SSN: 2395-8650





MEMORIAS DEL CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS, Año 5, No. 5, agosto de 2018, es una publicación anual editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México D.F. , a través del Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México D.F. Tel 56224500, http://www.smcytm.org.mx/revista/7cn2018.pdf. Editores responsables: Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer y Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs. Reserva de Derechos al uso Exclusivo No. 04_2014_100211565900_203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN: 2395-8650 Responsable de la última actualización de este número, Instituto de Investigación en Materiales, Dr. Alfredo Maciel Cerda, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México D.F., fecha de la última modificación, 10 de septiembre de 2018. La responsabilidad de los textos publicados en esta revista recae exclusivamente en los autores y su contenido no refleja necesariamente el criterio de la institución. Se autoriza la reproducción total o parcial de los artículos aquí presentados, siempre y cuando se cite la fuente completa y su dirección electrónica.

DIRECTORIO

Dr. Enrique Luis Graue Wiechers *Rector*

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas Secretario General

Dr. William Henry Lee Alardín Coordinador de la Investigación Científica

Dr. José Israel Betancourt Reyes Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Editores Responsables Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs Dr. Alfredo Maciel Cerda

Diseño Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs

Comité Directivo

Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer, *Presidente* Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC.

Dra. Beatriz Torrestiana Sánchez, *Vicepresidenta* Instituto Tecnológico de Veracruz, ITV.

Dra. Jennifer Alexis Bañuelos Díaz, *Tesorera* Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC.

Dr. José Luis Santiago García, *Secretario de Organización* Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., CICY.

Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs, Secretario de Difusión Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología – Instituto Tecnológico de Sonora, CONACYT–ITSON

Comité Científico

- Dr. Alaín Tundidor Camba, Pontificia Universidad Católica de Chile.
- Dra. Georgette Rebollar Pérez, Universidad Autónoma de Puebla.
- Dr. Jorge Palomeque Santiago, Instituto Mexicano del Petróleo.
- Dr. José Manuel Pérez Francisco, Instituto Tecnológico Superior de Coatzacoalcos.
- Dr. Juan José Quiroz Ramírez, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas.
- Dr. Julio Sánchez, Universidad de Santiago de Chile.
- Dr. Manuel Aguilar Vega, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
- Dra. María del Pilar González Muñoz, Universidad de Guanajuato.
- Dr. Sergio Pérez Sicairos, Instituto Tecnológico de Tijuana
- Dra. Yamile Pérez Padilla, Universidad Autónoma de Yucatán.

El VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas fue auspiciado por las siguientes Instituciones:





ÍNDICE

Presentación	2
Permeación de hidrógeno en una membrana Pd-Ag a partir de una mezcla binaria CO ₂ -H ₂ MX Corders Carría S. 4. Cómos Torres E. M. Salinas Padríanos M. E. Harrándos Torán	5
M.X. Coraero-Garcia, S.A. Gomez-1 orres, E.M. Saunas-Koariguez, M. E. Hernandez-1 eran	
Modificación de capa activa de membrana comercial de ósmosis inversa mediante quitosano	13
G.A. Fimbres Weihs, J. Álvarez Sánchez, P.G. Torres Valenzuela, R.G. Sánchez Duarte, M.A. Correa Murrieta, H. Raval	
Membranas intercambiadoras de aniones basadas en nanofibras compositas de poliepiclorhidrina y poliacrilonitrilo para su uso en electrodiálisis inversa <i>P. Haros Saucedo, J.A. Bañuelos Díaz, J.S. Jaime Ferrer</i>	21
Validación de simulaciones CFD mediante experimentación con válvula oscilante en sistemas de ósmosis inversa J.L. Robles Magdaleno, G.A. Fimbres Weihs	29
Aplicación de velocimetría de imagen de partículas (PIV) para la validación de simulaciones por CFD en canales de membranas M.F. Suzuki Valenzuela, J.L. Robles Magdaleno, G.A. Fimbres Weihs	35
Síntesis y propiedades de permeación de gases en membranas a base de nanocompuestos de polinorbornen dicarboximidas cloradas D. Zárate, J.A. Cruz-Morales, A. Martínez, M.A. Tlenkopatchev, S. Gutiérrez	46
Efecto de la adición de clinoptilolita amino-impregnada sobre las propiedades de membranas híbridas a base de polisulfona para separación de CO ₂ /CH ₄ G. Castruita de León, A. de J. Montes Luna, C.Y. Yeverino-Miranda, H.I. Meléndez Ortiz, J.A. Mercado-Silva, B.A. Puente Urbina, L.A. García Cerda	56
Índice de autores	65



PRESENTACIÓN

El volumen número 5 de nuestra revista "Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas" reúne resúmenes en extenso de los trabajos presentados durante el VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., que se desarrolló, en la ciudad de Guanajuato del 21 al 22 de junio de 2018.

La Ciencia y Tecnología de Membranas han impactado de manera importante en diversos procesos de separación, que van desde el tratamiento de aguas residuales hasta la purificación de compuestos químicos. Además, tales procesos se caracterizan porque operan sin requerir un cambio de fase, esto implica que requieren menos energía que los procesos de separación convencionales.

Actualmente, el desarrollo de nuevas membranas y la modificación de las membranas existentes son a menudo basadas en las relaciones estructura-propiedad de los materiales empleados y de las sustancias a separar, esto con el fin de aumentar la permeabilidad y selectividad del producto de interés. Por lo tanto, las membranas pueden ser elaboradas a partir de polímeros, metales o cerámicos.

Los trabajos presentados en las Memorias del VII Congreso de la SMCyTM significativamente contribuyen a la Ciencia y Tecnología de Membranas al reportar nuevos materiales y métodos de fabricación de membranas, lo cual puede ser empleado para optimizar el desempeño y elaboración de membranas por membranólogos.

