.1.

3.13.3 Equilibrio de desorción de SDS en medio salino y porcentaje de retención de iones en membranas adsorbidas con SDS

Después de los experimentos de adsorción de SDS el sistema se enjuagó con agua ultrapura para eliminar el tensoactivo presente en el sistema, entonces la evaluación de la selectividad de la membrana con respecto a los aniones de las sales y la desorción de SDS en presencia de sal se llevaron a cabo al mismo tiempo.



El porcentaje de retención-equilibrio de desorción de SDS se obtuvo en un sistema cerrado, a P=1 bar, T=25°C y velocidad tangencial constante. La concentración de las sales fue la misma que la utilizada en la sección 3.13.1 y la experimentación se llevó a cabo durante 1 hora, en donde se tomaron muestras de permeato, retenido y alimentación tanto para el porcentaje de retención (10, 30 y 60 minutos) como para el balance de materia de desorción (cada 11 minutos en la celda PLEIADE Rayflow50 y cada 10 minutos en la celda osmonics SEPA CF).

Las muestras utilizadas para calcular el porcentaje de retención fueron analizadas tanto por HPLC como por ICP-OES, las condiciones de trabajo de ambos equipos fueron previamente descritas. Para el HPLC se utilizó una curva de calibración entre 20-200 ppm de una mezcla de sal-SDS en relación 1:1 en concentración, ya que por encima de 200 ppm los picos no llegan a la línea base haciendo la cuantificación poco fiable.

Se utilizó la técnica de HPLC y de titulación automática para la cuantificación del SDS proveniente de la desorción de la membrana. Para las muestras analizadas por titulación volumétrica se recurrió a la adición de una solución de SDS de concentración conocida, para que así su cuantificación fuera posible.

El cálculo de porcentaje de retención se realizó a través de la ecuación 2.2, y la cantidad de SDS restante sobre la membrana a través de la ecuación 3.6.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) * 100$$



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En éste capítulo se presentan los resultados obtenidos experimentalmente a través del estudio cinético de adsorción y su interpretación, de igual manera se presenta la isoterma de adsorción elaborada con los resultados al equilibrio. También se presentan las caracterizaciones realizadas a la membrana limpia y las adsorbidas, corroborando a través del cálculo de la SFE, de las medidas de potencial zeta y del estudio cinético a primer contacto, los diferentes ordenamientos de los monómeros propuestos en la isoterma de adsorción. De igual manera se muestran los resultados de los equilibrios de desorción en medio salino y en medio no salino. Finalmente se presentan los porcentajes de retención de las membranas limpias y adsorbidas, así como una discusión final en donde se engloban los resultados obtenidos.



4.1 Desempeño funcional de las membranas de UF de PES

Para verificar la homogeneidad de las membranas de UF de hoja plana, se seleccionaron de manera aleatoria diferentes secciones de la misma. Encontrándose valores de permeabilidad adecuados ($56.2 \pm 4.90 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$), de acuerdo con los reportados para las membranas de UF ($24 - 53 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ a 25°C). En la Figura 4.1 se presenta la gráfica de permeabilidad para una de las secciones de la membrana de UF de PES.

Solo una sección presentó un comportamiento inadecuado al observarse una permeabilidad por debajo de los límites reportados para las membranas de éste tipo, sin embargo se puede concluir que en general las membranas de UF de hoja plana de la marca Koch son homogéneas.

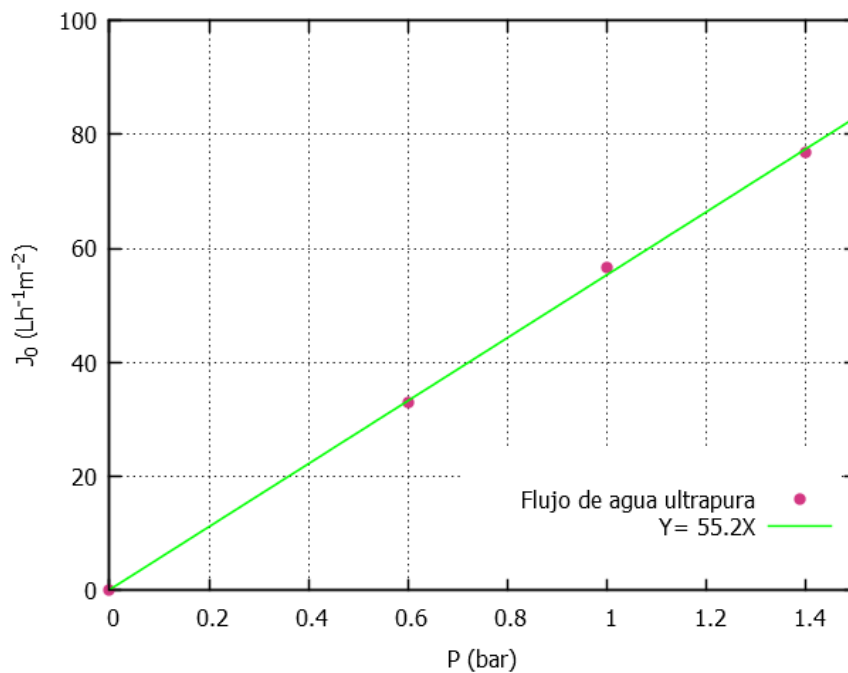


Figura 4.1 Permeabilidad encontrada para una de las secciones de la membrana de UF de PES y su ajuste lineal.



4.2 Concentración Micelar Crítica (CMC)

La determinación de la CMC por medio de medidas de conductividad se basa en un procedimiento de valoración volumétrica. Por lo que se partió de una solución de SDS por encima de la CMC según valores de referencia, asegurando la presencia de micelas. Consecuentemente se fueron agregaron volúmenes conocidos de agua ultrapura a la misma temperatura que la solución de alimentación, evitando así que las propiedades del tensoactivo se modificaran.

La concentración de SDS se fue diluyendo hasta encontrarse por debajo de la CMC, en donde solo se tiene la presencia de monómeros disminuyendo de ésta manera la conductividad, dicha experimentación fue realizada en 5 ocasiones para asegurar su reproducibilidad. En la Figura 4.2 se presenta una gráfica de la variación de la conductividad en función de la concentración de SDS.

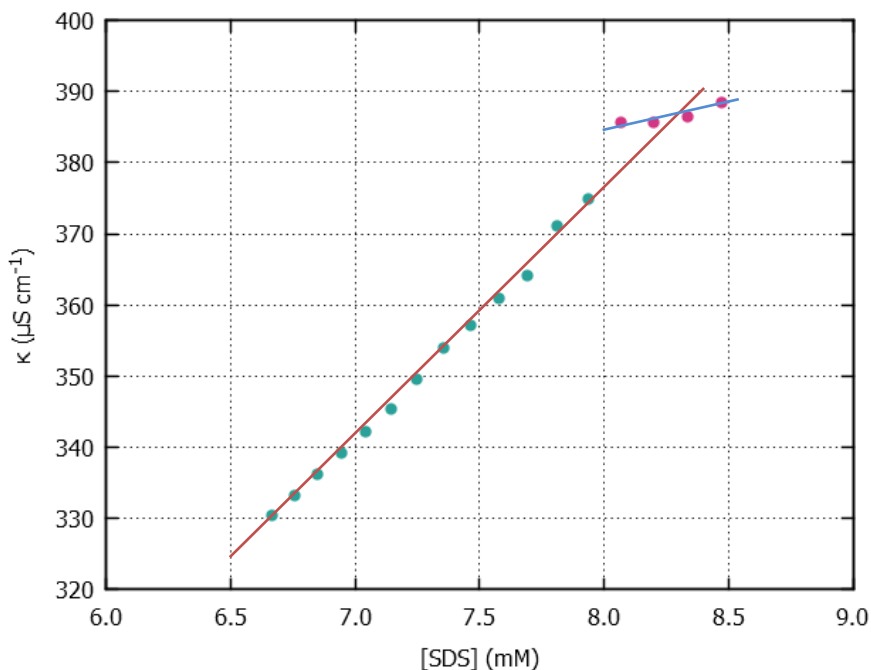


Figura 4.2 Variación de la conductividad en función de la concentración de SDS.



En la Figura 4.2 se pueden observar dos tendencias, a altas concentraciones de SDS, en donde sólo se tiene la presencia de micelas y a bajas concentraciones en donde se encuentran los monómeros. Una micela es mucho mayor en tamaño que un monómero, es por eso que ésta se difunde con mayor lentitud a través de la solución, siendo menos eficiente como portador de carga. Esto está directamente relacionado con la pendiente menos pronunciada a altas concentraciones en comparación con la pendiente observada a bajas concentraciones.

A partir de los resultados experimentales de la variación de la conductividad en función de la concentración de SDS se calculó la CMC, la cual fue determinada ajustando los datos a dos rectas y calculando su intersección. También se calcularon los valores del grado de disociación (α_D) y de neutralización micelar (β) a través de la relación de las pendientes de las dos rectas, los cuales se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 CMC, grado de disociación (α_D) y grado de ionización (β) de SDS calculado a través de medidas de conductividad.

CMC (mM)		α_D	β
Referencia	Experimental		
8.00 – 8.30 _{(58) (59) (60)}	8.45 ± 0.20 _(95%)	0.20 ± 0.02 _(95%)	0.80 ± 0.02 _(95%)

El grado de neutralización micelar (β) predice el porcentaje de contraiones que se encuentran en la micela estabilizándola, mientras que el grado de disociación (α_D) predice la cantidad de iones liberados al medio. Ambos valores obtenidos experimentalmente se encuentran dentro de los intervalos reportados en la literatura (25) (26), siendo para el grado de disociación del 20-30% y para el grado de neutralización entre 70-80%.

Durante la experimentación se utilizó otro lote de SDS con un grado pureza $\geq 99\%$, la CMC de este reactivo fue determinada por el grupo de trabajo del Laboratoire de Génie des



Procédés et Matériaux de la Ecole Centrale Paris a través de medidas de conductividad y absorbancia de SDS a diferentes concentraciones, reportando un valor promedio de 8.2 mM.

4.3 Estudio cinético de adsorción

Las cinéticas de adsorción obtenidas experimentalmente a diferentes concentraciones de SDS se muestran en la Figura 4.3. En ésta figura se puede apreciar que existe una tendencia similar para todas las concentraciones, presentando al principio un incremento con respecto al tiempo en los primeros 10 minutos, seguido de una etapa de estabilización hasta que llega al equilibrio el cual se mantiene por el resto del tiempo, dicho comportamiento ya había sido descrito por otros autores (40).

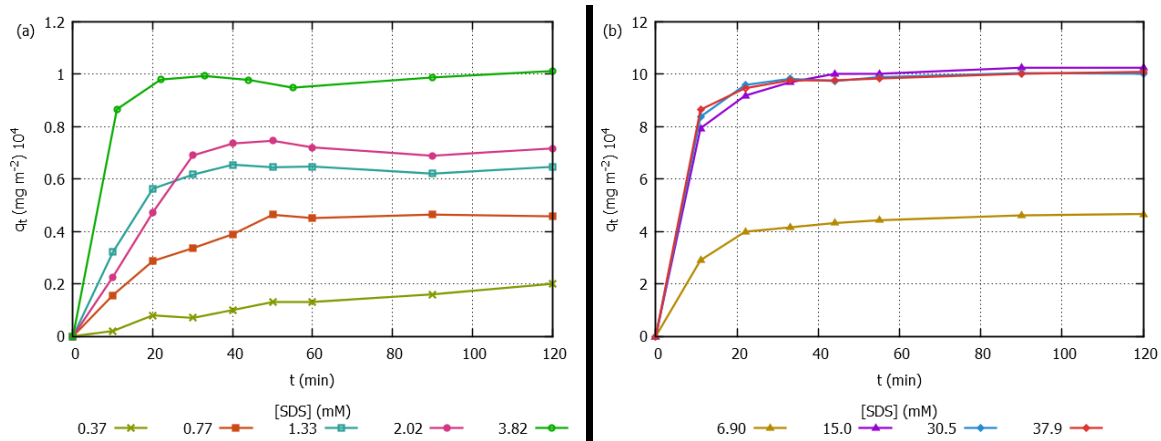


Figura 4.3 Cinéticas de adsorción de SDS para: (a) concentraciones por debajo de la CMC y (b) concentraciones por encima de la CMC sobre membranas de UF de PES. $T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1.0$ bar.

Comparando las cinéticas de adsorción a las diferentes concentraciones de la Figura 4.3, se pueden observar tres zonas diferentes en función de la concentración al equilibrio de SDS en la solución: en la primer zona (por debajo de la CMC), para concentraciones de SDS iniciales de 0.37 a 3.82 mM, se tiene una adsorción de SDS en la membrana que va desde



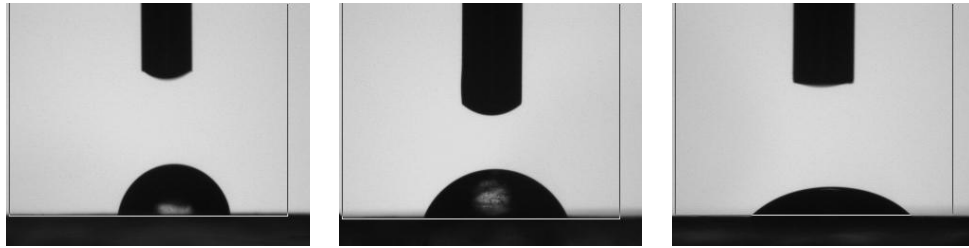
$0.20 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$ a $1.01 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$. La segunda zona se localiza alrededor de la CMC, 6.90 mM, en donde se tiene un incremento importante en la adsorción ($4.88 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$). Finalmente, por encima de la CMC, para concentraciones de SDS entre 15 y 37.9 mM se registra la máxima adsorción ($10.0 \times 10^4 - 10.6 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$), observándose además que entre dichas concentraciones la cantidad de SDS adsorbida es muy similar. Este comportamiento está ligado al mecanismo de adsorción del SDS en la membrana, el cual será discutido más adelante.

4.4 Energía libre superficial (SFE)

El cálculo de la energía libre superficial se llevó a cabo a través de las medidas de ángulo de contacto con agua ultrapura, formamida y diyodometano. En la Tabla 4.2 se muestran las imágenes de la membrana limpia y la adsorbida con SDS (6.90 mM) con sus respectivos ángulos de contacto.

Tabla 4.2 Imágenes de los 3 líquidos diferentes usados para el cálculo de la energía libre superficial en la membrana limpia y la adsorbida con SDS (6.90 mM), con sus respectivas medidas de ángulo de contacto.

[SDS]	Agua ultrapura	Formamida	Diyodometano
0 mM	85.7 ± 2.97	81.6 ± 2.15	61.0 ± 3.01
6.90 mM	82.0 ± 1.45	66.1 ± 3.08	41.8 ± 2.46



Como se puede observar en las imágenes de la Tabla 4.2 existen diferencias entre las gotas del mismo líquido depositadas en una membrana limpia y una adsorbida (6.90 mM), éstas diferencias son provocadas por la presencia de SDS adsorbido en la membrana.

En la Figura 4.4 se encuentran graficados los valores de ángulo de contacto medidos con agua ultrapura y la cantidad de SDS adsorbido al equilibrio en función de la concentración de SDS al equilibrio en solución acuosa.

