

Modelización del mecanismo de modificación superficial de membranas poliméricas.

María José Ríos Rojas, Wendy Jacqueline Hurtado González, Arkan Octavio Sahid Boy Rangel, M. Pilar González-Muñoz*
División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la modelización del comportamiento del flujo de permeado en función del tiempo de filtración cuando se permea una solución de polietilenimina (PEI) a través de membranas de ultrafiltración de polietersulfona (PES), con el fin de elucidar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la deposición de la PEI sobre la membrana. Los modelos de Hermia fueron utilizados para ajustar los datos experimentales utilizando dos diferentes presiones y tres espaciadores. El mejor ajuste de los datos corresponde al modelo de formación de capa de torta (cake layer). Los datos sugieren que se lleva a cabo más de un mecanismo de deposición de PEI, ya que ningún modelo pudo ajustar completamente los datos experimentales.

Palabras clave: Modelos de Hermia, flujo de permeado, membranas ultrafiltración.

Introducción

La modificación química o física de una membrana puede cambiar drásticamente sus propiedades intrínsecas, especialmente cuando grupos iónicos son introducidos. La necesidad de tener membranas con características específicas para lograr un buen desempeño de éstas en diferentes procesos ha traído como consecuencia el desarrollo de nuevas técnicas de manufactura. Las membranas mixtas de capa pelicular hechas mediante polimerización interfacial representan el mayor avance en manufactura de membranas que combinan una alta resistencia química con altos flujos y rechazos. La hidrofiliación de membranas ha recibido mucha atención durante algunos años. La hidrofiliación de superficies hidrofóbicas combina mejoras en las características de separación con resistencia química. En membranas de ultrafiltración se observan incrementos en la resistencia al ensuciamiento.

Diversas técnicas han sido empleadas para la modificación superficial de ultrafiltración, la mayoría de estas modificaciones han sido encaminadas a disminuir los problemas de ensuciamiento de las membranas. Estas técnicas incluyen: 1) radiación y adición fotoquímica de polímeros hidrofílicos, 2) tratamientos con plasma de baja temperatura, 3) colocación de polímeros hidrofílicos y monómeros funcionales y 4) adición de una capa delgada de un polímero hidrofílico en la membrana. En las primeras tres metodologías, la modificación superficial de las membranas es permanente, sin embargo, en la cuarta la membrana puede ser regenerada [1].

La última metodología es particularmente interesante porque es factible preparar, de manera sencilla, superficies con propiedades adaptadas para lograr una separación eficiente de una especie en particular. Si bien se han reportado muchos estudios relacionados con la modificación de membranas, existe la necesidad de un conocimiento más amplio sobre cómo se lleva a cabo la deposición del agente modificador en la membrana. Una manera de abordar esto es considerar que el agente modificador actúa de manera similar a los solutos que en algunos procesos de separación con membranas se comportan como ensuciantes. Asumiendo esto, se pueden utilizar modelos que permiten explicar la deposición de solutos en superficies y poros de membranas de ultrafiltración (UF). Los modelos más sencillos son los modelos de bloqueo propuestos por Hermia [2].

Hermia (2) desarrolló modelos empíricos para los cuatro tipos estándar de ensuciamiento: bloqueo completo, bloqueo intermedio, bloqueo estándar y ensuciamiento por formación de capa de torta (cake layer). En estos diferentes modelos, la deposición de solutos depende del tamaño de las partículas y de si son más grandes o bien más pequeñas que el tamaño de los poros de la membrana. En el modelo de *bloqueo completo*, las partículas más grandes que el tamaño de los poros de la membrana se adsorben en la superficie de esta. Alternativamente, en el caso del tipo *bloqueo intermedio*, las partículas que tienen un tamaño similar al tamaño del poro se convierten en una obstrucción en la pared de la membrana una vez que bloquean los poros. Según el supuesto general, las partículas se adsorben químicamente en la superficie y las partículas que llegan a dicha membrana están restringidas por aquellas que ya han sido adsorbidas. El modelo de *bloqueo estándar* implica la adsorción de partículas más pequeñas que el tamaño de los poros en las paredes de los poros de la membrana. Esta adsorción causa una disminución notable del flujo de permeado que se supone que ocurre a través de los poros. Por lo tanto, este modo de ensuciamiento se considera generalmente irreversible. Finalmente, el último modelo se basa en la formación de una capa del soluto como consecuencia de la acumulación de partículas en la superficie de la membrana. En este tipo, las partículas implicadas en la formación de la capa de torta pueden ser más grandes o bien más pequeñas que el tamaño del poro de la membrana.