AGRADECIMIENTOS

Esta revista no hubiera sido posible sin el apoyo de la Universidad Nacional Autónoma de México. En especial al Dr. Alfredo Maciel Cerda por sus valiosas aportaciones y ayuda ante el momento de incertidumbre que enfrentamos.

Los Editores



Dedicado a la memoria de nuestro colega y amigo

Dr. José Luis Santiago García.



Miembro del Comité Organizador del VII Congreso Nacional,

Miembro del Comité Directivo 2017-2019

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C.





Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas

4



Permeación de hidrógeno en una membrana Pd-Ag a partir de una mezcla binaria CO₂-H₂

M.X. Cordero-García, S.A. Gómez-Torres, E.M. Salinas-Rodríguez^{*}, M. E. Hernández-Terán

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México * Autor de correspondencia: sabe@xanum.uam.mx

Palabras clave: Hidrógeno; membranas de Pd-Ag; spillover; permeación

Introducción

Una alta selectividad en la separación de H2 permite aplicaciones potenciales en el campo de nuevos combustibles, ya que se crea la posibilidad de establecer procesos rentables para la producción de H_2 de alta pureza a partir de gas natural y líquidos renovables. El proceso de obtención de H2 puro requiere la separación del gas del efluente de la reacción; por esta razón la separación de H₂ usando membranas es una alternativa a los métodos utilizados actualmente a nivel industrial, por ejemplo, la absorción por oscilación de presión (PSA) o la destilación criogénica (Kluiters., 2004; Cordero 2018). La separación de H2 mediante membranas metálicas es una tecnología en progreso desde principios de 1960 (Ward y Dao, 1999; Paglieri et al., 2002 Basile et al., 2011) especialmente con membranas de Pd o bien, de aleaciones de Pd (Basile et al., 2011; De Falco et al., 2013), el alto rendimiento del H2 obtenido durante la separación se debe a la naturaleza altamente selectiva al H_2 por los componentes de estas membranas. En el caso de las membranas de Pd una de sus desventajas es su vida útil baja, ya que durante los ciclos de absorción y desorción de H₂, experimentan una transición de fase $\alpha \rightarrow \beta$ cuando se opera por debajo de la temperatura crítica (290 °C). La estructura del Pd sufre expansiones y contracciones debido a transformaciones de fase a hidruro de Pd, lo cual conduce a la formación de grietas que vuelve frágil a la membrana metálica (Paglieri et al., 2002, Morreale et al., 2003). Con el fin de evitar este cambio en la estructura y reducir la temperatura crítica, varios autores sugieren aleaciones de Pd con Ag, Au, Cu, Ni o Fe, para aumentar la resistencia a la formación de hidruro de Pd e incrementar el tiempo de vida de la membrana (Tosti et al., 2002; Sonwane et al., 2006). La aleación más utilizada en membranas metálicas es de Pd-Ag, ya que se han demostrado experimentalmente mejoras en la solubilidad, permeabilidad, además de mayor resistencia a contaminación y con menores costos de fabricación. (Tosti et al., 2002; Sonwane *et al.*, 2006). El transporte molecular de H_2 en las membranas de Pd se produce a través del mecanismo de solución / difusión, que sigue seis pasos de reacción (Ward y Dao, 1999; Wang 2008; Basile et al., 2011) esquematizado en el recuadro de la Figura 1. Esta serie de reacciones asegura que la molécula de hidrógeno en la alimentación que llega a la superficie de la membrana permeé a través de



ésta como hidrógeno atómico, hasta alcanzar el lado permeado como hidrógeno molecular nuevamente (Deveau et al., 2013).

En este trabajo se estudió experimentalmente la permeación de H₂ a partir de una mezcla H₂ y CO₂ en razones iguales o menores que la de los productos de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS por sus siglas en inglés), con una membrana metálica de Pd-Ag [1-6]. Los resultados indican que la permeación de H₂ en la membrana depende principalmente de la temperatura de operación de la membrana y de la relación inicial de flujo de H₂/CO₂ en la alimentación, ya que proporcionan concentraciones CO₂ mucho más bajas en el lado del permeado, incluso a condiciones normales (25 °C, 1 atm).

Materiales y Métodos

Se diseñó un sistema de permeación acoplado a un reactor que se mantuvo a 200 °C con el fin de mantener a los gases de entrada a una temperatura de operación cercana a la temperatura crítica; la mezcla gaseosa se alimentó de forma continua mediante controladores de flujo másico (AALBORG) variando la relación inicial de flujo ($RIF_{H2/CO2}$) hacia la membrana, de 0.1 a 1.5. Se utilizó una membrana Pd-Ag de 1/8" de pared revestida con Pd-Cu (REB Research & Consulting), del tal manera que se operó como un sistema continuo (reacción-permeación). El flujo de salida de la membrana se analizó en línea por cromatografía de gases (AGILENT 6890 N, con una columna capilar, Carboxen 1006). Para determinar las condiciones óptimas de separación con la membrana de Pd-Ag se variaron los flujos iniciales de cada gas (F_{T0}), la razón inicial de flujo H₂/CO₂ (*RIF*), la temperatura (*T*) y presión total del sistema acoplado (P_T). En la Tabla 1 se describen los valores de los cambios paramétricos.

Tabla 1. Condiciones de operación para determinar el funcionamiento óptimo de la membrana Pd-Ag.

Т	P_T	RIF	t	F_{T0}
(°C)	(kPa)	(H_2/CO_2)	(min)	(cm^3/min)
100-300	41.2–110.1	0.11–2	10-180	5–45

En la Figura 1 se puede observar el sistema experimental para la obtención de H_2 puro. El objetivo principal del desarrollo experimental es encontrar las condiciones óptimas de operación para la membrana Pd-Ag; conocer la permeabilidad del H_2 , y el flux total de H_2 .