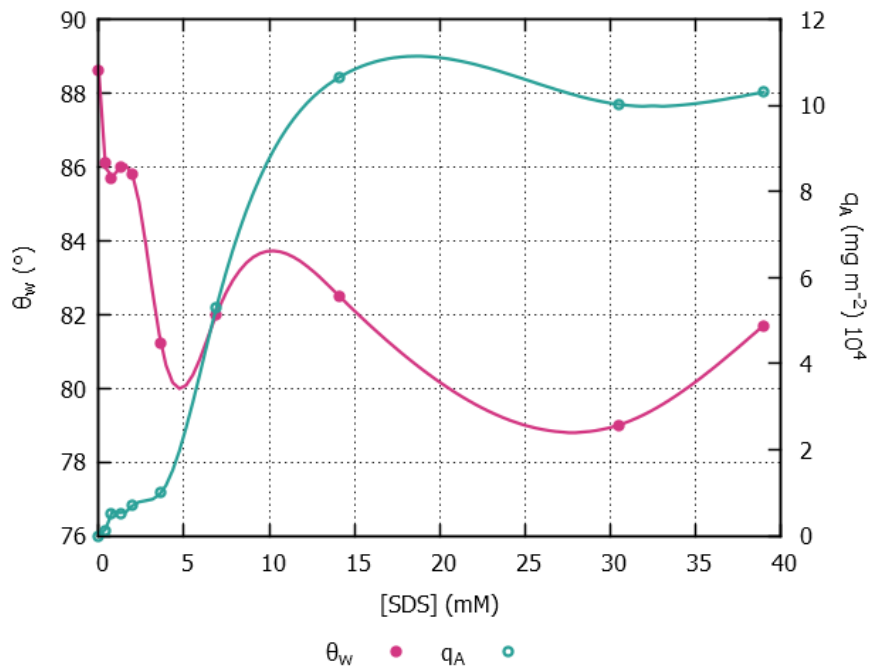


Figura 4.4 Valores de ángulo de contacto medidos con agua ultrapura y la concentración de SDS adsorbida al equilibrio en función de la concentración de SDS al equilibrio en solución acuosa.



En la Tabla 4.3 se muestran los diferentes valores de las contribuciones básicas (γ^-) y ácidas (γ^+), componente polar (γ^{AB}) y apolar (γ^{LW}) y SFE (γ^{Tot}), calculados a partir de la ecuación de Young-Dupré-van Oss., de las membranas de UF de PES limpia y adsorbidas con SDS, a diferentes concentraciones iniciales de SDS de la fase acuosa.

Tabla 4.3 Ángulos de contacto con agua ultrapura, contribuciones básicas (γ^-) y ácidas (γ^+), componente polar (γ^{AB}) y apolar (γ^{LW}) y SFE (γ^{Tot}) de las membranas de UF de PES limpia y adsorbidas con SDS a diferentes concentraciones.

[SDS] ₀ (mM)	[SDS] _{eq} (mM)	γ^-	γ^+	γ^{AB}	γ^{LW}	γ^{Tot} (mJm ⁻²)
Limpia	Limpia	6.13	0.12	1.73	32.3	34.0
0.43	0.36	9.35	0.45	4.11	33.0	37.1
0.91	0.72	8.57	0.33	3.34	34.0	37.4
1.56	1.32	9.83	0.55	4.64	33.0	37.6
2.34	1.97	8.76	0.47	4.07	32.7	36.7
4.82	3.65	6.70	0.00	0.18	37.9	38.1
10.1	6.90	7.68	0.17	2.31	40.1	42.4
20.6	14.1	12.31	1.69	9.11	41.3	50.4
38.8	30.5	6.87	0.00	0.06	41.7	41.7
47.6	39.0	6.60	0.09	1.56	41.8	43.3

Podemos observar en la Figura 4.4 que el valor del ángulo de contacto con agua ultrapura es mayor para la membrana limpia en comparación con el resto de las membranas adsorbidas, indicándonos que las membranas se hacen más hidrofílicas en presencia de SDS. El porcentaje de hidrofiliicidad depende de la cantidad de SDS adsorbido al equilibrio, con respecto a esto se pueden observar dos etapas de hidrofiliicidad. Una por debajo de 1.97 mM en donde la cantidad de SDS adsorbida es menor, y otra por encima de 3.65 mM en donde la hidrofiliicidad aumenta con la concentración hasta estar por encima de la CMC



en donde se llega al máximo de adsorción. A 30.5 mM se tiene una caída del ángulo del contacto el cual coincide con la pequeña disminución de la cantidad de SDS adsorbido.

En la Tabla 4.3 se puede observar que la componente básica (γ^-) presenta un máximo a 14.1 mM, concordando con los resultados obtenidos con el estudio cinético de adsorción en donde la cantidad de SDS adsorbido se incrementa con la concentración hasta 14.1 mM. A 30.5 mM y 39.0 mM la componente básica decrece debido a la neutralización de las cargas adquiridas por el mismo tensoactivo.

Este comportamiento sugiere que la adsorción de monómeros se da por la cola alifática dejando la cabeza cargada negativamente hacia la solución, incrementando de esta manera las cargas negativas en la superficie de la membrana. Sin embargo, cuando la cantidad de SDS adsorbido en la membrana es elevada (30-39 mM), la componente básica disminuye indicando una neutralización de la superficie. Este fenómeno se puede explicar si se considera que a altas concentraciones el acomodo de los monómeros en la membrana es tal que existe una neutralización de cargas superficiales, es decir que el monómero del tensoactivo se adsorbe en la membrana tanto por la cola lipofílica como por la cabeza hidrofílica.

Los grandes valores de la componente básica están acompañados de valores muy pequeños de la parte ácida (γ^+), lo cual indica que en general la superficie de todas las membranas es electro-donante. Los valores de la componente apolar dan información acerca de las interacciones de atracción de Lifshitz-Van der Waals (LW), comparando el valor de la membrana limpia con los obtenidos para las membranas adsorbidas, se puede notar un aumento con respecto a la concentración. No obstante, estos cambios no son tan marcados como los encontrados para las contribuciones de la componente polar, sugiriendo que la adsorción del SDS no afecta drásticamente las fuerzas de atracción de Lifshitz-Van der Waals en la superficie de la membrana de UF de PES.



Los valores de humectabilidad de las membranas adsorbidas con SDS se incrementaron en comparación con el de la membrana limpia. El valor de γ^{Tot} aumenta hasta 14.1 mM, a concentraciones superiores se esperaba que la humectabilidad se mantuviera constante debido a que la cantidad de tensoactivo adsorbido es el mismo. Sin embargo pueden estar ocurriendo diferentes ordenamientos de adsorción que afectan a la humectabilidad esperada, y que pueden estar ligados a la neutralización de carga superficial de la membrana.

4.5 Potencial Zeta

El comportamiento del potencial zeta de la membrana limpia de UF de PES fue monitoreado y comparado con las membranas adsorbidas con SDS. Esta medida se hizo por triplicado para cada membrana seleccionando diferentes zonas para cada análisis, y a partir de los datos obtenidos se calcularon los correspondientes límites de confianza para cada valor de pH. La diferencia mínima y máxima entre los límites de confianza y el valor promedio son de 0.4 % (0.72 mM) y del 25 % (39 mM) correspondientemente, como se muestra en la Figura 4.5. El resto de las medidas de potencial zeta que se muestran en la Figura 4.6 se encuentran dentro de estos intervalos.

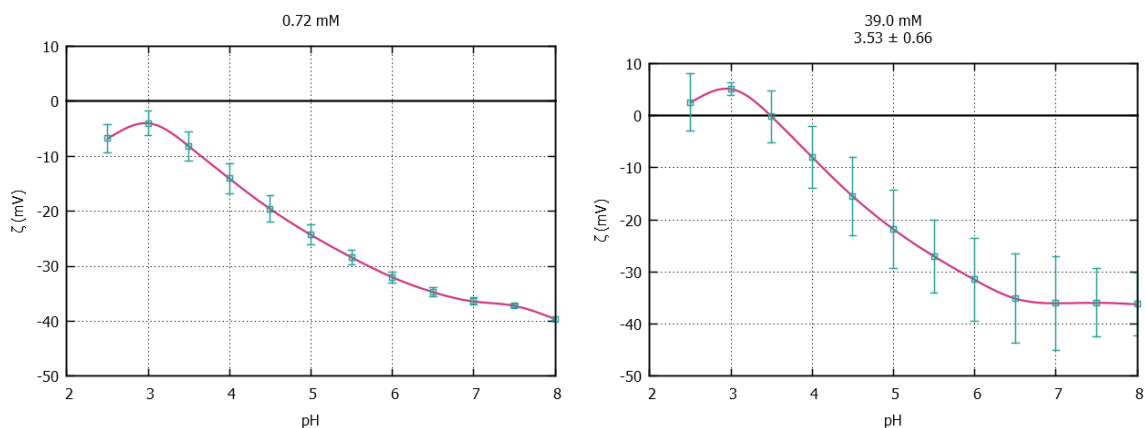


Figura 4.5 Porcentaje de error mínimo (0.72 mM, 0.4 %) y máximo (39 mM 25 %) para las curvas de potencial zeta de membranas de UF de PES adsorbidas con SDS.



Los porcentajes de error reportados en la Figura 4.5 corresponden a la mínima y a la máxima variación del potencial zeta respecto al valor central (promedio). La mínima variación obtenida a bajas concentraciones (0.72 mM), podría deberse a una adsorción relativamente fuerte por parte del monómero en la membrana ya que es energéticamente muy estable. Por el otro lado, la máxima variación se dio a la concentración más alta (39.0 mM); en donde la adsorción de los monómeros de SDS es menos estable, y éstos están compitiendo por su estabilidad tanto en la membrana como en solución cambiando así las propiedades superficiales adquiridas por la membrana. En la Figura 4.6, a y b, se muestran los perfiles de las curvas de potencial zeta obtenidos en función del pH, para concentraciones de SDS por debajo de la CMC (Figura 4.6 a) y por arriba de la CMC (Figura 4.6b)

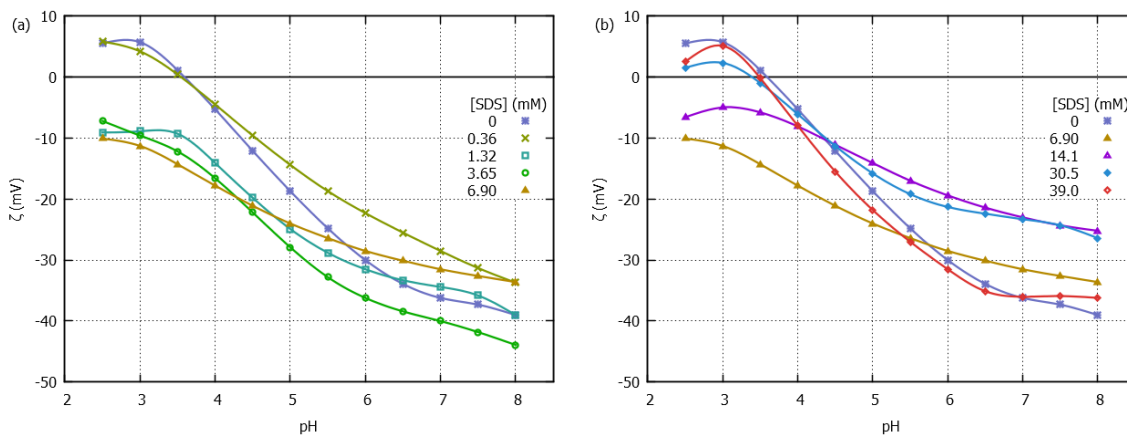


Figura 4.6 Comparación de las variaciones del potencial zeta entre la membrana de UF de PES limpia y las adsorbidas con SDS (a) debajo de la CMC y (b) por encima de la CMC.

La forma de las curvas del potencial zeta en función del pH tanto para la membrana limpia como para las adsorbidas con SDS de la Figura 4.6, es característica de materiales ligeramente ácidos (55). En ésta figura se pueden observar dos zonas en el comportamiento de las curvas, a bajas concentraciones de SDS la parte ácida de la curva se desplaza hacia valores negativos de potencial zeta en función de la concentración.



Mientras que por encima de la CMC (6.90 mM), las curvas comienzan a desplazarse a la zona positiva del potencial zeta hasta que se presenta una tendencia similar a la de la membrana limpia. En la parte básica de las curvas se observan comportamientos similares a todas las concentraciones de SDS, encontrándose valores negativos de potencial zeta en todo el intervalo estudiado.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de los puntos isoeléctricos (IEP) tanto de la membrana limpia como de las adsorbidas con SDS a diferentes concentraciones. Debido a que la membrana de PES tiene una carga ligeramente negativa, la protonación del oxígeno perteneciente al grupo sulfona se lleva a cabo por la presencia de iones H^+ en el medio; dando como resultado valores de potencial zeta positivos y generando de ésta manera un punto isoeléctrico muy cercano a los reportados en la literatura 3.37 ± 0.1 (61).

Tabla 4.4 Puntos isoeléctricos (IEP) de la membrana de UF de PES limpia y las adsorbidas con SDS a diferentes concentraciones, en un intervalo de pH=2.5-8.0.

[SDS] (mM)	IEP
Limpia	3.52 ± 0.31
0.36	2.83 ± 0.37
0.72	Ausencia del IEP
1.32	Ausencia del IEP
1.97	Ausencia del IEP
3.65	Ausencia del IEP
6.90	Ausencia del IEP
14.1	Ausencia del IEP
30.5	3.30 ± 0.46
39.0	3.53 ± 0.66



En presencia de SDS (adsorbido en la membrana) la protonación de las membranas no se observa (considerando el IEP), debido a que la molécula de SDS es muy ácida y su valor de pKa es muy bajo, aproximadamente de 0 (60). De esta manera, el potencial zeta de las membranas adsorbidas comienza a moverse hacia valores negativos, hasta que ya no se observa la protonación en la membrana y se tiene la ausencia del punto isoeléctrico (0.72 mM - 14.1 mM). Lo anterior indica que probablemente la adsorción de los monómeros de SDS se lleva a cabo a través de la cola lipofílica ya que el grupo sulfato presente, en la cabeza del anfífilo, es el que determina el comportamiento ácido de la molécula y finalmente de la membrana.

Por encima de la CMC los monómeros adsorbidos presentan un equilibrio dinámico más intenso con la solución en contacto que los monómeros por debajo de la CMC, debido a que hay una competencia mayor por buscar un estado de baja energía. Considerando que todos los experimentos de potencial zeta se llevaron a cabo en flujo continuo, es posible que una cierta cantidad de monómeros haya sido arrastrada fuera de la superficie por cuestiones de estabilidad. Debido a ésta pérdida de monómeros de SDS de la superficie de la membrana, la protonación de la misma es posible presentándose puntos isoeléctricos similares al de la membrana limpia.

La carga superficial de las membranas adsorbidas con SDS depende de los monómeros depositados en éstas, en la Figura 4.7 se presentan los diferentes valores de potencial zeta para las membranas adsorbidas con SDS a pH=3.5, el cual es el valor del punto isoeléctrico para la membrana limpia de PES.