En este proyecto se propone la modelización de los datos de flujo de permeado durante el proceso de modificación de membranas de ultrafiltración de polietersulfona (PES) con polietilenimina (PEI) utilizando los modelos de bloqueo.

Metodología.

Se utilizaron datos de flujo de permeado en función del tiempo para su modelización. Estos datos fueron obtenidos con anterioridad en el laboratorio del CA de Química Analítica Ambiental y de Procesos Industriales. Los datos corresponden a diversos experimentos realizados para la modificación de membranas de ultrafiltración asimétricas de polietersulfona con un peso molecular de corte de 10 Kda (Alfa laval) utilizando como agente modificador a la polietilenimina (PEI), que es un polielectrolito con un peso molecular promedio de 50 Kda, que se encuentra en solución acuosa al 50 % w/v (Sigma Aldrich).

Para la modificación se permearon soluciones de PEI con concentración de 1g/l a través de las membranas, utilizando un sistema de flujo continuo que utilizó una celda CEPA CF de osmonics. La Figura 1 muestra la configuración típica del sistema de flujo continuo. Durante la modificación de las membranas, se colectaron permeados de 10 ml, tomando el tiempo que tarda la obtención de cada uno de ellos. Con esto es posible determinar el flujo y su variación a lo largo de todo el experimento, el tiempo total de permeación fue de 3.5 h.

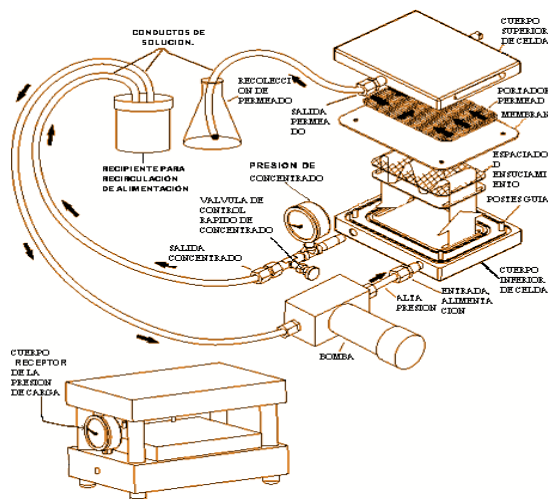


Figura 1. Diagrama del sistema de flujo continuo utilizado en la obtención de los datos de flujo de permeado.

Teoría

Al combinar varios desarrollos en los modelos de filtración, [3,4] las diversas correlaciones en cada mecanismo se reformularon en términos de disminución del flujo de permeabilidad de la siguiente manera:

Bloqueo intermedio de poros:

$$J = \frac{J_0}{1 + K_i A J_0 t} \quad (1)$$

Bloqueo completo de poros:

$$J = J_0 \exp^{-bt} \quad (2)$$

Bloqueo estándar de poros:

$$J = \frac{J_0}{(1 + \frac{1}{2} K_s (A J_0)^{0.5} t)^2} \quad (3)$$

Formación de la la capa de torta (cake layer):

$$J = \frac{J_0}{(1 + 2 K_s (A J_0)^2 t)^{0.5}} \quad (4)$$

donde A es el área de membrana y J_0 es el flujo inicial de permeado que depende de la presión aplicada al sistema, la resistencia de la membrana y la viscosidad del permeado. Los términos de las diferentes K representan los coeficientes de transferencia de masa asociados a los modelos de filtración.