Figura 1. Esquema del sistema de permeación de H₂ acoplado a un reactor tubular.

La temperatura de operación de la membrana se varió desde 100 a 300 °C. Se estudiaron los coeficientes de transporte difusión superficial (D) y permeabilidad (P) del H_2 en la membrana de Pd-Ag.

Resultados y Discusión

Debido a que uno de los parámetros más decisivos para la permeación de H₂ en membranas metálicas es la temperatura, está se varió de 100 a 300 °C para determinar cuál era el intervalo de operación de temperatura crítica, ya que en las membranas de Pd con aleaciones suele ser a partir de los 100 °C. Para conocer de manera cuantitativa el funcionamiento de la membrana introducimos el concepto de flujo normalizado F^{N} :

$$F^{N} =$$
Flujo Permeado/Flujo Inicial (1)

Los resultados se obtuvieron a un $RIF_{H2/CO2}$ de 1.5 y presión de 82.73 kPa. Puede observarse en la Figura 2, que a partir de 150 °C se alcanza un valor de F^{N} máximo= 0.8 ± 0.05, para los primeros tiempos de operación (010 min), mientras que en estado estacionario, el valor máximo se alcanza a 300 °C, donde F^{N}_{H2} = 0.48 ± 0.02 desde los 25 min de operación. Además, a 100 °C se puede observar claramente un menor flujo estacionario ya que F^{N}_{H2} = 0.21 ± 0.12 a 40 min.





Figura 2. F^{N} de H₂: $RIF_{H2/CO2}$ =1.5, P_{T} = 82.73 kPa a diferentes temperaturas.

Los resultados anteriores muestran claramente que el flujo permeado se incrementa con la temperatura. De esta manera se propone que los parámetros que controlan la permeabilidad de H_2 en la membrana de Pd-Ag serán la temperatura, la presión y la mezcla de entrada.

La permeabilidad $P \pmod{\text{msPa}^{0.5}}$ es el coeficiente de transporte estimado a partir de la difusividad y solubilidad, se calculó mediante la ecuación (2).

$$P = DS \tag{2}$$

Donde *S* es la solubilidad (mol/m³Pa^{0.5}). Calculada mediante la Ley de Sievert, esta ley establece que la solubilidad de un gas diatómico en un metal es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial del gas p (Pa) en equilibrio termodinámico (ley de Sievert), esto se debe a que cuando las presiones parciales son relativamente bajas, la difusión es el paso limitante en el proceso de permeación (Paglieri *et al.*, 2002; Vadrucci *et al.*, 2013),

$$S = \frac{C_{H_2}}{p_H^{0.5}}$$
(3)

Como las presiones parciales son directamente proporcionales a la concentración, la solubilidad está dada en función del *RIF*, de la siguiente manera (Cordero, 2018):



$$S = \frac{C_{H_2}}{\left(RIF \ y_{CO_2} P_T\right)^{0.5}} \tag{4}$$

Tanto la difusividad como la permeabilidad son dependientes de la temperatura por lo tanto ambos coeficientes pueden ser expresados por una función de tipo Arrhenius (Dittmeyer *et al.*, 2001), tal como se muestra en la ecuación (5) para la difusividad, donde D_0 es un factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$
(5)

Considerando que la aleación de la membrana de Pd-Ag contiene aproximadamente 20% de Ag (Sonwane *et al.*, 2006) y que la difusividad D está dada por la ecuación (5), utilizamos un valor para la energía de activación, E_a = 10.91 kcal/mol (Holleck, 1969).

Finalmente, al combinar la Ley de Fick con la ecuación de Sievert obtenemos el flux permeado en la membrana (mol/m²s), que resulta ser directamente proporcionar a la permeabilidad y a la diferencia de la presión parcial del H₂, e inversamente proporcional a la longitud de la membrana (l_M):

$$J_{H_2} = \frac{DS\left(p_{H_{2e}}^{0.5} - p_{H_{2s}}^{0.5}\right)}{l_M} \tag{6}$$

Los resultados obtenidos para la permeación de H₂ en la membrana Pd-Ag se muestran en la Figura 3 como función de la temperatura y a través de ésta con la presión. Podemos observar que, al aumentar la temperatura, el valor de la permeabilidad crece, tal y como está demostrado en la Figura 2 del F^{N} de H₂, y además coincide con lo reportado con otros autores (Tosti *et al.*, 2002; Basile *et al.*, 2011). También podemos observar que a 100 °C si existe permeación de H₂ a través de la membrana y que además se encuentra en los órdenes de magnitudes reportados en la literatura (Tosti *et al.*, 2002; Basile *et al.*, 2011; Mendes *et al.*, 2010), lo que demuestra que para esta aleación Pd-Ag, la temperatura de operación crítica es menor a 100 °C.

Además, se obtiene que la permeabilidad puede ser descrita como una función de tipo Arrhenius de tal manera que a partir de los resultados obtenidos se calculó el coeficiente pre exponencial y el valor promedio fue de 5.76×10^{-8} mol/mPa^{0.5}s. Mientras que el valor máximo de la permeabilidad fue de 1.78×10^{-7} mol/mPa^{0.5}s, a 200 °C con un *RIF*=1.5.

Es importante mencionar que el contenido metálico de la aleación influye en la permeabilidad de la membrana, a partir de los resultados obtenidos podemos demostrar que la membrana que utilizamos en este estudio tiene entre el 15–20% de Ag, según con lo reportado por Sonwane *et al.*, 2006, donde



bajo los mismos parámetros de estudio la permeabilidad de la membrana es cercana a 1.0×10^{-7} mol/mPa^{0.5}s, lo cual concuerda con los resultados obtenidos.