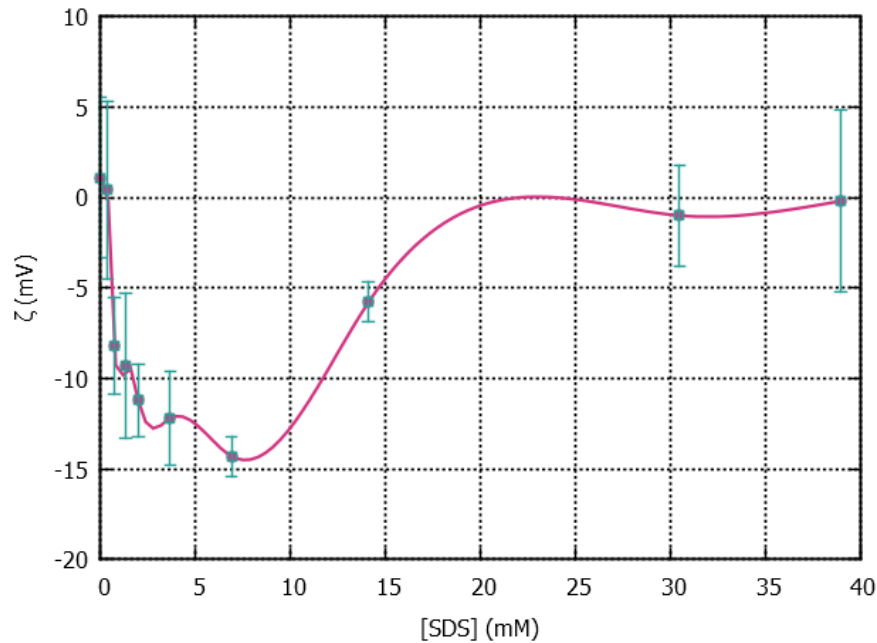


Figura 4.7 Variación del potencial zeta en función de la concentración de SDS al equilibrio, pH 3.5.

Se pueden observar dos tendencias diferentes en la gráfica de la Figura 4.7, a bajas concentraciones las cargas negativas superficiales aumentan en función de la concentración hasta llegar a la CMC (6.90 mM); por encima de la CMC la carga superficial negativa empieza a disminuir en función de la concentración. Las tendencias anteriores sugieren que a bajas concentraciones la adsorción del SDS se da efectivamente a través de la cola lipofílica, aumentando de ésta manera las cargas negativas en la superficie de la membrana; y que a partir de 16 mM existe un cambio en el ordenamiento de los monómeros adsorbidos disminuyendo la carga negativa de la membrana.

De acuerdo con los resultados obtenidos a través de la caracterización superficial de las membranas se puede decir que existe una relación directa entre la concentración del tensoactivo en solución y la forma como es adsorbido en la membrana.



4.6 Isoterma de adsorción

La Figura 4.8 muestra la variación del $\log q_A$ promedio en función del \log SDS (mM) al equilibrio. Los valores de $\log q_A$ promedio fueron obtenidos de las cinéticas de adsorción a 120 minutos (tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción).

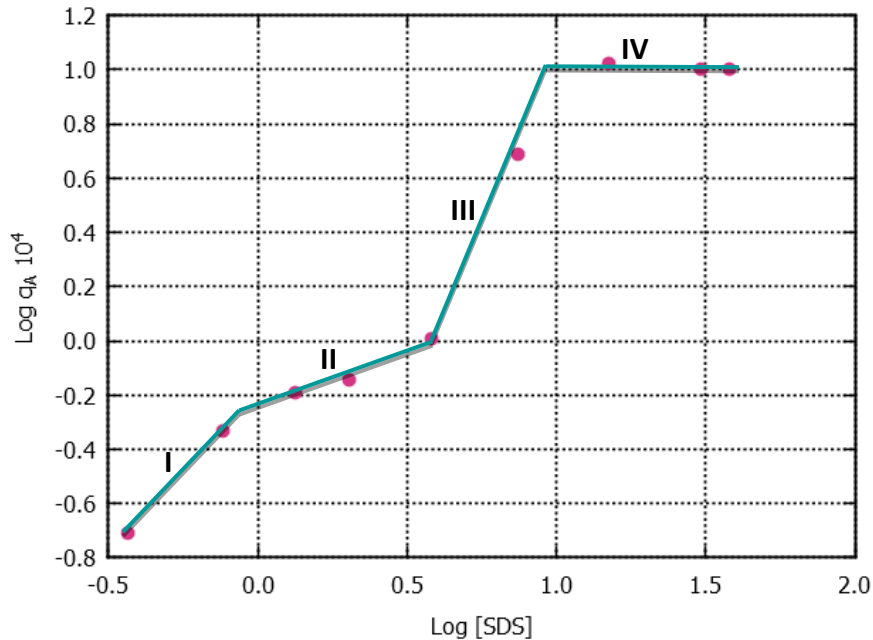


Figura 4.8 Isoterma de adsorción de SDS (mM) al equilibrio (120 minutos) sobre membranas de UF de PES.

En la figura anterior se puede observar que la cantidad de SDS que se adsorbe en la membrana se incrementa con la concentración del SDS en solución hasta que se llega a la saturación de la membrana, lo cual ocurre a partir de una concentración de 15 mM (\log [SDS] = 1.37), el valor de SDS adsorbido (q_t) es del orden de 10^4 mgm^{-2} .

Se pueden observar 4 regiones bien definidas en la isoterma de adsorción. En cada una de estas regiones se llevan a cabo diferentes interacciones tensoactivo-membrana de manera específica. En base a la caracterización superficial de las membranas podemos analizar cada región de la isoterma de adsorción de la Figura 4.8.



En la región I la cantidad de SDS adsorbido es la mínima, presentando curvas de potencial zeta similares a la de la membrana limpia (ver Figura 4.6, a). No obstante, existe un cambio en la carga superficial como se observa a través de los valores de la SFE (ver Tabla 4.3), por lo que se puede afirmar que en ésta zona la adsorción de los monómeros se lleva a cabo tanto de manera vertical como horizontal a través de la cola lipofílica, como se muestra en la representación esquemática de la Figura 4.9 (I).

Cuando la concentración de SDS aumenta en solución la cantidad de tensoactivo adsorbido es mayor, y los cambios superficiales en la membrana son más evidentes. En la región II de la isoterma de adsorción, la componente básica (γ^-) obtenida a través del cálculo de la SFE y la ausencia del punto isoeléctrico en las curvas del potencial zeta, nos confirman que las cargas negativas en la membrana son más fuertes. Sugiriendo que la adsorción en la región II se da solamente a través de la cola lipofílica como se muestra en la Figura 4.9 (II).

La región III de la isoterma de adsorción corresponde a concentraciones alrededor de la CMC, y al comienzo de la formación de micelas. Ésta es una zona de transición en donde las cargas negativas continúan incrementándose, las curvas de potencial zeta presentan la mayor diferencia en comparación con la membrana limpia (Figura 4.9, III).

Finalmente la superficie de la membrana se satura por monómeros de SDS observándose una meseta en la isoterma de adsorción, región IV. Esta saturación está acompañada por un decremento de las cargas negativas y de curvas de potencial zeta similares a la de la membrana limpia. Tomando en cuenta que la máxima cantidad de SDS adsorbido en la membrana está directamente relacionada con un decremento de las cargas negativas, se puede proponer que la adición de los monómeros de SDS se da por de la cabeza hidrofílica una vez que la superficie ha sido saturada por la adsorción del tensoactivo a través de la

cola lipofílica. Marcándose así el cambio estructural del ordenamiento de los monómeros, y observándose la variación del potencial zeta en función de la concentración de SDS a pH=3.5. El resultado de éste mecanismo de adsorción es la neutralización de la superficie llevada a cabo por los mismos monómeros de SDS.

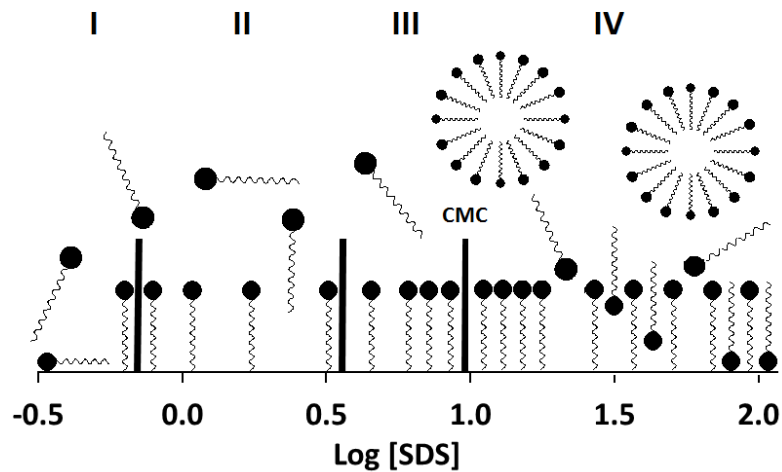


Figura 4.9 Mecanismo de adsorción de los monómeros de SDS (mM) a diferentes concentraciones sobre la membrana de UF de PES.

Para poder definir las interacciones descritas anteriormente los datos fueron adaptados a diferentes modelos de adsorción, siendo el modelo de Langmuir el que presentó el mejor ajuste tanto por debajo como por encima de la CMC. En la Figura 4.10 se presentan las isothermas de Langmuir por debajo y por encima de la CMC al equilibrio (120 minutos).

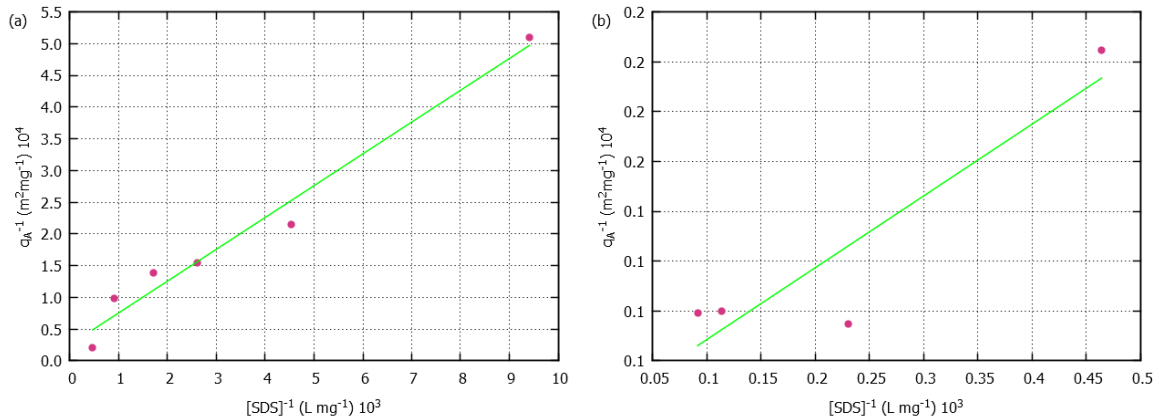


Figura 4.10 Ajuste de la isoterma de adsorción de Langmuir para la adsorción de SDS sobre membranas de UF de PES al equilibrio (120 minutos), (a) por debajo de la CMC, $R^2=0.97$, y (b) por encima de la CMC, $R^2=0.84$, de la CMC.

El coeficiente de correlación (R^2) de la isoterma de Langmuir presentada en la Figura 4.10 es de 0.97 por debajo de la CMC y de 0.84 para las concentraciones por encima de la CMC. Presentan una constante de adsorción (K_L) de 0.51 Lmg^{-1} por debajo de la CMC y de 0.21 Lmg^{-1} por encima de la CMC; la capacidad de adsorción máxima (Q_m) es igual a 3.93 mgm^{-2} y 167 mgm^{-2} por debajo y por encima de la CMC, respectivamente.

Ya que la constante de adsorción (K_L) nos habla de la afinidad que presentan los solutos por los sitios activos. De acuerdo a los valores obtenidos de esta constante, podemos decir que la adsorción de los monómeros es más fuerte por debajo de la CMC (0.51 Lmg^{-1}) que cuando estamos situados por encima CMC (0.21 Lmg^{-1}), ya que es de mayor magnitud.

En cuanto a la constante de adsorción (Q_m) tenemos un valor mucho mayor cuando estamos por encima de la CMC (167 mgm^{-2}), que cuando estamos por debajo de la CMC (3.93 mgm^{-2}). Este parámetro relacionado con la capacidad de adsorción máxima, nos indica que se tiene una cantidad mayor de monómeros en superficie a altas concentraciones; lo cual concuerda con el modelo de adsorción propuesto en la Figura 4.9.



4.6.1 Equilibrio de desorción de SDS

Los equilibrios de desorción de SDS se llevaron a cabo, posterior a la adsorción del tensoactivo en la membrana, en un sistema cerrado después de un ciclo de lavado con agua ultrapura con el fin de eliminar el tensoactivo remanente en el sistema y evitar interferencia en el equilibrio de desorción. En la Figura 4.11 se muestra el resultado del estudio cinético de desorción para las membranas previamente adsorbidas con SDS.

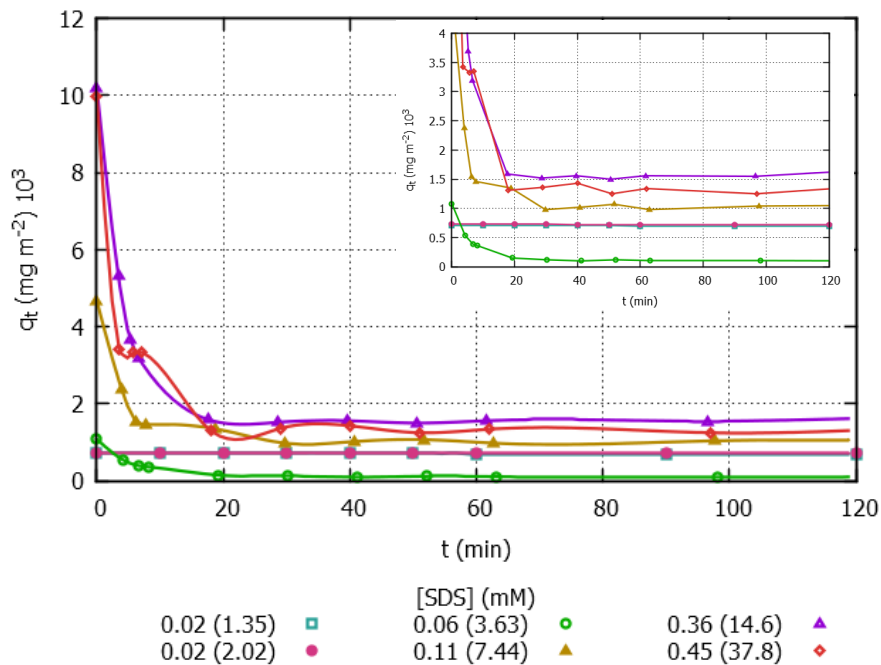


Figura 4.11 Estudio cinético de desorción de SDS al equilibrio sobre membranas de UF de PES en medio no salino, entre paréntesis se indica su concentración al equilibrio de adsorción (120 minutos).

En la Figura 4.10 se presentan las cinéticas de desorción para las membranas adsorbidas al equilibrio por debajo y por encima de la CMC, en donde se pueden observar dos tendencias diferentes para bajas y altas concentraciones. A bajas concentraciones la cantidad de SDS adsorbido en la membrana no varía significativamente mostrando una tendencia lineal a lo largo del tiempo, como se puede observar en la ampliación de la



misma figura. A 0.37 mM y 0.76 mM no se pudieron realizar los balances de desorción debido a que la concentración del tensoactivo estaba por debajo del límite de cuantificación, 0.12 mM.