Cuando la presión de filtración es constante, el término $A J_0$ es constante, y los modelos de filtración pueden ser simplificados de la siguiente manera [5]:

Bloqueo intermedio de poros:

$$J = J_0^{-1} + k_i t \quad (5)$$

Bloqueo completo de poros:

$$\ln J = \ln J_0 - K_b t \quad (6)$$

Bloqueo estándar de poros:

$$J^{1/2} = J_0^{1/2} + k_s t \quad (7)$$

Formación de la capa de torta (cake layer):

$$J^{-2} = J_0^{-2} + k_c t \quad (8)$$

donde: $k_i = K_i A$; $k_s = 1/2 K_s A^{1/2}$; $k_c = 2K_s A^2$

De esto modo al graficar las funciones del flujo de permeado para cada modelo en función del tiempo nos permitirá establecer los parámetros de transporte de masa.

Resultados y discusión

Los experimentos se llevaron a cabo con una velocidad de flujo tangencial de 1 m/s y una presión transmembranal 1.38 y 3.45 bar, utilizando tres espaciadores de diferente espesor (0.56, 0.9 y 1.39 mm). En la Figura 2 se muestran los datos de variación de flujo de permeado en función del tiempo de filtración, se puede ver en dicha figura que para los tres espaciadores, el flujo de permeado de la solución de PEI se comporta de la misma manera, decrece conforme transcurre el tiempo de filtración, el mayor decremento se da durante la primera hora de filtración. El objetivo de usar diferentes espaciadores era saber si esto influye en la manera y cantidad de PEI que se deposita en la membrana. En nuestro sistema existen dos tipos de flujos, laminar y turbulento. El número de Reynolds (Re) nos indica si un fluido es turbulento (*El Número de Reynolds es un número adimensional que distingue entre un flujo laminar y un flujo turbulento, el flujo laminar se da, si $Re \leq 2300$ y flujo turbulento si, $Re > 4000$*). Cuando se utiliza un separador de 0.56 mm el **Re = 10,890**, el de 0.9 mm un **Re = 19,741** y el 1.39 mm un **Re = 28,603** [6]. De acuerdo con estos resultados se espera que la deposición de la PEI sobre la membrana de PES se vea afectada por el espaciador utilizado. Se trabajó también con una presión transmembrana de 3.45 bar, utilizando un espaciador de 0.56 mm, en la Figura 3 se muestran estos resultados. Se puede observar que con el aumento de la presión transmembrana hay un incremento en el flujo de permeado esto es un comportamiento esperado según lo predicho por la ley de Darcy. Por otro lado, se ha reportado que un incremento de la presión transmembrana conlleva a la formación de una capa de torta o gel más densa en la superficie de la membrana que acelera la deposición de solutos [7,8].

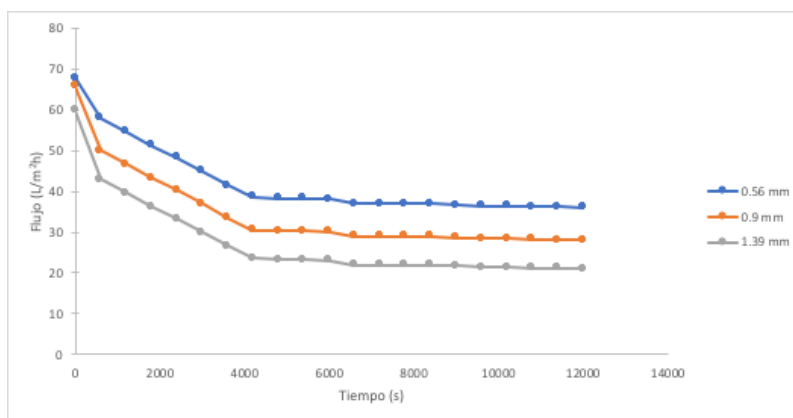


Figura 2. Variación del flujo de permeado de una solución de PEI 1 g/L en función del tiempo de filtración. Membrana PES 10 Kda, presión transmembrana 1.38 bar. Para tres diferentes espaciadores.