Figura 3. Permeabilidad del H2 descrita por una tendencia Arrhenius hasta 200 °C.

Los resultados que se presentan en la Figura 4 indican que el flux permeado en la membrana Pd-Ag es directamente proporcional a la diferencia de las raíces cuadradas de la presión parcial del H₂, lo cual fue establecido en las ecuaciones anteriores. Además, debido a que los parámetros ajustaron a un valor de n=0.5, se hace válida la ley de Sievert (Li *et al.*, 2008) por lo cual se puede inferir que el paso limitante está controlado por la difusión del hidrógeno atómico a través de la membrana. Sin embargo, existen ciertas desviaciones para esta ley donde 0.5 < n < 1, esto se ha reportado para membranas con espesores más grandes (micras), en donde los procesos superficiales como la adsorción disociativa, la absorción-desorción recombinativa en la superficie se convierten en el paso limitante de reacción (Jewett y Makrides, 1964; Sonwane *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008).





Figura 4. Flux permeado de H₂ a través en la membrana Pd-Ag a diferentes temperaturas.

Como se observa en la Figura 4 el valor máximo del flux permeado en la membrana fue de 0.00591 mol/m^2 s el cual se obtuvo a 200 °C. Por lo tanto, se puede comprobar que el flux incrementa al aumentar la temperatura y la diferencia de presión en la membrana puesto que a 100 °C el mayor flux obtenido fue de 0.00043 mol/m^2 s. A partir de estos resultados se puede demostrar que en este caso el valor de *n* para las presiones parciales es de 0.5 o cercano a este valor, con un error experimental del 0.1%.

Conclusiones

En este trabajo estudiamos el comportamiento de una membrana Pd-Ag para la permeación de H₂. La membrana Pd-Ag es 100% selectiva al H₂; sin embargo, la cantidad obtenida de H₂ puro depende de la relación de flujo inicial, $RIF_{H2/CO2}$, de la temperatura de la membrana, y de la presión del sistema. Se pudo comprobar la relación directa entre la presión y la temperatura con el valor de H₂ permeado en la membrana, pues el valor máximo fue de $P = 1.77 \times 10^{-7}$ mol/mPa^{0.5}s a 200 °C a un *RIF*=1.5, con una diferencia de presiones parciales igual a 110 Pa^{0.5}. De igual manera el máximo flux permeado fue 0.00591 mol/m²s a las mismas condiciones de presión y temperatura. A partir de estas condiciones se obtuvo 90% del H₂ alimentado como H₂ puro en el efluente de la membrana, y por los resultados obtenidos el CO₂ en ningún momento se concentró en el lado permeado de la membrana, lo cual demuestra la factibilidad del uso de membranas de Pd-Ag para la obtención de H₂ puro en efluentes de reacciones como la WGS. Además, en un trabajo futuro proponemos el cálculo experimental del Flux de H₂, de tal manera que podamos calcular la energía de activación necesaria de nuestra



membrana, y proponer un modelo matemático sobre cómo cambia el valor de la permeabilidad cuando el valor de este coeficiente varía.

Referencias

- Basile A., Iulianelli A., Longo T., Liguori S., and De Falco M. *Pd-based selective membrane state-of-the-art*. in <u>Membrane reactors for hydrogen production processes</u>, Springer, London (2011).
- Cordero M.X., Producción de H₂ puro a partir de la reacción WGS acoplada a una membrana Pd-Ag, M.C., Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, México (2018).
- Deveau N.D., Ma Y.H. and Datta R., Beyond Sieverts' law: a comprehensive microkinetic model of hydrogen permeation in dense metal membranes. J. Membr. Sci. 437 (2013) 298-311.
- Dittmeyer R., Höllein V. and Daub K., Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium. J. Mol. Catal. A-Chem. 173 (2001) 135-184.
- Jewett D.N. and Makrides A.C., *Diffusion of hydrogen through palladium and palladium-silver alloys*. T. Faraday Soc. 61 (1965) 932-939.
- Li H., Xu H. and Li W., Study of n value and a/β palladium hydride phase transition within the ultra-thin palladium composite membrane. J. Membr. Sci. 324 (2008) 44-49.
- Mendes D., Chibante V., Zheng J.M., Tosti S., Borgognoni F., Mendes A. and Madeira L.M., *Enhancing* the production of hydrogen via water-gas shift reaction using Pd-based membrane reactors. Int. J. Hydrogen Energ. 35 (2010) 12596-12608.
- Morreale B.D., Ciocco M.V., Enick R.M., Morsi B.I., Howard B.H., Cugini A.V. and Rothenberger K.S., The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. J. Membr. Sci. 212 (2003) 87-97.
- Paglieri S.N. and Way J.D., *Innovations in palladium membrane research*. Separ. Purif. Method. 31 (2002) 1-169.
- Sonwane C.G., Wilcox J. and Ma Y.H., *Achieving optimum hydrogen permeability in PdAg and PdAu alloys.* J. Chem. Phys. 125 (2006) 184714.
- Tosti S., Bettinali L., Castelli S., Sarto F., Scaglione S. and Violante V., *Sputtered, electroless, and rolled palladium-ceramic membranes.* J. Membr. Sci. 196 (2002) 241-249.
- Vadrucci M., Borgognoni F., Moriani A., Santucci A. and Tosti S., Hydrogen permeation through Pd-Ag membranes: surface effects and Sieverts' law. Int. J. Hydrogen Energ. 38 (2013) 4144-4152.
- Wang L. and Yang R.T., New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover-a review. Energ. Environ. Sci. 1 (2008) 268-279.
- Ward T.L. and Dao T., Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, J. Membr. Sci. 153 (1999) 211-231.