A partir de 3.63 mM se puede observar otra tendencia en el estudio cinético de desorción, presentando inicialmente una caída significativa en función de la cantidad de SDS adsorbida al equilibrio en el estudio cinético de adsorción, seguido de su estabilización hasta que llega equilibrio.

En cuanto a las concentraciones se pueden marcar dos zonas, una a 3.63 mM, y otra para el resto de las concentraciones cuando llegan al equilibrio. Es importante señalar que ya que el estudio cinético de desorción se llevó a cabo en un sistema cerrado, el equilibrio final de desorción es con la solución acuosa y no con la cantidad de SDS restante en la membrana. Con los equilibrios de desorción entre la cantidad de tensoactivo restante en la membrana y el presente en la solución no salina es posible formar una isoterma, como se muestra en la Figura 4.12.

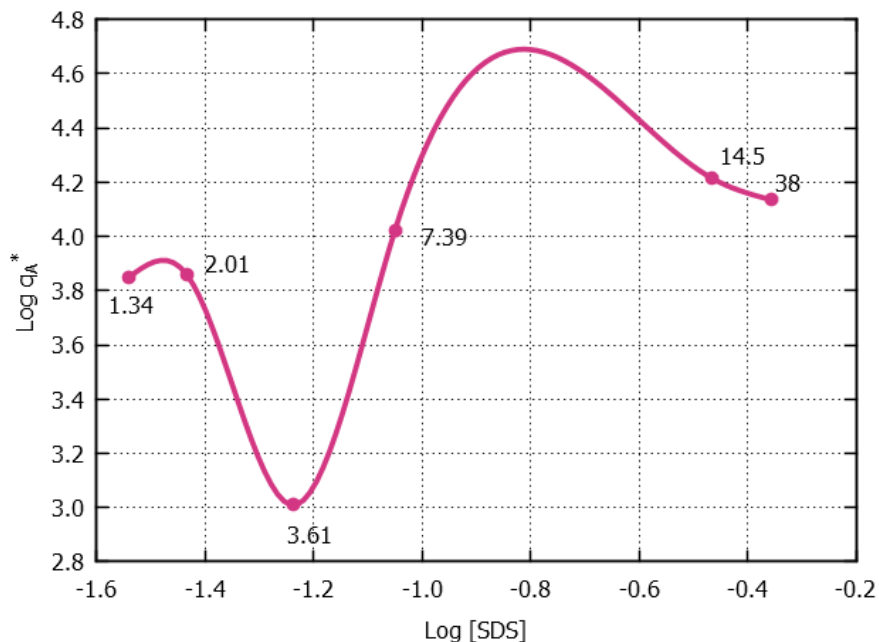




Figura 4.12 Isotherma de desorción de SDS (mM) al equilibrio (120 minutos) sobre membranas de UF de PES, en la gráfica se presentan sus correspondientes concentraciones al equilibrio de adsorción.

En la Figura 4.12 se pueden notar diferentes niveles de desorción, el primero corresponde a los puntos para bajas concentraciones de SDS en la fase acuosa durante el proceso de adsorción, 1.34 mM y 2.01 mM; el segundo y tercero son los correspondientes a concentraciones de SDS 3.61 mM y 7.39 mM. El último nivel de desorción son los equilibrios para altas concentraciones de SDS en la solución acuosa durante el proceso de adsorción 14.5 mM y 38.0 mM. La cantidad de SDS que permanece en la membrana para bajas concentraciones (1.34 y 2.01 mM) después del equilibrio de desorción ($7.11 \times 10^3 \text{ mgm}^{-2}$), es muy cercana a la cantidad registrada durante los equilibrios de adsorción ($7.95 \times 10^3 \text{ mgm}^{-2}$). Considerando el mecanismo de adsorción propuesto (Figura 4.9, I), en la adsorción al equilibrio se tienen a los monómeros adheridos a la membrana de manera vertical y horizontal mecanismo que se mantiene hasta el final de la desorción. Por otro lado, para concentraciones de SDS de 3.61 mM y 7.39 mM (1.02×10^3 y $1.05 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$) se tiene un desplazamiento significativo desde la zona III en la Figura 4.9, en donde se está llegando a la saturación de la membrana hasta la zona I, la cantidad de tensoactivo por área al equilibrio de adsorción son de 1.17×10^4 y $4.89 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$ respectivamente. Finalmente a altas concentraciones, 14.5 mM y 38 mM, se registró la mayor pérdida de SDS de la superficie de la membrana al equilibrio, partiendo de valores alrededor de $1.03 \times 10^5 \text{ mgm}^{-2}$ y presentando un valor promedio final de $1.50 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$. Esta pérdida importante de tensoactivo implica un cambio en el ordenamiento de los monómeros desplazándose desde la zona IV de la Figura 4.9 hasta la zona I, pasando de la configuración de neutralización a monómeros adsorbidos por la cola lipofílica.

Con base a los resultados obtenidos de la isoterma de desorción, se puede decir que los monómeros adsorbidos por la cola alifática (Figura 4.9, I) se fijan a la membrana más



fuertemente que la estructura de neutralización propuesta para la zona IV de la misma Figura. Lo anterior debido a que los monómeros adsorbidos por la cola lipofílica a bajas concentraciones, son energéticamente más estables que los monómeros que interaccionan a través de la cabeza hidrofílica. Este comportamiento concuerda con el observado durante el proceso de adsorción del SDS en la membrana.

4.7 Adsorción de SDS fuera del equilibrio. Variación del potencial zeta y grado de desorción en un sistema de adsorción superficial

Los estudios de variación de potencial zeta descritos en la sección 4.5, corresponden a membranas que fueron filtradas durante 120 minutos con soluciones de SDS a diferentes concentraciones. En ésta sección de igual manera se presenta la variación del potencial zeta de las membranas de UF de PES en contacto con soluciones acuosas de SDS a diferentes concentraciones, sin embargo los experimentos se llevaron a cabo en un sistema en donde no existe filtración, solamente contacto superficial; además de que los periodos de tiempo en lo que se llevó a cabo el monitoreo de la variación de la carga fueron mucho más cortos (5 minutos), fuera del tiempo de equilibrio estimado en el sistema de filtración. Posterior al estudio de adsorción se realizó la desorción del SDS por medio de lavados consecutivos con KCl (1 mM). En la Figura 4.13 se presenta la variación del potencial zeta de la membrana de UF de PES en función de la concentración del SDS a un tiempo de contacto de 5 minutos.

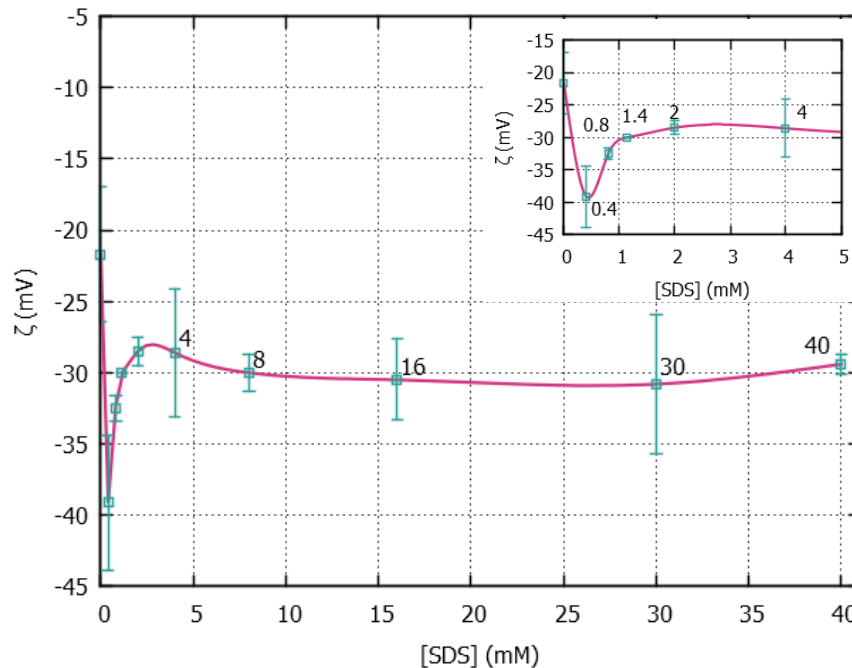


Figura 4.13 Variación del potencial zeta de la membrana de UF de PES adsorbida con SDS a diferentes concentraciones para cortos periodos de tiempo.

Como se puede observar en la Figura 4.13, a bajas concentraciones existe un decremento significativo del potencial zeta en comparación con la membrana limpia. Seguido por una etapa de estabilización hasta 2 mM, después de la cual se registró una ligera caída del potencial zeta a 8 mM para finalmente mantenerse casi constante a altas concentraciones.

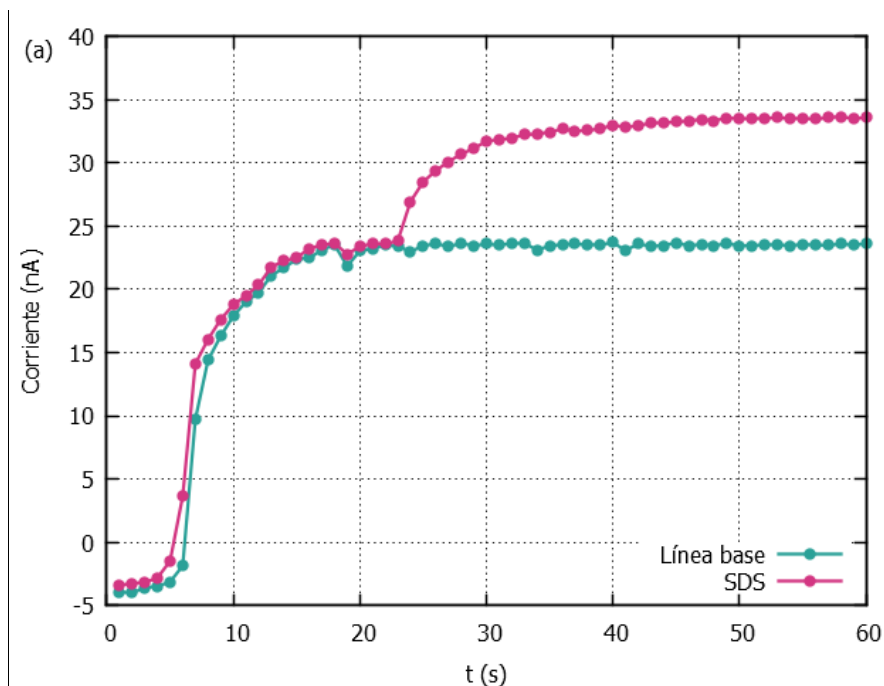
Los cambios de potencial zeta se deben a la presencia del SDS en la membrana, llegando a la saturación de la misma a bajas concentraciones presentando la máxima cantidad de cargas negativas a 0.4 mM, después de lo cual la neutralización tiene lugar hasta 2 mM. Debido a que la saturación de la membrana se da a muy bajas concentraciones se puede decir que la adsorción solo se está llevando de manera superficial y no en los poros, ya que no hubo un proceso de filtración durante el estudio. La caída del potencial zeta observado alrededor de 8 mM se puede interpretar como un rearrreglo de los monómeros adsorbidos en la superficie de la membrana.



Después de la adsorción de SDS a todas las concentraciones se determinó el grado de desorción a través de lavados consecutivos con KCl (1 mM), encontrándose un valor de potencial zeta de desorción (-23.4 mV) muy cercano al de las membranas limpias (-21.7 mV), indicándonos que el tensoactivo fue eliminado en un gran porcentaje de la superficie de la membrana.

4.8 Estudio cinético a primer contacto

Con el fin de estudiar de manera precisa las interacciones entre la membrana de UF y los monómeros del SDS al primer contacto, se realizó un estudio cinético de la variación de la corriente en función del tiempo. En la Figura 4.14 se muestra ésta variación de la corriente en función del tiempo a 0.4 y 40 mM, en la misma figura se presenta la línea base hecha con el electrolito KCl (1 mM).



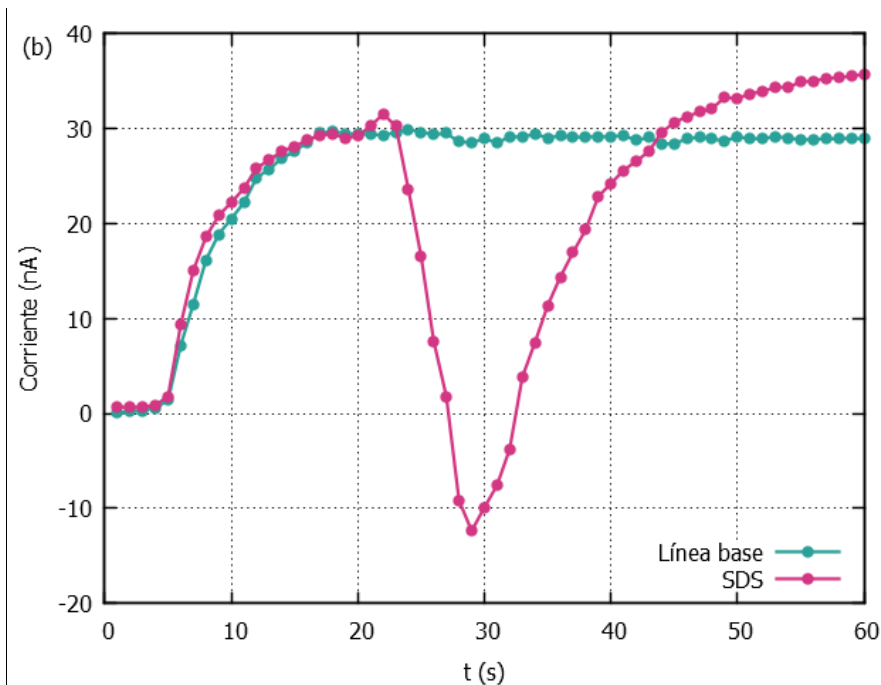


Figura 4.14 Variación de la corriente en función del tiempo a primer contacto de SDS sobre membranas de UF de PES, (a) [SDS]= 0.4 mM y (b) [SDS]= 40 mM. P= 200 mbar, Línea base (KCl)= 1 mM.

Se pueden detectar dos comportamientos diferentes en la Figura 4.14, a 0.4 mM (a), se observa un incremento de la corriente en relación con la línea base a los 23 segundos. El incremento de la corriente de flujo hacia valores positivos nos indica que la adsorción del tensoactivo sobre la membrana de UF de PES se está logrando a través de la cola alifática, dejando la carga negativa expuesta.

Por el otro lado, a 40 mM (b) se identifican 3 zonas diferentes; primero se registró un incremento en la corriente seguido por la caída de la misma hasta valores negativos, y finalmente la corriente volvió a incrementarse llegando a valores positivos semejantes a los encontrados para 0.4 mM. El incremento inicial de la corriente de flujo se debe al primer contacto del SDS con la membrana incrementando su carga negativa, sin embargo, al estar muy por encima de la CMC se tiene una presencia significativa de micelas, las cuales hacen que la corriente caiga hasta valores negativos al sobreponerse en la doble

capa eléctrica de la membrana. Cuando las micelas son arrastradas fuera del canal de medición por el flujo bajo el cual se mantiene el sistema, la corriente vuelve a subir mostrando la carga final en la superficie de la membrana.