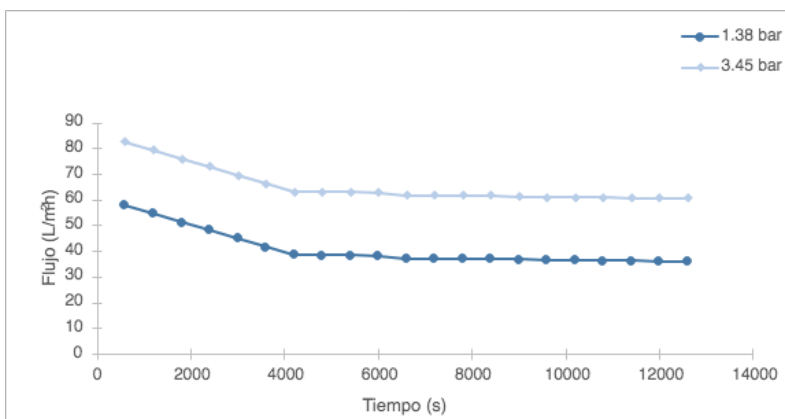


Figura 3. Variación del flujo de permeado de una solución de PEI 1 g/L en función del tiempo de filtración. Membrana PES 10 Kda, presión transmembrana 1.38 bar y 3.45.

Predicción de la disminución del flujo de permeado con los modelos de Hermia.

En esta parte los modelos propuestos por Hermia son utilizados para interpretar los resultados de la deposición de PEI en membranas de ultrafiltración de PES.

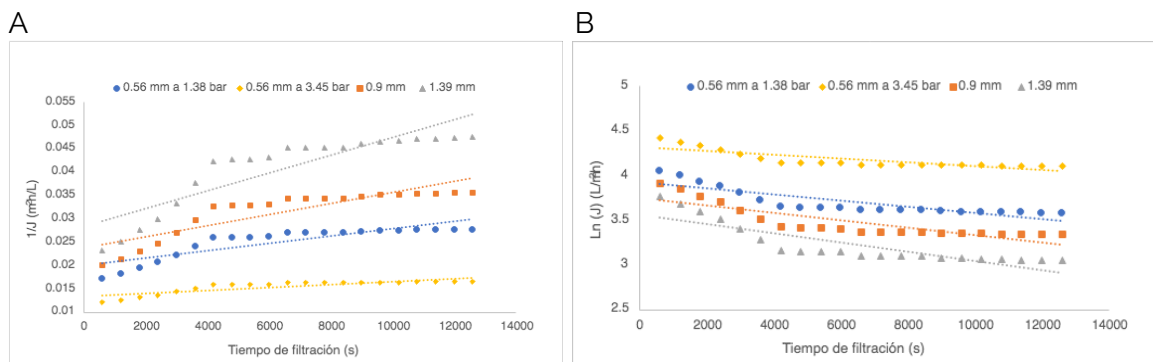
A partir del ajuste de los datos experimentales a estos modelos podremos saber si la disminución del flujo de permeado está controlada por la formación de la capa de torta (cake layer) o bien por el bloqueo de los poros.

Análisis bloqueo de poro intermedio.

En la Figura 4A se muestra el ajuste de los datos experimentales de flujo de permeado al modelo de bloqueo de poros intermedio de acuerdo con la ecuación (5), para todas las condiciones experimentales realizadas. El bloqueo intermedio de los poros se produce cuando el tamaño de los poros de la membrana es similar al tamaño de las partículas de soluto. Los poros de la membrana están bloqueados cerca de sus entradas en el lado de alimentación. El modelo de bloqueo de poros intermedio no proporciona un buen acuerdo con los datos experimentales, esto se esperaba, pues los poros de la membrana son más pequeños que el soluto permeado (PEI).

Análisis de bloqueo completo de poros.

La Figura 4B muestra el ajuste de los datos experimentales de flujo de permeado al modelo de bloqueo completo de poros de acuerdo con la ecuación (6). El bloqueo completo ocurre cuando el tamaño de las partículas de soluto es mayor que el tamaño de los poros de la membrana, lo que evita que entren en los poros de la membrana y, como resultado, no penetren en el lado del permeado. El ajuste de datos con este modelo presenta un R^2 mayor que el de los dos modelos anteriores. Lo cual es lo esperado debido a la diferencia de tamaño entre la PEI y el tamaño de poro de la membrana.