Modificación de capa activa de membrana comercial de ósmosis inversa mediante quitosano

G.A. Fimbres Weihs^{1*}, J. Álvarez Sánchez², P.G. Torres Valenzuela², R.G. Sánchez Duarte², M.A. Correa Murrieta², H. Raval³

 ¹ CONACYT–Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur. Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México
 ² Instituto Tecnológico de Sonora. 5 de Febrero 818 Sur. Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México
 ³ CSIR-Central Salt and Marine Chemicals Research Institute (CSIR-CSMCRI), Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Gijubhai Badheka Marg, Bhavnagar 364 002, Gujarat, India
 * Autor de correspondencia: gustavo.fimbres@itson.edu.mx

Palabras clave: ósmosis inversa; modificación de membranas; quitosano; membranas compuestas

Introducción

La desalinización mediante Ósmosis Inversa (OI) sobresale entre las alternativas para mitigar la escasez del agua por ser una opción sostenible a largo plazo. La OI tiene altos requerimientos energéticos, consumiendo alrededor de 3.5 kWh por cada m³ de agua marina desalinizada (AMTA, 2009). Esta energía actualmente se deriva en su mayoría de combustibles fósiles no-renovables, lo que genera emisiones de gases efecto invernadero. La energía eólica y la solar fotovoltaica (FV) son las tecnologías más maduras para aplicación en desalinización (Eltawil *et al.*, 2009).

La energía solar FV es particularmente útil para regiones aisladas o de baja densidad poblacional y lejos de las redes de distribución eléctrica. Calentar el agua de alimentación a la unidad de OI enfriando los paneles solares FV permite aumentar la eficiencia de ambos sistemas, ya que la eficiencia de los paneles FV disminuye al aumentar su temperatura. Se han reportado intentos para enfriar paneles mediante la transferencia de su calor al agua de alimentación de la unidad de OI, con resultados prometedores de reducción de consumo de energía $\sim 40\%$ (Raval y Maiti, 2014).

El objetivo de este trabajo es modificar y caracterizar una membrana comercial mediante quitosano. Dicho compuesto presenta características antimicrobianas, por lo que se espera que la membrana modificada presente características que alarguen la vida útil de la membrana. El desempeño de la membrana modificada se analiza en términos de permeancia y selectividad, determinando su variabilidad a distintas temperaturas y así probar su viabilidad para ser utilizada en un sistema integrado FV-OI.



Materiales y Métodos

Siguiendo el modelo de Kedem-Katchalsky-Merten (Kedem y Katchalsky, 1958, Merten, 1963), el flux de permeado a través de una membrana de ósmosis inversa puede predecirse según la siguiente expresión:

$$J_{\nu} = L_p \Big[TMP - \sigma \varphi \Gamma \Big(w_a - w_p \Big) \Big]$$
⁽¹⁾

donde J_r es el flux volumétrico de permeado, L_p es la permeancia, *TMP* la presión trans-membrana, σ el coeficiente de reflexión, φ el coeficiente de presión osmótica, Γ el coeficiente de polarización de la concentración, y w_a y w_p las fracciones másicas de sal en la alimentación y el permeado, respectivamente. La permeancia puede obtenerse experimentalmente haciendo pruebas a distintos valores de TMP, utilizando agua destilada ($w_a \approx w_p \approx 0$), de tal manera que L_p puede obtenerse directamente de la ecuación (1). Luego de encontrar el valor de la permeancia a distintos valores de *TMP*, el efecto de la temperatura sobre L_p se determina realizando corridas a distintas temperaturas.

Una vez obtenida la relación entre permeancia y temperatura, la ecuación (1) se utiliza para determinar el valor del coeficiente de polarización (Γ) a partir de datos experimentales de pruebas con agua salobre. La definición de Γ está dada por (Fimbres Weihs y Wiley, 2014):

$$\Gamma = \frac{w_m - w_p}{w_a - w_p} \tag{2}$$

donde w_m es la fracción másica de sal en la superficie de la membrana. El valor de w_m se obtiene del despeje de dicha variable de la ecuación (2). Dicho valor se utiliza para calcular el rechazo intrínseco de la membrana, el cual se define como:

$$R_{int} = \frac{W_m - W_p}{W_m} \tag{3}$$

Para determinar el efecto de la temperatura sobre el rechazo intrínseco (R_{ini}), se llevan a cabo pruebas a distintas temperaturas con agua salobre.





Figura 1. Diagrama del arreglo experimental para la prueba de permeancia y resistencia a flujo cruzado.



Figura 2. Fotografía del arreglo experimental para la prueba de permeancia y resistencia a flujo cruzado.

Se utilizan 3 celdas de flujo cruzado (Sterlitech CF042 con bomba Hydracell M-03) en paralelo, como se indica en la Figura 1, para probar membranas comerciales (Dow Filmtec BW30) y modificadas (BW30-Q). Para las pruebas de medición de permeancia, se utiliza agua destilada, con conductividad



menor a los 4 μ S/cm. Para las pruebas de medición de rechazo, el agua de alimentación consiste de soluciones de cloruro de sodio (NaCl) a un rango de concentraciones representativas de aguas salobres típicas de pozos de la región (5,000 ppm y 10,000 ppm). La temperatura se controla mediante un enfriador (PolyScience LS-51) conectado a un intercambiador de calor en la línea de alimentación. La captura de datos se lleva a cabo mediante un sistema automático (NI cDAQ-9174 y LabView) para mediciones de presión, temperatura y flujos de permeado y rechazo. La concentración en los flujos de alimentación, permeado y rechazo se calcula en función de la conductividad medida por un conductímetro (YSI Model 30).