En la Figura 4.15 se muestra una representación esquemática de la interacción entre el canal formado con la membrana de UF de PES y el electrolito (KCl) en presencia de SDS, (a) línea base, (b) para bajas concentraciones de SDS y para concentraciones por encima de la CMC (c).

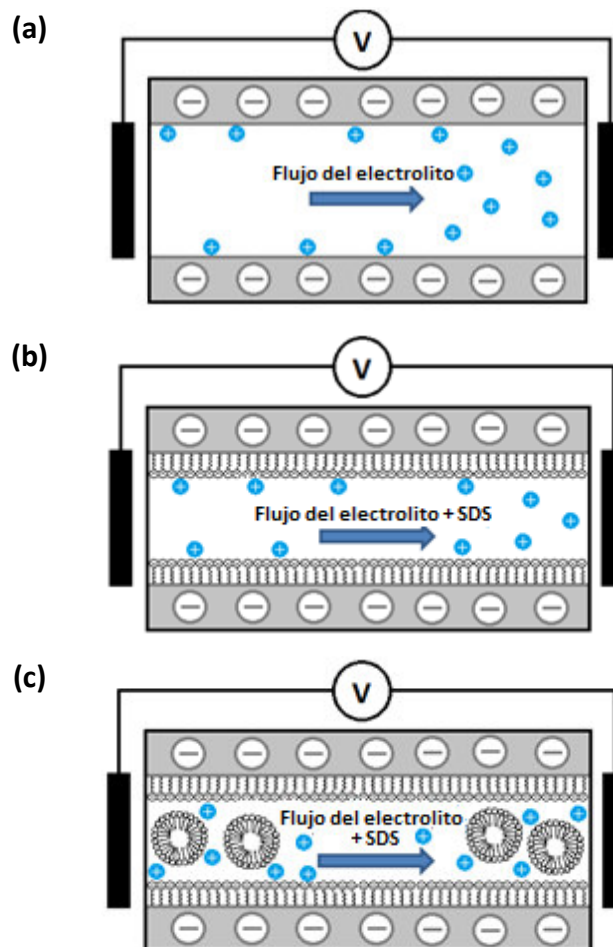
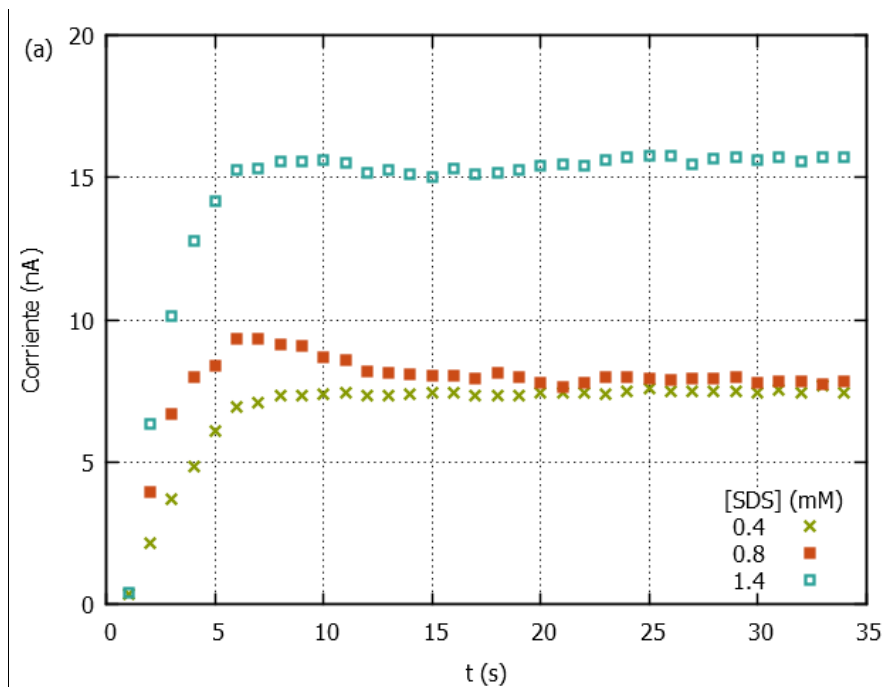


Figura 4.15 Representación esquemática de la interacción entre el canal formado con la membrana de Uf de Pes y (a) KCl, (b) KCl + SDS (0.4 mM) y (c) KCl + SDS (40 mM).



La Figura 4.15 (a) muestra que la membrana de PES en un medio acuoso está cargada negativamente. Al estar en presencia de SDS a bajas concentraciones (0.4 mM) los monómeros se adsorben en la membrana incrementando el número de cargas negativas en la superficie de la membrana (b), y a concentraciones por encima de la CMC (c) la presencia de micelas tiene un impacto importante en la disminución temporal de las cargas negativas hasta que son arrastrados fuera del canal. La Figura 4.16 muestra la variación de la corriente en función del tiempo para todo el intervalo de concentraciones estudiadas de SDS a presión constante (200 mbar).



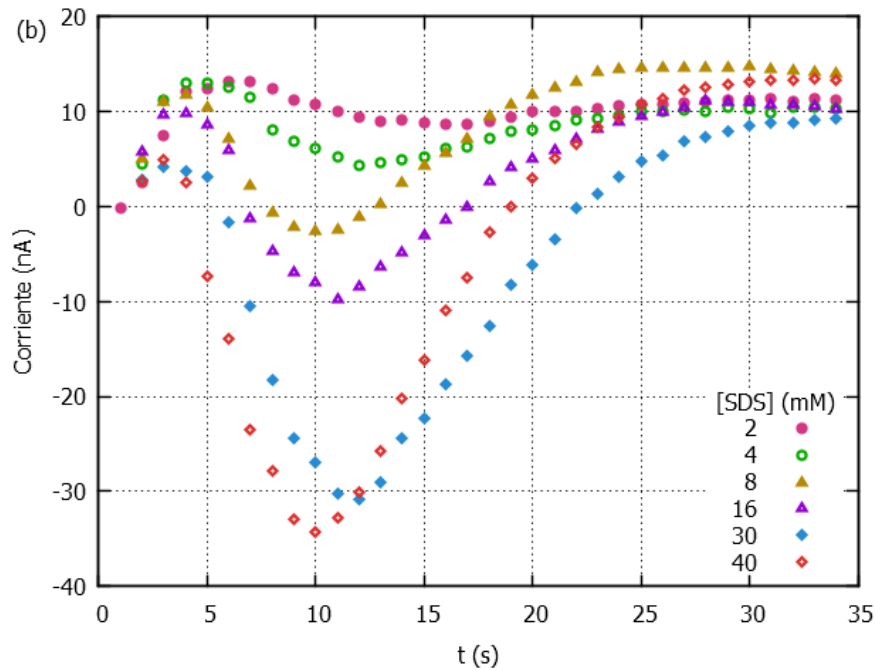


Figura 4.16 Variación de la corriente en función del tiempo de las membranas de UF de PES en presencia de SDS para concentraciones, (a) menores a 1.4 mM y (b) mayores a 2 mM, (P=200 mbar).

Como se puede observar en la Figura 4.16 (a), el valor de la corriente es positiva en todo el intervalo de tiempo estudiado, llegando a un valor constante después de los 15 segundos. En la Figura 4.16 (b), se puede observar que entre mayor sea la concentración en solución de SDS al estar por encima de la CMC, mayor será el valor de la corriente negativa. Después de lo cual la corriente se incrementa hasta llegar a la estabilización.

Los resultados obtenidos de la variación de corriente en función del tiempo, nos muestran que la máxima cantidad de carga superficial se incrementa con la concentración de SDS en solución hasta 1.4 mM. La máxima cantidad de SDS adsorbido se logra en los primeros 5 segundos, y ésta se mantiene constante con el tiempo.

Por encima de 2 mM, la adsorción de SDS se encuentra en relación inversa a la concentración del tensoactivo en solución durante los primeros 5 segundos. Seguido de

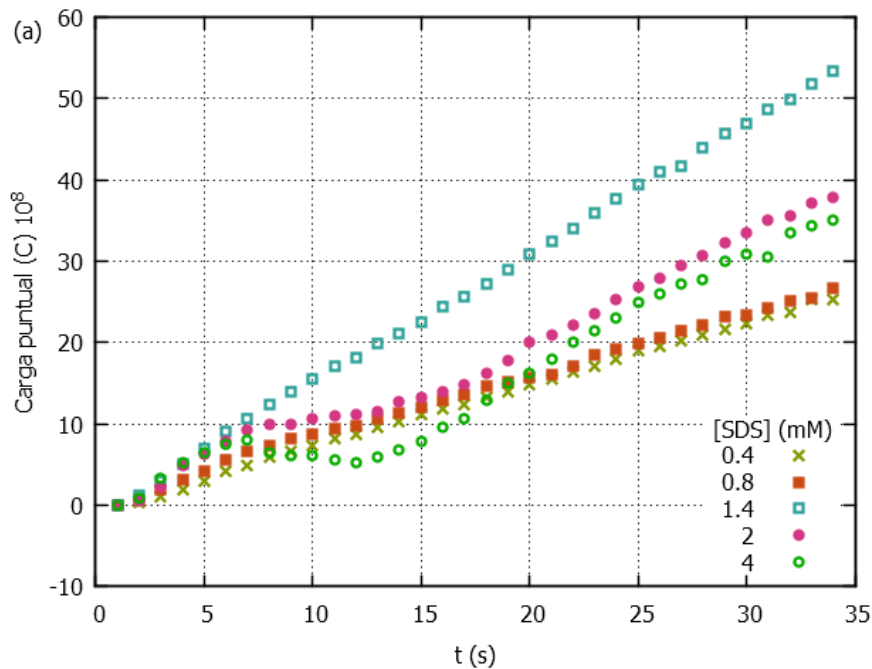


un decremento de la corriente, el cual es más pronunciado para altas concentraciones debido a la presencia de las micelas. La máxima cantidad de corriente se da en los últimos segundos, después del rearrreglo de los monómeros en la superficie de la membrana exhibiendo finalmente su carga neta.

Los valores de la corriente en el punto de estabilización son muy semejantes incluso a bajas concentraciones, indicándonos que la adsorción solo se está llevando en el área superficial logrando su saturación a partir de 1.4 mM.

La relación entre la cantidad de SDS adsorbido y la carga neta en la superficie de la membrana se presentan en la Figura 4.17. La carga puntual fue calculada usando la fórmula para la corriente eléctrica:

$$\text{Carga puntual (C)} = \text{Corriente (C)} * \text{tiempo(seg)} \quad \text{Ecuación 4.1}$$



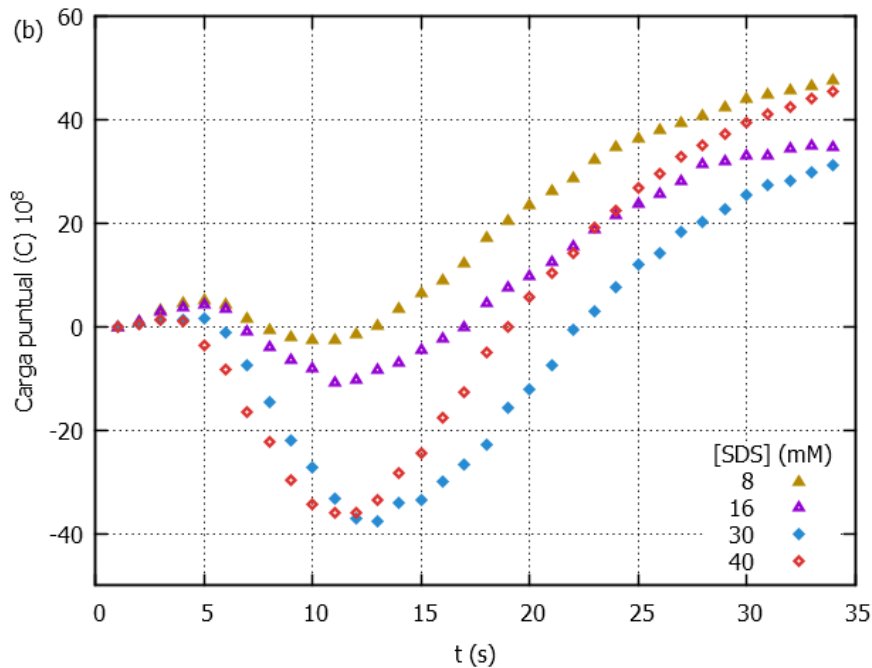


Figura 4.17 Carga superficial de las membranas de UF de PES adsorbidas con SDS al primer contacto en función del tiempo, (a) por debajo de la CMC y (b) por encima de la CMC. P= 200 mbar.

Como se puede observar en la Figura 4.17 (a), existe una relación lineal a bajas concentraciones cambiando gradualmente ésta tendencia con la concentración de SDS en solución. En la Figura 4.17 (b) se observa un pequeño incremento en los primeros 5 segundos, seguido por la caída de las cargas en función de la concentración de SDS. Finalmente las cargas aumentan llegando a valores positivos. Para poder comparar el comportamiento de las cargas sobre la membrana de UF de PES a las diferentes concentraciones de SDS, en la Figura 4.18 se presenta la variación de éstas a tiempos específicos (5, 13 y 34 segundos).

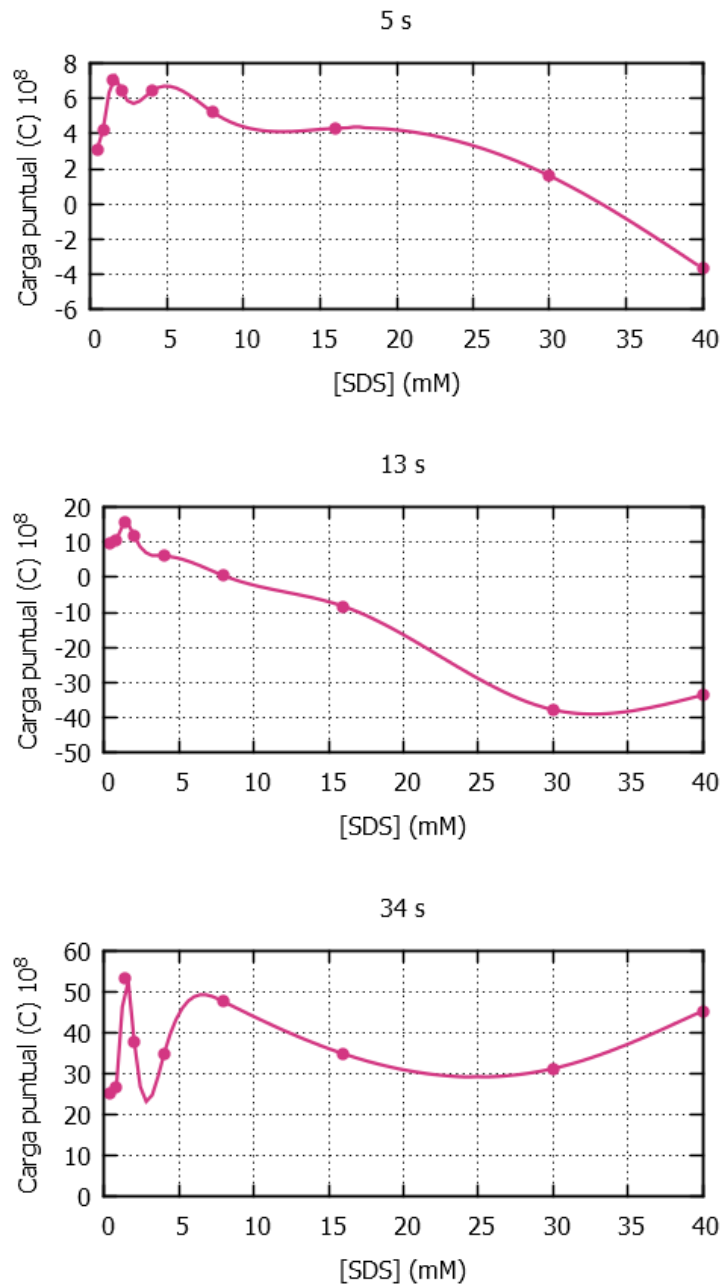


Figura 4.18 Carga superficial de las membranas de UF de PES a tiempos específicos de adsorción de SDS a diferentes concentraciones.