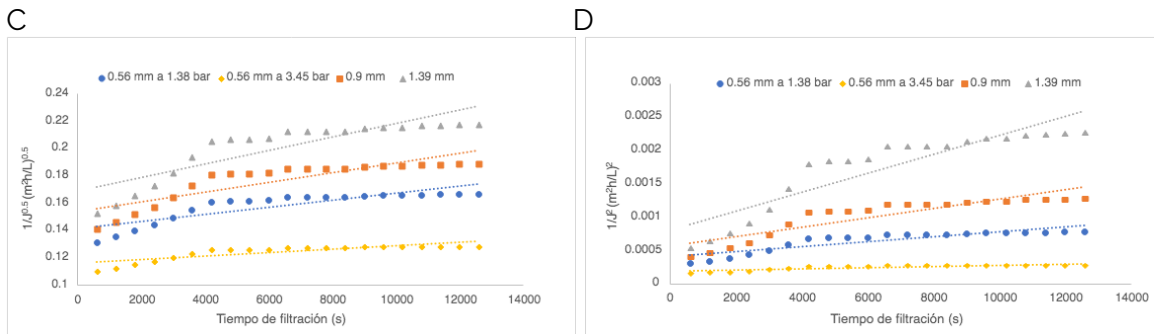


Figura 4. Datos de flujo de permeado de una solución de PEI 1 g/L en función del tiempo de filtración ajustados a los diferentes modelos de Hermia. A) Bloqueo intermedio de poros; B) Bloqueo completo de poros; C) Bloqueo estándar de poros y D) Formación de la capa de torta (cake layer). Membrana PES 10 Kda.

Análisis de bloqueo estándar de poros.

El modelo estándar de bloqueo de poros se puede aplicar cuando el tamaño de las partículas de soluto es menor que el de los poros de la membrana. Se realiza un bloqueo de los poros internos debido a la adsorción de partículas de soluto en la superficie interna de los poros de la membrana. La Figura 4C ilustra que el modelo estándar de bloqueo de poros de acuerdo con la ecuación (7), el ajuste de los datos experimentales presenta una R^2 similar a la observada para bloqueo intermedio, pero mayor a la de bloqueo completo.

Análisis de la formación de la torta

El modelo de formación de la capa de torta se puede aplicar cuando las partículas de soluto son mucho mayores que el tamaño de los poros de la membrana, como es nuestro caso. En consecuencia, no pueden permear a través de los poros de la membrana. Algunos de los principales factores que influyen en la resistencia de la capa de la torta son la deformación del soluto, la compresión y el espesor de la torta. La deformación del soluto puede aumentar la densidad de la capa de torta formada y, por lo tanto, puede favorecer una mayor resistencia de esta y un menor flujo de permeado. Cuanto más densa es la capa de torta, más disminución de flujo se obtiene. El espesor de la capa de torta está determinado principalmente por la velocidad de deposición de partículas de soluto sobre la superficie de la membrana y el transporte de regreso de partículas de soluto hacia el grueso de la solución. La Figura 4D muestra el ajuste del modelo de formación de la capa de torta a los datos experimentales según la ecuación (8). Este modelo es el que mejor ajusta a los datos experimentales obteniendo coeficientes de correlación lineal alrededor de 0.8000 para todas las condiciones experimentales analizadas. Se espera que cuando la presión transmembrana es mayor, aumenten la densidad, la resistencia y la compresión de la torta formada, ya que cuando aumenta la presión se incrementa la deformación de solutos deformables.

En el ajuste de los datos experimentales utilizando las diferentes ecuaciones de los modelos de bloqueo se pueden observar dos tendencias, la primera es desde un tiempo 0 hasta 4200 s y la segunda de 4200 a 12600 s. Lo anterior nos indica que no se presente un único modelo y que para ajustar el comportamiento real hay que usar varios modelos. En la Figura 5 se presenta el mejor ajuste de los datos, los cuales han sido divididos en dos segmentos de tiempo: A) 0 – 4200 s ajustados con bloqueo completo y B) 4200 a 12600 s ajustados con formación de torta. Se puede observar como al dividir los datos y utilizando estos dos modelos los datos experimentales tienen un buen ajuste, y que el comportamiento de la deposición de PEI sobre membranas de PES no puede ser descrito por un modelo único. En las Tablas 1 y 2 se presentan los coeficientes de regresión lineal del ajuste de los datos para cada modelo y las K de transporte de masa de cada modelo.