Las membranas modificadas mediante quitosano se fabricaron utilizando el método de modificación de superficie de membranas descrito por Raval *et al.* (2015). Este método consiste en agregar un arreglo hidrofílico supramolecular de quitosano a la superficie de una membrana de poliamida. Para esto, primero se somete la membrana de poliamida a un baño en solución de hipoclorito de sodio a diferentes concentraciones, a un pH de 11, seguido de un baño en solución de quitosano a un pH de 2.5. El quitosano utilizado, con un peso molecular promedio de aproximadamente 300 kDa, fue producido en los laboratorios de ITSON, siguiendo la metodología de Sánchez-Duarte *et al.* (2017). El tratamiento con hipoclorito activa el grupo C=O de la poliamida, para luego reaccionar con el quitosano y generar enlaces C–O–O–R, creando un arreglo supramolecular hidrofílico de quitosano sobre la poliamida. De esta manera se obtienen membranas con diversas propiedades de rugosidad, hidrofilicidad, permeabilidad y selectividad, así como distinta sensibilidad a la temperatura. Dichas propiedades son caracterizadas por los equipos de medición de microscopía de fuerza atómica, ángulo de contacto y flujo cruzado.

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron con un Dataphysics Contact Angle System (OCA15SEC). Para analizar las membranas se utilizó un tamaño de muestra de 3 cm \times 2 cm, así como agua previamente destilada y filtrada (0.2 µm). La gota de agua se colocó en diferentes lugares de la superficie de la membrana, a una temperatura de 22 °C. La microscopía de fuerza atómica (AFM) se realizó con un instrumento de microscopio de sonda de barrido PS 50-50-15 (50 µm) (AFM Workshop) para determinar la morfología superficial de las membranas. Se utilizó el software Gwyddion 2.4 para obtener imágenes 3D y mediciones de rugosidad (media cuadrática, RMS), con un tamaño de muestra de 5 mm \times 5 mm.

Resultados y Discusión

En la Figura 3 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica, tanto para la membrana comercial (BW30) como para la membrana modificada mediante quitosano (BW30-Q). Se observa significativamente mayor rugosidad (más del triple) para las membranas modificadas (ver Tabla 1), caracterizada por "cordilleras" de puntos altos en la superficie de la membrana modificada,



lo cual coincide cualitativamente con lo observado por Raval *et al.* (2015). Esto sugiere que láminas de quitosano fueron depositadas sobre la superficie activada de la membrana de poliamida.



Figura 3. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) para la membrana comercial Dow Filmtec (BW30) y la membrana modificada con quitosano (BW30-Q).

Por otro lado, la Tabla 1 y la Figura 4 indican que el ángulo de contacto fue mayor para la membrana comercial sin modificación. Esto indica mayor hidrofilicidad para la membrana modificada mediante quitosano, lo cual es esperado debido a las características hidrofilicas del arreglo supramolecular. Además, esta tendencia es acorde con la determinada por Raval *et al.* (2015), aunque los ángulos observados por dicho estudio fueron significativamente menores. Este resultado sugiere una mayor permeancia para las membranas modificadas.

Tabla 1. Resultados de mediciones de ángulo de contacto y rugosidad para la membrana comercial Dow Filmtec	(BW30)
y la membrana modificada con quitosano (BW30-Q).	

Membrana	Ángulo de	Rugosidad RMS (muestra	Rugosidad RMS (muestra
	contacto	10 µm)	50 µm)
BW30	91.7° ± 5.2	63.6 nm	74.0 nm
BW30-Q	$75.3^{\circ} \pm 4.8$	260 nm	261 nm





Figura 4. Fotografías de medición de ángulo de contacto para la membrana comercial Dow Filmtec (BW30) y la membrana modificada con quitosano (BW30-Q).

A pesar de haber observado un menor ángulo de contacto para la membrana modificada mediante quitosano, los resultados obtenidos para la permeancia no fueron los esperados. Esto se aprecia principalmente en la Figura 5, donde se observa un mayor aumento en la permeancia al aumentar la temperatura para la membrana sin modificación. Aunque la permeancia de ambas membranas es prácticamente la misma en el rango de temperaturas entre 27 y 35 °C (incluso ligeramente mayor para la membrana modificada, lo que concuerda con las mediciones de ángulo de contacto), para temperaturas mayores a 35 °C la permeancia es claramente menor para la membrana modificada (aproximadamente 25% menor a 45 °C).



Figura 5. Variación de la permeancia de la membrana comercial Dow Filmtec (BW30) y la membrana modificada con quitosano (BW30-Q) al variar la temperatura.





Figura 6. Variación del rechazo intrínseco de la membrana comercial Dow Filmtec (BW30) y la membrana modificada con quitosano (BW30-Q) al variar la temperatura.

Por otra parte, la Figura 6 muestra la variación del rechazo intrínseco de cloruro de sodio al variar la temperatura para ambas membranas. Nuevamente se observan resultados distintos a los esperados, pues la tendencia de disminución del rechazo al aumentar la temperatura es más pronunciada para la membrana modificada (BW30-Q). Estos resultados son distintos a los reportados por Raval *et al.* (2015), y se atribuyeron al alto peso molecular del quitosano utilizado (alrededor de 300 kDa), el cual fue producido en los laboratorios de ITSON, comparado con el peso molecular del quitosano utilizado por dicho estudio, el cual fue de menos de 50 kDa.

Conclusiones

Los resultados preliminares indican que operar un sistema de OI a mayor temperatura resulta en mayor flux de permeado, lo que indica un potencial para sinergias con energía solar FV. Sin embargo, hay que tener en cuenta que no es conveniente operar membranas poliméricas a temperaturas demasiado altas (>45 °C) pues esto disminuye su selectividad y reduce su vida útil.