En la gráfica de 5 segundos se puede verificar que la carga aumenta en función de la concentración de SDS hasta 1.4 mM, seguido de un decremento de las cargas superficiales inversamente proporcional a la concentración de tensoactivo en solución. A los 13



segundos el comportamiento observado tiene la misma tendencia que a 5 segundos, sin embargo, los valores de la carga superficial son más negativos. A 30 y 40 mM se observa aproximadamente la misma carga.

A 34 segundos la máxima carga encontrada fue a 1.4 mM, seguido de una caída de las cargas hasta 8 mM en donde se presenta otro máximo. Después del cuál las cargas se estabilizan mostrando valores similares a los observados a 2 y 4 mM.

Los resultados obtenidos nos indican que la saturación de la membrana se está llevando a cabo a 1.4 mM, la caída de la carga después de éste punto de saturación sugiere la neutralización de la superficie por los mismos monómeros del SDS. Finalmente a 34 segundos se tiene una carga superficial cercana a la de saturación una vez que el flujo ha eliminado el tensoactivo en solución del canal de medición.

Los resultados obtenidos a través de la caracterización de las propiedades de carga de las membranas puestas en contacto con soluciones de SDS a diferentes periodos de tiempo, nos permiten concluir que efectivamente se está llevando a cabo la adsorción del tensoactivo aniónico SDS sobre la membrana de UF de PES. Y que ésta adsorción se lleva a cabo a través de la cola lipofílica presentando un aumento en el número de cargas negativas desde el primer contacto. A altas concentraciones, la diferente experimentación realizada, nos permite verificar la neutralización de la superficie por los mismos monómeros, presentándose una disminución de la carga adquirida inicialmente debido a la adsorción del tensoactivo.

En los resultados obtenidos, a bajos periodos de tiempo (5 minutos) y al primer contacto, la saturación de la superficie se dio a muy bajas concentraciones, 0.4 mM y 1.4 mM respectivamente; mientras que a altos periodos de tiempo (120 minutos) la máxima carga se registró alrededor de la CMC (6.90 mM). Indicándonos que la adsorción de los



monómeros se está llevando a cabo solo en el área superficial en los primeros dos casos, y que a altos periodos de tiempo ésta adsorción también se logra dentro de los poros gracias al proceso de filtración.

En el estudio del grado de desorción la carga final de la membrana es muy similar al de la membrana limpia a todas las concentraciones estudiadas, sugiriéndonos que la adsorción del tensoactivo a cortos periodos de tiempo no es completamente estable perdiendo un gran porcentaje de los monómeros presentes en la membrana. Lo cual podría deberse a que aún no se logra llegar al equilibrio de adsorción como en el estudio a largos periodos de tiempo, en donde la adsorción del monómero de SDS se espera que sea más fuerte como se presenta a continuación.

4.9 Variación del flujo durante el proceso de adsorción-desorción

Durante el estudio cinético de adsorción del SDS en las membranas de UF de PES, se realizó el seguimiento del flujo de agua, encontrándose una disminución con respecto al flujo de agua ultrapura inicial, provocado por la adsorción del SDS. En la Figura 4.19 se presenta la variación del flujo en función del tiempo para concentraciones de SDS al equilibrio de 1.32 y 39 mM. En la misma gráfica se ha incluido además la variación de la cantidad de SDS adsorbido en de la membrana en función del tiempo.

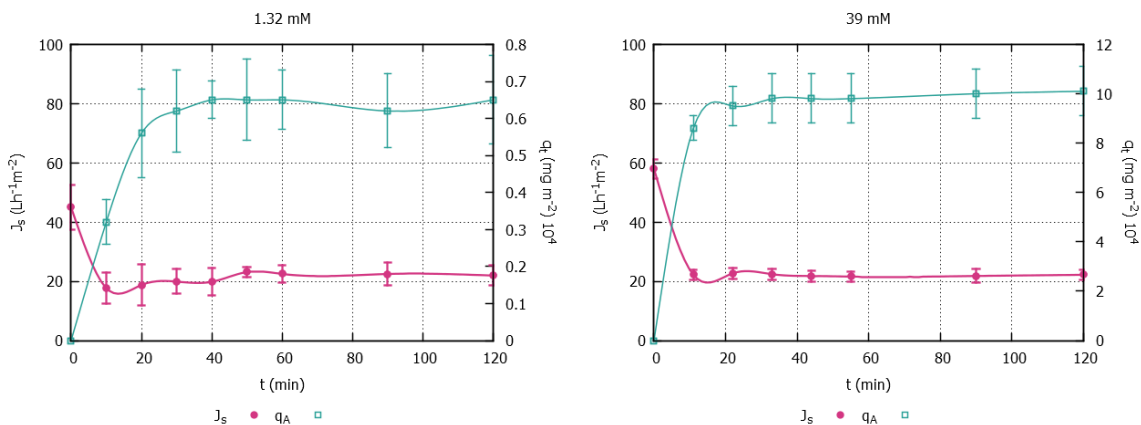




Figura 4.19 Variación de flujo de agua de membranas en presencia de SDS y cantidad de SDS adsorbido en función del tiempo, a) 1.32 mM y b) 39 mM.

En las representaciones de la Figura 4.19 se puede observar como el flujo cae bruscamente en los primeros 10 minutos, para después mantenerse constante por el resto de la cinética de adsorción. A partir del flujo al equilibrio (120 minutos) y de la ecuación 3.5 se calculó la reducción relativa del flujo RFR (%) para diferentes concentraciones de SDS. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Porcentaje de la reducción relativa del flujo (% RFR) después de la adsorción de SDS sobre las membranas de UF de PES.

[SDS] (mM)	RFR (%)
0.36	22.3
0.72	42.8
1.32	42.8
1.97	41.2
3.63	45.1
7.44	32.6
14.6	31.8
37.8	36.4

Tomando en cuenta la naturaleza hidrofóbica de la membrana de PES y la afirmación de que éste tipo de superficies pueden ser fácilmente ensuciadas por componentes hidrofóbicos (62), se puede considerar normal tener altos valores de reducción de flujo. De los valores obtenidos se puede suponer que la adsorción de los monómeros no solo se lleva a cabo en la superficie de la membrana, sino que también dentro de los poros afectando de ésta manera el flujo de la misma. Sin embargo, a lo largo del estudio cinético



el flujo se mantuvo constante sugiriendo que la saturación de los sitios activos de la membrana también es constante a pesar de ser un sistema dinámico.

El flujo al equilibrio de agua ultrapura en presencia de SDS, y la cantidad de SDS adsorbido por área de membrana en función de la concentración de SDS al equilibrio en solución está representado en la Figura 4.20.

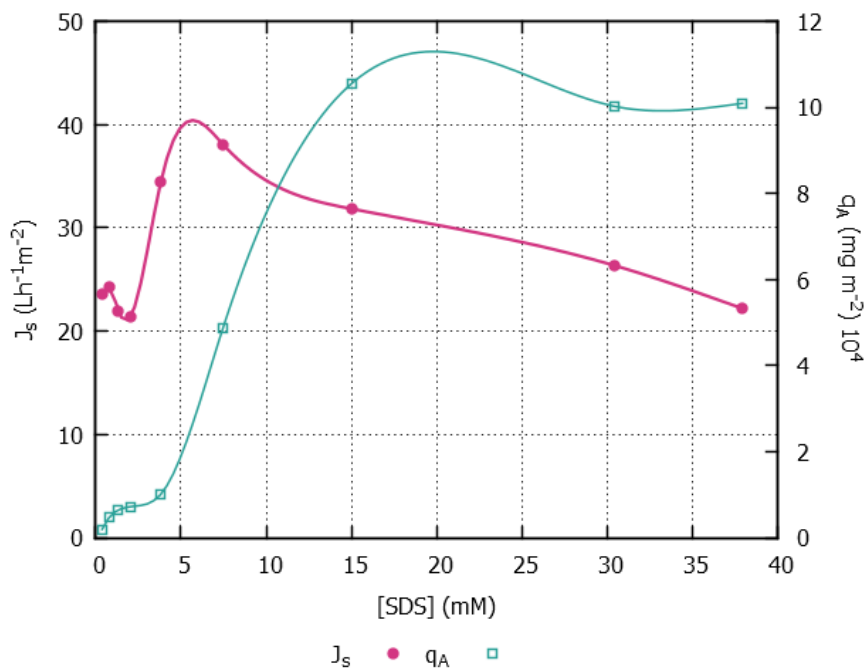


Figura 4.20 Variación del flujo de agua ultrapura en presencia de SDS y cantidad de SDS adsorbido por área de membrana en función de la concentración de SDS en solución, todos los valores son al equilibrio (120 minutos).

En la Figura 4.20 se puede observar que a bajas concentraciones el flujo de agua ultrapura en presencia de SDS se encuentra alrededor de $22.8 Lh^{-1}m^{-2}$, disminuyendo ligeramente con la concentración. Seguido de un incremento del flujo a una concentración de $3.82 mM$ de SDS en la solución, el cual se mantiene hasta presentarse un máximo valor alrededor de la CMC ($7.47 mM$); para después disminuir hasta presentar flujos semejantes ($22.2 Lh^{-1}m^{-2}$) a los observados a bajas concentraciones de tensoactivo.



La leve caída del flujo que se observa a bajas concentraciones de SDS en la solución, puede deberse a que algunos monómeros se están adsorbiendo horizontalmente sin contribuir de manera significativa a la hidrofiliidad de la membrana. A partir de 3.82 mM, cuando los monómeros están en su mayoría verticales el flujo comienza a incrementarse al igual que el número de cargas negativas en la superficie de la membrana, llegando al máximo flujo alrededor de la CMC. Después de éste punto el flujo comienza a disminuir gradualmente debido a la posible neutralización de las cargas negativas adquiridas por la membrana.

Durante el proceso de desorción del SDS, el flujo de agua cambió encontrándose altos porcentajes de reducción relativa de flujo a bajas concentraciones de SDS, 53.4% a 0.02 mM (1.34 mM al equilibrio de adsorción de SDS), en relación con las altas concentraciones de SDS, 15.1% a 0.45 mM (37.8 mM al equilibrio de adsorción de SDS). Los altos porcentajes de reducción relativa del flujo se dieron a bajas concentraciones de SDS, debido a que los monómeros que quedaron adsorbidos en la membrana después del equilibrio de desorción, no contribuyen significativamente a la hidrofiliidad de la misma.

4.10 Influencia de la presencia de electrolitos en el equilibrio de desorción de SDS de las membranas de UF

4.10.1 Porcentaje de retención de iones en membranas limpias

El estudio de la retención de iones (aniones) se llevó a cabo utilizando soluciones de NaCl y Na₂SO₄ a equivalentes iguales del contraión (Na⁺). Los porcentajes de retención (%R) promedio de la membrana limpia para Cl⁻ y SO₄²⁻ fueron 3.61 ± 1.94 y 29.9 ± 4.99 respectivamente. Considerando el tamaño de los aniones y el peso molecular de corte de las membranas de UF utilizadas (5 kD), se podría esperar que la retención de ambos aniones por la membrana limpia fuera muy baja. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran un porcentaje de retención considerable.



El comportamiento observado se puede explicar a partir de la naturaleza negativa de la membrana de UF de PES, lo que explicaría en cierta manera el rechazo tanto de los iones Cl^- como de los iones SO_4^{2-} . Por otro lado al existir una superficie cargada en un medio con iones se genera el fenómeno de exclusión de Donnan, el cual fundamenta el rechazo de electrolitos en función de la carga, en dónde el rechazo se ve favorecido con el aumento de la carga del co-ion y afectado con el aumento de la carga del contra-ion (63). De acuerdo con lo anterior se explica que la sal con mayor valencia de co-iones (SO_4^{2-}) sea rechazada en mayor proporción que aquella en donde el contra-ión (Na^+) es de igual magnitud (Cl^-) a su co-ión; el efecto estérico no es relevante en este sentido debido que el radio hidratado de ambos electrolitos es del mismo orden de magnitud (0.33 nm Cl^- y 0.34 nm SO_4^{2-} (64)) indicando que el mecanismo predominante es la exclusión por carga.

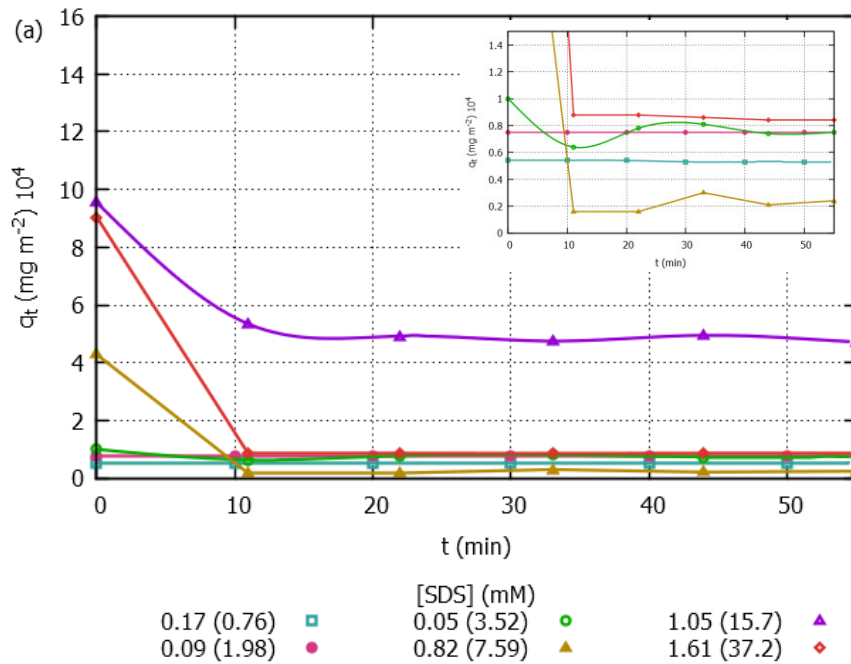
Después de determinar el porcentaje de retención de los iones Cl^- y SO_4^{2-} en las membranas limpias, se hizo pasar agua ultrapura durante 30 minutos con la finalidad de eliminar la presencia de sales sobre la membrana. Posteriormente se midió el flujo de agua ultrapura en la membrana lavada (J_w), y se calculó el porcentaje de recuperación de flujo (FRR) encontrándose los porcentajes promedio del 99% para los iones cloruro y 92.6% en el caso de los iones sulfato.