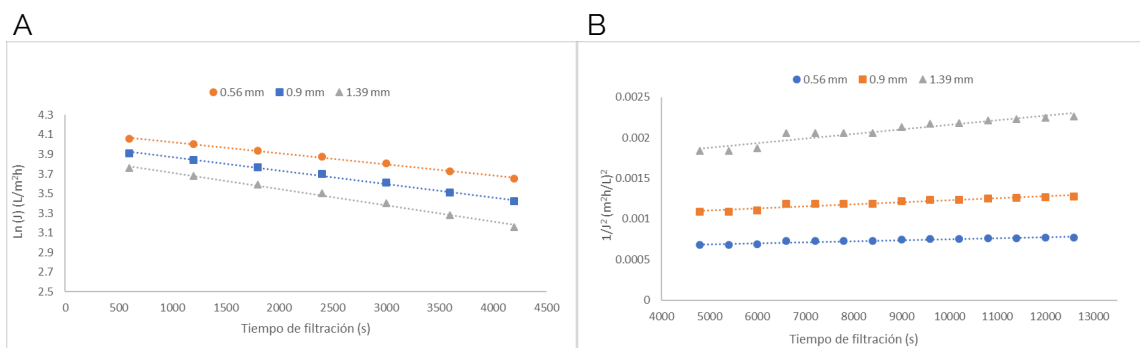


Figura 5. Ajuste de datos de flujo de permeado de una solución de PEI 1 g/L en función del tiempo de filtración, datos divididos en 2 secciones. A) 0 – 4200 s ajuste con modelo de bloqueo completo de poros y B) 4200 a 12600 s ajuste con modelo de formación de la capa de torta (cake layer). Membrana PES 10 Kda.

Para el caso del modelo de bloqueo completo la K_b se relaciona con la superficie de membrana bloqueada por unidad de volumen de fluido en tanto que la K_c del modelo de formación de torta se relaciona con la superficie de torta depositada por unidad de volumen de fluido. Los mayores valores de constante se obtienen cuando se utiliza el espaciador de 1.39 mm, lo que indica que un flujo más turbulento favorece la deposición de PEI sobre membranas de PES.

Tabla 1. Valores de R^2 y K_b obtenidos a partir del ajuste de datos de flujo de permeado de una solución de PEI 1 g/L a través de una membrana de PES de 10 Kda, utilizando el modelo de bloqueo completo de poro.

Presión (bar)	Espaciador (mm)	Tiempo (s)	R^2	K_b (s^{-1})
1.38	0.56	0 - 4200	0.9965	1×10^{-4}
	0.9		0.9950	1×10^{-4}
	1.39		0.9926	2×10^{-4}

Tabla 2. Valores de R^2 y K_c obtenidos a partir del ajuste de datos de flujo de permeado de una solución de PEI 1 g/L a través de una membrana de PES de 10 Kda, utilizando el modelo de formación de la capa de torta.

Presión (bar)	Espaciador (mm)	Tiempo (s)	R^2	K_c (h/m^2)
1.38	0.56	4200 - 12600	0.9011	2.6×10^{-5}
	0.9		0.9046	5.1×10^{-5}
	1.39		0.9047	1.5×10^{-4}

Aunque estos modelos parten de una base muy sencilla, el ajuste de los datos normalmente requiere de la estimación de un gran número de parámetros que permiten una mejor descripción de los fenómenos. Muchos autores han considerado más de un mecanismo de deposición de solutos en un solo modelo. El modelo de Zydney (9) tiene en cuenta dos mecanismos de deposición: 1) bloqueo de poros asociado con deposición de grandes agregados (torta o cake) y 2) adhesión química de moléculas sobre el depósito previo. En este modelo es útil estudiar la velocidad de la caída de flujo en función del tiempo, cuando estos gráficos presentan un máximo, éste se asocia con la adhesión química del soluto a un depósito ya existente. Cuando el gráfico carece de un máximo se indica que no hay adhesión

química y el modelo se simplifica. La velocidad de la caída de flujo se obtiene de la siguiente ecuación $K = -\frac{1}{J} \left(\frac{dJ}{dt} \right)$. Como podemos observar en la Figura 6 para los diferentes datos experimentales utilizados se observa un máximo en la velocidad de caída de flujo en función del tiempo, lo cual indica que además del bloqueo y la formación de la torta existe una adhesión química de la PEI.