La membrana comercial modificada mediante quitosano no presentó propiedades deseables al aumentar la temperatura. La membrana comercial sin modificación tuvo un mejor desempeño, observándose tanto una mayor permeancia como un mayor rechazo de NaCl a temperaturas mayores a los 37 °C. Dicho desempeño por debajo del esperado para la membrana modificada se atribuye al alto peso molecular del quitosano utilizado (~300 kDa). No obstante, y en vista de resultados más alentadores reportados por otros investigadores (Raval *et al.*, 2015), futuros trabajos utilizarán quitosano de menor peso molecular.



Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo a este trabajo proporcionado por CONACyT (PDCPN 2015-1221 y Proyecto Cátedras 2338) y por la Dirección de Recursos Naturales del Instituto Tecnológico de Sonora.

Referencias

- AMTA, Membrane Desalination Power Usage Put in Perspective, American Membrane Technology Association (2009).
- Eltawil M.A., Zhengming Z. and Yuan L., A review of renewable energy technologies integrated with desalination systems, Renew. Sust. Energ. Rev. 13 (2009) 2245-2262.
- Fimbres Weihs G.A. and Wiley D.E., CFD analysis of tracer response technique under cake-enhanced osmotic pressure, Journal of Membrane Science 449 (2014) 38-49.
- Kedem O. and Katchalsky A., *Thermodynamic Analysis of the Permeability of Biological Membranes to Non-Electrolytes*, Biochimica et Biophysica Acta 27 (1958) 229.
- Merten U., Flow Relationships in Reverse Osmosis, Ind. Eng. Chem. Fundam. 2 (1963) 229-232.
- Raval H.D. and Maiti S., Ultra-low energy reverse osmosis with thermal energy recovery from photovoltaic panel cooling and TFC RO membrane modification, Desalin. Water Treat. (2014) 1-10.
- Raval H.D., Rana P.S. and Maiti S., A novel high-flux, thin-film composite reverse osmosis membrane modified by chitosan for advanced water treatment, RSC Advances 5 (2015) 6687-6694.
- Sánchez-Duarte R.G., Martínez-Macias M.R., Correa-Murrieta M.A., Saldívar-Cabrales J., Sánchez-Machado D.I. and López-Cervantes J., *Síntesis de hidrogeles de quitosano a partir de cáscara de camarón para ensayos de adsorción de cobre*, Rev. Int. Contam. Ambie. 33 (2017) 93-98.



Membranas intercambiadoras de aniones basadas en nanofibras compositas de poliepiclorhidrina y poliacrilonitrilo para su uso en electrodiálisis inversa

P. Haros Saucedo¹, J.A. Bañuelos Díaz², J.S. Jaime Ferrer^{2,*}

 ¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, Av. Veterinaria s/n. Circuito Universitario Col. Valle del Sur, Durango, Dgo. C.P. 34120, México.
 ² Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Omega No. 201, Col Industrial Delta, León, Gto. C.P. 37545, México.
 * Autor de correspondencia: jjaime@ciatec.mx

Palabras clave: Electrohilado; nanofibras; MIA; PECH; DABCO; PAN

Introducción

La electrodiálisis inversa (EDI) es una tecnología limpia, sostenible y, por lo tanto, prometedora y potencialmente atractiva, para la generación de energía a partir de la mezcla de soluciones con diferente salinidad. Utiliza la energía liberada al mezclar estas soluciones (por ejemplo, agua de rio y agua de mar) para generar energía.

En EDI, una solución de sal concentrada y una solución de sal menos concentrada se ponen en contacto a través de membranas selectivas de iones (membranas intercambio aniónico, MIA y membranas de intercambio catiónico, MIC) que se colocan de manera alternada en una pila. Las MIAs permiten que sólo los aniones pasen hacia un ánodo, y las membranas de intercambio de cationes permiten que son los cationes hacen hacía un cátodo. En los electrodos se usa un par redox para proporcionar la transferencia de electrones a través de un circuito externo, creando así una diferencia de potencial, lo que a su vez genera electricidad.

Las membranas de intercambio iónico son elementos clave en la EDI, especialmente el estudio de membranas de intercambio de aniones es crucial ya que la fabricación es compleja y se han realizado investigaciones limitadas específicamente para ellas.

En el presente trabajo se investiga el diseño y desarrollo de membranas de intercambio aniónico mediante el electrohilado de nanofibras poliméricas, con el fin de evaluar la viabilidad de este método para la síntesis de membranas aplicables a EDI, comparando sus propiedades físicas y electroquímicas con las de una membrana obtenida a partir de evaporación de solventes. Las membranas se realizarán a partir de un polímero inerte (poliacrilonitrilo) que servirá como soporte y un polímero activo (poliepiclorhidrina) que será funcionalizado y reticulado con la ayuda de una amina terciaria (trietielndiamina, DABCO) lo que le otorgará las propiedades selectivas. La relación que se manejará entre los polímeros será 22% de DABCO, 26% de PECH y 52% de PAN. Las soluciones poliméricas



serán electrohiladas siguiendo dos metodologías, por capas, creando una base del polímero inerte seguida de una capa del polímero activo funcionalizado; y por la mezcla de ambos polímeros.

El electrohilado nos ofrecerá la posibilidad de generar nanofibras que en conjunto formarán una red no tejida de las mismas llegando a ofrecer mayor área de interacción entre la superficie de la membrana y las soluciones.

Materiales y Métodos

Para la preparación de las membranas, se utilizó un polímero activo, Poliepiclorhidrina (PECH, Sigma-Aldrich), Poliacrilonitrato (PAN, Sigma-Aldrich) como polímero inerte, Dimetilsulfóxido (DASO, al 99%, Sigma-Aldrich) como solvente y como agente aminante Trietilendiamina (1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano, DABCO, 98%, Sigma-Aldrich).