Los valores del FRR (%) indican que después de la evaluación de retención de iones las membranas pueden ser utilizadas para la adsorción de SDS sin presentar posibles interferencias por parte de las sales. De hecho, el comportamiento de las cinéticas de adsorción y la cantidad de masa adsorbida por unidad de área de las membranas expuestas a las sales, es comparable con el observado en otras secciones de éste trabajo verificando la reproducibilidad y estabilidad de la adsorción de SDS en las membranas de UF de PES. El flujo de agua medido después de la evaluación de retención de iones se estableció como flujo inicial en los experimentos de adsorción.



4.10.2 Equilibrio de desorción en medio salino

El estudio de la desorción de SDS en medio salino se llevó a cabo en un sistema cerrado después de un ciclo de lavado con agua ultrapura. Se tuvo como alimentación una solución salina (NaCl o Na_2SO_4) de equivalentes semejantes (7.8×10^{-3}), para evitar un efecto de magnitud diferente por parte de los contraiones (Na^+) sobre los equilibrios de desorción del tensoactivo. Los resultados del estudio de desorción de SDS en un medio salino en función del tiempo se muestran en la Figura 4.21.



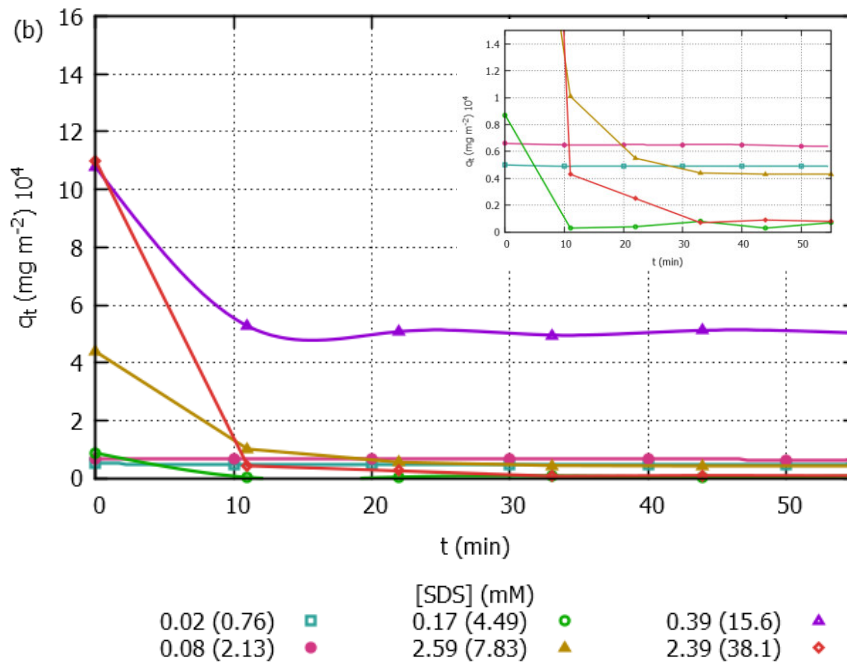


Figura 4.21 Estudio cinético de desorción de SDS al equilibrio sobre membranas de UF de PES en medio salino (a) $[\text{NaCl}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ eq}$ y (b) $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ eq}$. El valor entre paréntesis se indica la concentración de SDS al equilibrio de adsorción (120 minutos).

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.21, el comportamiento de desorción de SDS en medio salino, NaCl y Na_2SO_4 , es similar con ambas sales, observándose una disminución importante en la cantidad de SDS adsorbido en la membrana después de 10 minutos de haber iniciado el experimento.

Por otra parte, se puede observar que en ambos casos se tienen dos zonas bien definidas; una aproximadamente a 16 mM (15.7 y 15.6 mM), concentración en la que se registró la cantidad más alta de tensoactivo retenido sobre la membrana en el equilibrio de desorción ($4.81 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$ para NaCl y $5.03 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$ para Na_2SO_4). Mientras que la segunda zona engloba al resto de las concentraciones, tanto por encima como por debajo de la CMC, en donde se observa que se tienen cantidades muy bajas de SDS adsorbido (remanente) sobre la membrana al equilibrio ($0.24 \times 10^4 - 0.84 \times 10^4 \text{ mgm}^{-2}$ para NaCl y $0.07 \times 10^4 - 0.64 \times 10^4 \text{ mgm}^2$ para Na_2SO_4).



Es importante señalar que, para ambas sales, a una concentración de SDS de 16 mM, la pérdida de SDS adsorbido es la más baja. Por el otro lado, a bajas concentraciones de SDS, la cantidad de SDS adsorbido en la membrana no varía significativamente durante el equilibrio de desorción, por lo que se tiene el comportamiento que se ajusta a una recta con pendiente cero. Para el NaCl ésta tendencia se presenta hasta una concentración de 3.52 mM mientras que para el Na₂SO₄ este comportamiento se observa hasta 2.13 mM.

A partir de los datos obtenidos de los estudios cinéticos de desorción en medio salino, se elaboraron sus correspondientes isothermas de desorción las cuales se muestran en la Figura 4.20, en la cual también se ha incluido la isoterma de desorción en agua ultrapura. Es importante puntualizar que por debajo de la CMC solo se hicieron los equilibrios de desorción, en medio salino, para aquellas concentraciones que representaban cambios más significativos de acuerdo con la caracterización llevada a cabo. Por lo que solo se trabajaron las concentraciones: 4, 2 y 0.8 mM.

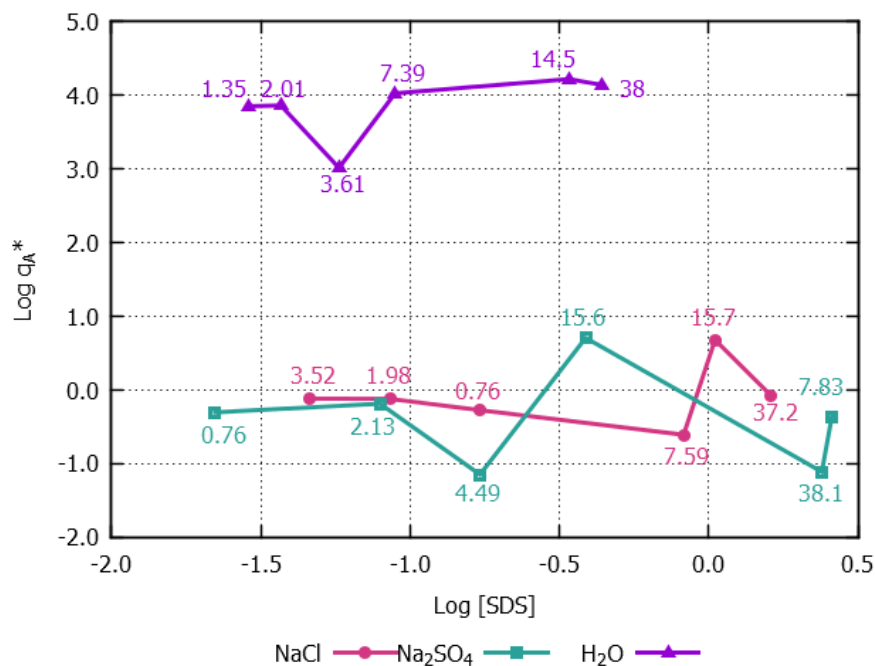




Figura 4.22 Comparación entre las isoterma de desorción de SDS (mM) al equilibrio para NaCl, Na₂SO₄ y H₂O (55 minutos) sobre membranas de UF de PES. En la gráfica se marcan sus respectivas concentraciones al equilibrio de adsorción.

Se puede observar en la Figura 4.22, que la cantidad de tensoactivo desorbido de las membranas es mayor en presencia de sales que en ausencia de ellas (agua ultrapura). Al igual que en el equilibrio de desorción en el medio no salino, a las más bajas concentraciones, 0.8 mM y 2 mM, se siguió manteniendo aproximadamente la misma cantidad de SDS sobre la membrana que en el caso del equilibrio de adsorción. A concentraciones cercanas a la mitad de la CMC (4 mM) se registraron cantidades bajas de SDS sobre la membrana, siendo en el caso del medio no salino (1021 mgm⁻²) y del sistema en presencia de Na₂SO₄ (702 mgm⁻²) la mínima cantidad registrada.

En la misma Figura 4.22 se puede verificar que la presencia de sales afecta a los equilibrios de desorción de SDS, disminuyendo la cantidad de tensoactivo adsorbido por unidad de área de membrana en comparación con el equilibrio de desorción en medio no salino. Este efecto se debe a la gran cantidad de iones en el sistema, ya que producen un efecto pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las cabezas hidrofílica cargadas negativamente, favoreciendo la formación de micelas a una concentración menor a la CMC. Es decir, la formación de los agregados micelares en solución representa una conformación más estable para los monómeros que la misma superficie de la membrana, razón por la cual migran desde la superficie hasta el seno de la disolución.

En la Figura 4.23 se presenta la variación del porcentaje de reducción relativa del flujo (% RFR) en función de la cantidad de SDS que aún permanece adsorbido en la membrana después del equilibrio de desorción en medio salino, la cual se calculó a partir de la ecuación 3.5.

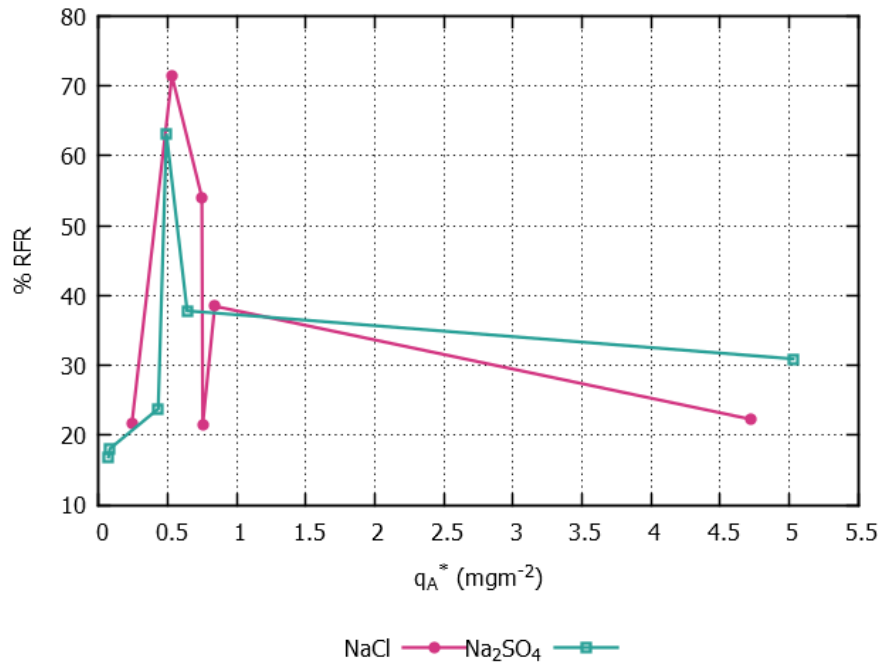


Figura 4.23 Variación del porcentaje de la reducción relativa del flujo en función de la cantidad de SDS en la membrana después del equilibrio de desorción.

Se puede verificar a través del análisis de la Figura 4.23, que al ir aumentando la concentración de SDS el flujo se va reduciendo significativamente debido a la presencia del tensoactivo. A concentraciones más altas, los monómeros adsorbidos comienzan a tener una influencia positiva cada vez mayor sobre la hidrofiliidad de la membrana presentando valores del porcentaje de reducción del flujo alrededor del 30.9 % para SO_4^{2-} y de 22.3 % para Cl^- .

4.10.3 Retención de aniones en membranas adsorbidas con SDS

Los resultados de la variación del porcentaje de retención promedio de Cl^- y SO_4^{2-} tanto para la membrana limpia como para las membranas adsorbidas se presentan en la Figura 4.24.

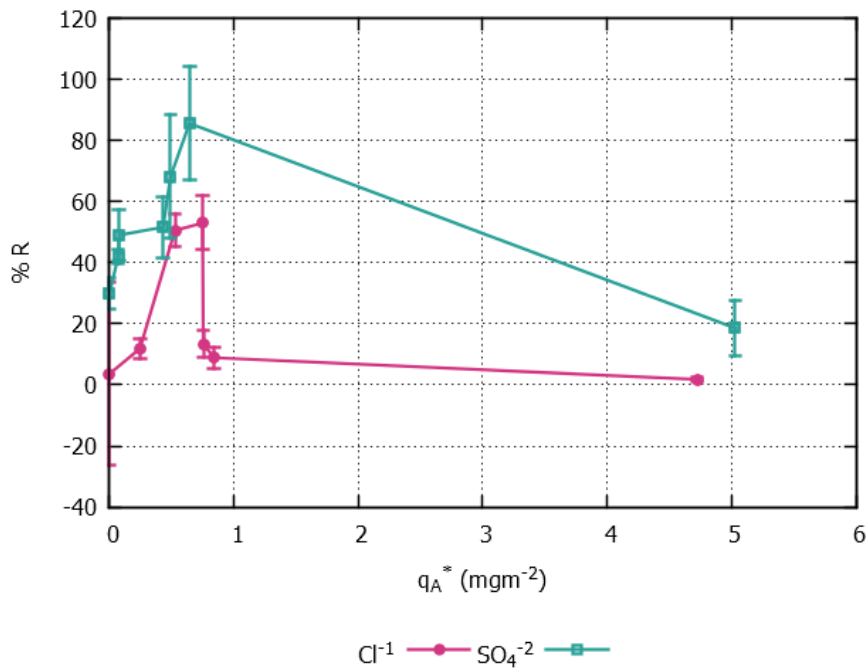


Figura 4.24 Porcentaje de retención promedio de Cl^- y SO_4^{2-} tanto para las membranas de UF de PES limpia como para las adsorbidas con SDS a diferentes concentraciones.

Como se puede observar en la Figura 4.24, la variación del porcentaje de retención tanto para Cl^- como para SO_4^{2-} presenta dos zonas. En la primera se observa un incremento del porcentaje de retención en función de la cantidad de masa adsorbida, hasta llegar a un valor máximo. En la segunda zona que se observa una caída importante del porcentaje de retención de ambos aniones a concentraciones mayores de SDS adsorbido en la membrana.

El aumento inicial en la retención de iones podría deberse a un efecto de repulsión de cargas, ya que los monómeros adsorbidos de SDS que dejan su cabeza cargada negativamente hacia la solución presentando una retención de hasta 53.0 % para Cl^- y del 85.6 % para SO_4^{2-} . La caída registrada en el porcentaje de retención de ambos aniones, puede relacionarse con un efecto pantalla ocasionada tanto por los mismos aniones de las sales, como por la competencia que existe por parte de los monómeros desorbidos en la solución por la superficie, debilitando las repulsiones electrostáticas entre los aniones y la



membrana y facilitando el paso de SO_4^{2-} y Cl^- a través de la misma llegando a valores incluso menores que el de la membrana limpia (1.78 % para Cl^- y del 18.6 para SO_4^{2-}). Los monómeros que quedan adsorbidos por la cola lipofílica favorecen al flujo de la membrana, ya que el aumento de la carga negativa incrementa la hidrofiliicidad de la misma.