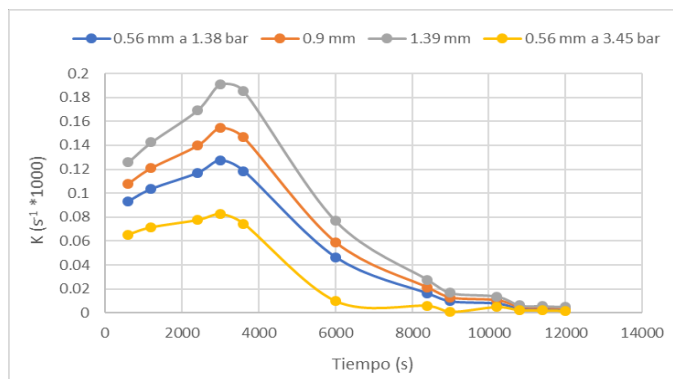


Figura 6. Variación de la velocidad de caída de flujo de una solución de PEI 1 g/L en función del tiempo de filtración, membrana PES 10 Kda.

Conclusiones

En este estudio de la modelización de los datos de flujo de permeado obtenidos durante la modificación de membranas de PES 10 Kda por la permeación de soluciones de PEI de 1 g/L, se investigaron los efectos del espaciador sobre el mecanismo de deposición en la ultrafiltración. Se utilizaron los modelos propuestos por Hermia para caracterizar la deposición de PEI sobre la membrana. Se emplearon resultados experimentales del flujo de permeado para ajustarse a los modelos de bloqueo simplificados. El mejor ajuste de los datos experimentales se encontró para el modelo de formación de la capa de torta para todas las condiciones experimentales probadas. Sin embargo, ninguno de los modelos pudo ajustarse completamente bien, probablemente debido a una combinación de diferentes mecanismos de deposición. Los flujos de permeado se dividieron en dos intervalos de tiempo y luego se ajustaron a los diferentes modelos. El comportamiento del flujo de permeado durante la primera hora y media de filtración se adapta bien al modelo de bloqueo completo, en tanto que para tiempos de filtración después de la hora y media y hasta el final del experimento, los datos se ajustan al modelo de formación de la capa de torta, para ambos modelos se obtienen R^2 superiores a 0.9000. Finalmente, al hacer un estudio del comportamiento de la velocidad de caída de flujo en función del tiempo de filtración se observa que hay adhesión química de la PEI sobre una capa ya depositada, esto se observa en todas las condiciones experimentales analizadas.

Referencias

1. I. Sandoval Olvera, (2019), Modificación y caracterización de membranas poliméricas para su aplicación en la separación de aniones. Tesis Doctorado. Universidad de Guanajuato.
2. Hermia, J. Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-Newtonian fluids. (1982). *Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), Vol. 88, pp. 183-187. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5091-7_5
3. Hu, B. & Scott, K. (2008). Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 210-220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.003>
4. Koltuniewicz, A.B., Field, R.W. & Arnot, T.C. (1995). Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. *Journal of Membrane Science*, 102, 193-207. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00320-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00320-X)
5. Noshadi, I., Salahi, A., Hemmati, M., Rekabdar, F. & Mohammadi, T. (2012). Experimental and ANFIS modeling for fouling analysis of oily wastewater treatment using ultrafiltration. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 8(4), 527-538. <https://doi.org/10.1002/apj.1691>
6. V. L. Streeter. E. B. Wylie. "*Mecánica de Fluido*". Tercera Edición Ed. MacGrawHill. México (1988). P. 84-88, 219-225.
7. Mohammadi, T. & Esmaeilifar, A. (2005). Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process, *Journal of Membrane Science*, 254(1), 129-137. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.037>
8. Salahi, A., Mohammadi, T., Rahmat Pour, A. & Rekabdar, F. (2009). Oily wastewater treatment using ultrafiltration. *Desalination and Water Treatment*, 6(1-3), 289-298. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.480>
9. C.-C. Ho and A.L. Zydney. (2000). A combined poreblockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232, 389-399. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7231>