5. CONCLUSIONES GENERALES

A partir de los resultados obtenidos en el estudio sistemático de las interacciones fisicoquímicas entre las membranas de UF de PES y el tensoactivo aniónico SDS, se formularon las conclusiones que se presentan a continuación.



- 1) Es posible determinar la CMC del SDS a través de medidas de conductividad encontrándose un valor promedio de 8.39 ± 0.91 mM.
- 2) Existe una relación directa entre la concentración de tensoactivo en solución y la cantidad adsorbida en membranas de UF de PES. Además de tener un impacto significativo en la forma en que los monómeros del tensoactivo son adsorbidos.
- 3) La caracterización de las membranas de UF antes y después de la adsorción de SDS, permitió corroborar los cambios de las propiedades de las membranas debido a la presencia de SDS.
- 4) A través de las medidas de ángulo de contacto se verificó que la humectabilidad de las membranas se ve favorecida debido a la adsorción de SDS, lo que provoca un aumento en la carga negativa de la superficie de la membrana.
- 5) El incremento en la carga negativa en la superficie de la membrana también se observó en las curvas de potencial zeta de la superficie de la membrana. La ausencia del punto isoeléctrico está directamente relacionado con la adsorción de los monómeros de SDS. Este aumento de cargas negativas favorece a la permeabilidad de las membranas.
- 6) La cinética de adsorción a diferentes concentraciones iniciales de SDS muestra que el equilibrio de adsorción del SDS es alcanzado antes de 120 minutos de contacto entre la membrana y la solución.
- 7) La isoterma de adsorción del SDS en las membranas de UF de PES muestra que existen cuatro etapas bien definidas en función de la concentración del SDS. Se definieron los diferentes ordenamientos de adsorción considerando las propiedades adquiridas de las membranas, encontrándose que los monómeros de SDS son inicialmente adsorbidos a



través de la cola lipofílica a bajas concentraciones. Y que al estar por encima de la CMC formando un ordenamiento de adsorción del SDS de membrana-cola-cabeza; membrana-cabeza-cola.

8) El estudio de adsorción del SDS al primer contacto mostró que existe un comportamiento diferente dependiendo si la concentración de SDS en solución se encuentra por encima o por debajo de la CMC. En el primer caso una corriente positiva fue observada lo que sugiere que la adsorción de los monómeros de SDS se lleva a cabo por medio de la cadena alifática. Cuando la concentración del SDS es superior a su CMC, la corriente observada fue negativa debido a la presencia de micelas en el sistema, las cuales son arrastradas por el flujo. En este tipo de sistema la adsorción del SDS es solamente en la superficie de la membrana.

9) A través del estudio desorción en medio no salino y de los experimentos potencial zeta y corriente de flujo a diferentes tiempos se pudo verificar que la estabilidad de los monómeros en la superficie de la membrana depende tanto de la concentración de SDS como del tiempo de contacto; encontrándose una mayor estabilidad por parte de los monómeros adsorbidos por la cola alifática que por los que se adsorben por la cabeza hidrofílica cuando se llega al equilibrio (120 minutos).

10) Existe un rechazo mínimo de los iones Cl^- y SO_4^{2-} , por las membranas de UF de PES sin modificar, debido al principio de exclusión de Donan (mecanismo de exclusión por carga).

11) La presencia de SDS adsorbido en la membrana incrementa el rechazo de los aniones Cl^- y SO_4^{2-} , debido al incremento de cargas negativas. Los porcentajes de rechazo fueron del 53 % para Cl^- y del 85.6 % para SO_4^{2-} , los cuales representan un aumento del rechazo en más del 100 % comparados con las membranas sin adsorber.



6. PERSPECTIVAS

- 1.- Considerando las características de rechazo de las membranas adsorbidas, las perspectivas que se tienen para las membranas de UF de PES adsorbida con SDS están enfocadas maximizar esta cualidad; para lo cual se debería monitorear el grado total de desorción de SDS para definir así las propiedades finales.
- 2.- Desarrollar membranas que tengan menos pérdida de SDS con el fin de mantener las propiedades de rechazo y humectabilidad.
- 3.- Evaluar las membranas en la separación de diferentes tipos de solutos que puedan ser potenciales contaminantes del medio ambiente.



Study of the zeta potential and streaming current of ultrafiltration membranes in contact with an anionic surfactant

Liliana Villafaña-López, Mario Ávila-Rodríguez, M. Pilar González-Muñoz*

Departamento de Química sede Pueblito de Rocha, Cerro de la venada s/n., Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Mexico, emails: ana_lili_vl@hotmail.com (L. Villafaña-López), avilam@ugto.mx (M. Ávila-Rodríguez), gomupi@ugto.mx (M. P. González-Muñoz)

Received 16 July 2014; Accepted 18 September 2014

ABSTRACT

The controlled adsorption of surfactants on ultrafiltration (UF) membranes can modify their surface properties by increasing the fields of applicability. In this context, the understanding of the phenomena involved in the adsorption process of the surfactants is very important. The latter may be accomplished through measurements of the electrokinetic properties of the modified membranes under different conditions. Thus, this work is focused on the study of the streaming current and the zeta potential of polyethersulfone (PES) UF membranes modified with the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS). The study was performed by measuring of the streaming current at the first contact between the membrane and the surfactant. The results obtained show that there are two zones of behavior, for the concentrations under and above the critical micelle concentration (CMC). In the first case a positive current was observed, meanwhile for the concentrations higher than the CMC the current observed was negative. Measurements of zeta potential of the modified membrane showed that the saturation of the membrane was reached at lower concentrations of SDS, and that the adsorption of the surfactant is taking place only on the membrane surface.

Keywords: Ultrafiltration; SDS; Zeta potential; Streaming current

1. Introduction

The adsorption of surfactants on different kind of solids had big attention due to their final applications: removal of pollutants, remediation processes, recuperation of specific compounds, etc. [1–8]. The properties acquired by the modified solid depend on different factors: surfactant properties and concentration, pH of the solution, solid morphology and charge, and concentration of electrolytes [4,5,7]. For example, the

modification of ultrafiltration membranes (UF) by surfactant adsorption enlarges their possibilities of application. But the modification of their selectivity depends on the membrane nature as well as surfactant self-arrangement [9–14].

The charge of the membrane surface can be strongly modified by the surfactant adsorption. The surface charge can be obtained by an electrokinetic study: streaming current and zeta potential measurements. There are a few papers that report about this kind of measurements specially in the case of the

*Corresponding author.

Presented at the IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology (CITEM 2014), 25–28 May 2014, Santander, Spain



7. BIBLIOGRAFÍA

1. C., Munir. Ultrafiltration and microfiltration handbook. Segunda ed. Illinois: Technomic publishing company Inc.; 1998.
2. Baker, Richard W. Membrane technology and applications: John Wiley & Sons; 2004.
3. Porter, Mark C. Handbook of Industrial membrane technology New Jersey, USA.: Noyes Publications; 1990.
4. R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann. MEMBRANE SEPARATION SYSTEMS, Recent Developments and Future Directions. New Jersey, USA.: Noyes Publications; 1991.
5. Kamel Damaka, Abdelmoneim Ayadi, Belkacem Zeghmatis, Philippe Schmitz. A new Navier-Stokes and Darcy's law combined model for fluid flow in crossflow filtration tubular membranes. Desalination. 2004; 161: p. 67-77.
6. Ming-Liang L., Jian-Qing Z., Tang W., Chun-Sheng P. Hydrophilic modification of Poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles. APPL SURF SCI. 2005; 249: p. 76-84.
7. J., Zapata M. Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración. 2006..
8. J., Salager. Surfactantes tipos y usos. 2002.
9. C., Gloxhuber. Anionic surfactants: Biogemistry, Toxicology, Dermatology. In Surfactant science series, V. 43. New York, USA.: CRC Press; 1992.
10. J., Salager. Surfactantes en solución acuosa. 1993.
11. I., Jimenez D. Desarrollo de metodología análítica para la determinación de tensioactivos y sus productos de degradación mediante diferentes técnicas separativas. 2009.
12. G., Broze. Handbook of detergent New York, USA: Marcel Dekker; 1999.
13. A., Fernández A. Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W. 2006.



14. J., Méndez D. Eliminación del surfactante dodecilmencenosulfato sódico de las aguas mediante adsorción en carbones activados, ozonización catalizada y fotooxidación. 2008.
15. R., Ortega. Comportamiento reológico de disoluciones acuosas de surfactantes comerciales no iónicos. 2009.
16. Ferrero, Ignacio Zapata. Diferencias entre emulgentes y promotores de adhesión. 2011.
17. Mittal K., Shah D. Adsorption and aggregation of surfactant in solution V. 109. 2002.
18. A., García P. Coacervados y hemimicelas/admicelas como sistemas extractantes de alteradores endocrinos.
19. F., Pérez A. Síntesis de materiales nanoestructurados de sílice a partir de tensoactivos orgánicos iónicos y no iónicos. 2003.
20. B., Bravo T. Reparto preferencial de ácido carboxílicos en sistemas surfactante/agua/aceite por HPLC. 2004.
21. Aguilera D., Rojas O., Mogollón G., Gutierrez I., Gómez L. Formulación de surfactantes y especies alcalinas en el destintado por flotación. 2002.
22. J., Avedaño B. Influencia del pH en la adsorción de surfactantes catiónicos sobre diversas superficies rocosas. 2008.
23. N., Chenery P. Plants, colloids and tinctures- nature's pharmaceuticals. 2nd ed. Rutland: Herbal research notes; 2009.
24. G., US'yarov O. Critical micellization concentration of ionic surfactants: comparison of theoretical and experimental results. COLLOID J+. 2004; 66: p. 684-687.
25. L., Montenegro P. Influencia de no electrolitos y surfactantes no iónicos en la estructura y formación de micelas de SDS: reactividad de nitrosocopuestos en estos medios. 1996.
26. A., Sánchez A. Propiedades quimicofísicas de algunos carboxilatos de cationes metálicos. 1994.
27. M., Vázquez. Avances en seguridad alimentaria. 2001.
28. Rosen, Milton J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; 2004.
29. Myers, Drew. Surfactant science and technology New Jersey: John Wiley & Sons; 2006.



30. Farn, Richard J. Chemistry and Technology of Surfactants Oxford, UK.: Blackwell Publishing Ltd; 2006.
31. J., Salager. Adsorción mojabilidad. 1998.
32. Krister Holmberg, Bo Jönsson, Bengt Kronberg, Björn Lindman. Surfactant and polymers in aqueous solution England, UK.: John Wiley & Sons; 2003.
33. Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., DADA, O. , Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. J APPL CHEM. 2012; 3: p. 38-45.
34. Y. S. HO, J. F. PORTER, G. MCKAY. equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. WATER AIR SOIL POLL. 2001; 141: p. 1-33.
35. Stijn Saevels, Amalia Z. Berna, Jeroen Lammertyn, Corrado Di Natale, Bart M. Nicolaï. Characterisation of QMB sensors by means of the BET adsorption isotherm. SENSOR ACTUAT B-CHEM. 2004; 101: p. 242–251.
36. Ruthven, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes New York: John Wiley & Sons; 1984.
37. Clark, Mark M. Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists New Jersey: John Wiley; 2009.
38. R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. ADV COLLOID INTERFAC. 2003; 103: p. 219–304.
39. Rui Zhang, P. Somasundaran. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. ADV COLLOID INTERFAC SCI. 2006; 123-126: p. 213–229.
40. S. Paria, K. Khilar. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. ADV COLLOID INTERFAC SCI. 2004; 110: p. 75-95.
41. Prádanos P., Rodríguez M., Calvo J., Hernández A., Tejarina F., Saja J. Structural characterization of an UF membrane by gas adsorption-desorption and AFM measurements. J MEMBRANE SCI. 1996; 117: p. 291-302.
42. P., González M. Purificación De Ácido Fosfórico Por Nanofiltración. 2004.



43. Luten, Joop B. Seafood research from fish to dish : quality, safety and processing of wild and farmed fish Netherlands: Wageningen Academic Publishers; 2006.
44. Sorenson, Torben Smith. Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes: CRC Press; 1999.
45. Gianangelo Bracco, Bodil Holst. Surface Science Techniques Berlín: Springer; 2013.
46. Childress Amy E., Brant Jonathan A., Rempala Pawel, Phipps Donald W. Jr. Kwan Pierre. Evaluation of Membrane Characterization Methods. 2012.
47. Oss, C. J. Van. Forces Interfaciales en Milieux Aqueux Paris: Masson; 1996.
48. Oss, C. J. Van. Interfacial Forces in Aqueous Media New York,: M. Dekker; 1994.
49. R. Chepyala, S. Panda. Tunable surface free energies of functionalized molecular layers on Si surfaces for microfluidic immunosensor applications. APPL SURF SCI. 2013; 271: p. 77–85.
50. Zhikang Xu, Xiaojun Huang, Lingshu Wan. Surface Engineering of Polymer Membranes Berlin: Zhejiang University Press, Hangzhou and Springer; 2009.
51. Milojka Gindl, Gerhard Sinn, Wolfgang Gindl, Alexander Reiterer Stefanie Tschegg. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. COLLOID SURFACE A. 2001; 181: p. 279-287.
52. Paul E. Luner, Euichaul Oh. Characterization of the surface free energy of cellulose ether films. COLLOID SURFACE A. 2001; 181: p. 31-48.
53. C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Brugnara, S. Siboni, M. Morra. The solid surface free energy calculation I. In defense of the multicomponent approach. J COLLOID INTERF SCI. 2004; 271: p. 434-453.
54. Germán García, Herley Casanova, Pedronel Araque, Alejandro Toro. Evaluación del trabajo de adhesión termodinámico en placas de acero AISI 4140 y pistas de rodamiento utilizando adhesivos anaeróbicos. REV FAC ING-UNIV ANT. 2006; 37: p. 164-175.
55. Dirk Möckel, Eberhard Staude, Mauro Dal-Cin, Ken Darcovich, Michael Guiver. Tangential flow streaming potential measurements: Hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes. J MEMBRANE SCI. 1998; 145: p. 211-222.
56. Anton Paar, GmbH. SurPASS Operating Procedures. 2012.



57. KOCH. UF Module Cleaning Procedures. 2007.
58. Muhammad Khan A., Sakhawat Shah S. Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the effect of low concentration of pyrene on its CMC using origin software. J CHEM SOC PAK. 2008; 30: p. 186-191.
59. Benrraou M., Bales B., Zana R. Effect of the nature of the counterion on the interaction between cesium and tetraalkylammonium dodecylsulfates and poly(ethylene oxide) or poly(vinylpyrrolidone). J COLLOID INTERF SCI. 2003; 267: p. 519–523.
60. Akash Jain, Yingqing Ran, Samuel H. Yalkowsky. Effect of pH-Sodium Lauryl Sulfate. AAPS PHARM SCI TECH. 2004; 5 (3): p. 65-67.
61. Ernst M., Bismarck A., Springer J., Jekel M. Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions. J MEMBRANE SCI. 2000; 165: p. 251–259.
62. J. Cho, G. Amy, J. Pellegrino. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. J MEMBRANE SCI. 2000; 164: p. 89-110.
63. Yaroshchuk, Andriy E. Non-steric mechanisms of nanofiltration: superposition of Donnan and dielectric exclusion. SEP PURIF TECHNOL. 2001; 22-23: p. 143–158.
64. Tansel, Berrin. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. SEP PURIF TECHNOL. 2012; 86: p. 119–126.