El polímero inerte sirve como base de la membrana ya que representa el 60% de la misma. El polímero activo es funcionalizado y reticulado por la amina terciaria, para lo cual es necesario un tratamiento térmico que genera una sustitución nucleofílica; tomando en cuenta que a una temperatura menor a 95 °C, el aminante solamente reacciona con un grupo Nitrilo de la molécula de PECH, es necesaria una temperatura mayor a 95°C para asegurar el reticulado completo como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Mecanismo de reacción entre PECH y DABCO.



Para la elaboración de las membranas se siguieron dos métodos: evaporación de solventes basando en el método reportado por Güler *et al.* (2012), (el cual sirvió como referencia) y electrohilado de nanofibras, mismo que se hizo en capas y en mezcla de polímeros.

Preparación de membranas por el método de evaporación de solventes

Se pesaron 20 gramos de PECH en una balanza analítica RADWAG AS 220/C/2 y se disolvieron en 80 gramos del solvente en un vaso de precipitados, de igual manera se preparó una solución de 12 gramos de PAN en 88 gramos del solvente y finalmente para el medio aminante se disolvió 12.25 gramos de DABCO en 88 gramos del solvente.

Las tres soluciones se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente durante algunas horas hasta completar la disolución.

Se preparó una mezcla de PECH y PAN en proporción 0.333, además se añadió la trietilendiamina en una relación 0.455 con respecto al PECH; se colocaron en un matraz de tres bocas en agitación constante a una temperatura de 80°C por 30 minutos, utilizando columna de reflujo.

Cuando la solución se ha enfriado, mediante la ayuda de un aplicador automático de película Byko-Drive y un aplicador en forma de "u", se colocaron 30 ml de la solución preparada para obtener una capa polimérica con dimensión de 15 cm \times 20 cm y un espesor de aproximadamente 254 µm, sobre una placa de vidrio, misma que se resguardó en una refractario herméticamente sellada para evitar la evaporación del solvente. Después el refractario se situó a 110 °C durante 2 horas en el horno de convección Heratherm OMS100 de Thermoscientific. Posteriormente, se quitó el sello y se dejó evaporar el solvente por 2 horas a 130 °C dentro de una campaña de extracción de gases.

Después de enfriamiento, se sumergió la placa de vidrio en una solución de NaCl 0.5 M por algunos minutos para poder despegar la película adherida, misma que se almacenó en una solución de NaCl 0.5 M.

Preparación de las membranas por el método de electrohilado

Multicapa de polímeros

Se preparó una solución de PECH 20% en DMSO, de igual manera se preparó una solución de PAN al 12% en el mismo solvente. Se mantuvieron en agitación a temperatura ambiente durante algunas horas hasta completar la disolución. Se colocó la solución del polímero activo en un matraz de tres bocas, mismo al que se le añadió DABCO en relación 0.455 con el PECH. Se mantuvieron bajo agitación constante a una temperatura 100°C por 4 horas utilizando columna de reflujo.



Se introdujo la primer solución polimérica (inerte, PAN) en la jeringa para electrohilado, se trabajó con el dispositivo de electrohilado NanoSpinner Ne100 (Inovenso) utilizando un colector tipo tambor.

Posteriormente y sin remover el hilado del colector, se cargó la jeringa con el segundo polímero (activo, PECH) y se trabajó en las mismas condiciones del electrohilado del polímero inerte. Las condiciones de síntesis de membranas son presentadas en la Tabla 1.

				_	-	
	Tiempo (h)	Flujo (ml/h)	Voltaje (kV)	Distancia aguja-	Velocidad
	(PAIN) / (PI	ссп)			collector (cill)	collector (rpm)
CL15	13	7	0.50	20	15	100
CL20	13	7	0.50	20	20	100
CH15	13	7	0.50	30	15	100
CH20	13	7	0.50	30	20	100

Mezcla de polímeros

Se mezclaron las soluciones PECH y PAN en relación 0.333 y se añadió DABCO en proporción 0.455 con PECH en un matraz a 100 °C durante 4 horas.

Se introdujo la mezcla a la jeringa y se realizó el electrohilado utilizando un colector tipo tambor. Luego de 20 horas de hilado, se retiraron las películas del colector. Estas se separan del aluminio y se almacenan en una solución de NaCl 0.5 M.

Se presentan las condiciones de síntesis de membranas por electrohilado en la Tabla 2.

			1	1	
	Tiempo (h)	Flujo (ml/h)	Voltaje (kV)	Distancia aguja- colector (cm)	Velocidad colector (rpm)
ML15	20	0.50	20	15	100
ML20	20	0.50	20	20	100
MH15	20	0.50	30	15	100
MH20	20	0.50	30	20	100

Tabla 2. Condiciones de hilado por mezcla de polímeros

Resultados y Discusiones

Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía se realizó para observar los cambios en la composición de los polímeros. La Figura 2 muestra el polímero PECH sin funcionalizar.



Luego del tratamiento térmico de los polímeros se realizó nuevamente el análisis para garantizar que se llevó a cabo la funcionalización y reticulación del polímero activo, se realizó un espectro infrarrojo (Figura 3) en donde se demuestra la presencia de los grupos funcionales características de cada polímero, enlace $C\equiv N$ a la longitud de onda 2,240 cm⁻¹ para PECH, enlace OH a 3,400 cm⁻¹, así como de la reticulación de la Poliepiclorhidrina facilitada por el agente aminante DABCO representada por el enlace –CH2–N+ a la longitud de onda de 1,300 a 1,400 cm⁻¹.



Figura 2. FTIR de PECH.



Figura 3. FTIR de mezcla de polímeros funcionalizado.



Morfología

Para conseguir información relevante sobre la morfología de las fibras, se realizó la microscopía electrónica de barrido haciendo tomas a 2,000 aumentos (Tabla 3).

		Hilado por mez	cla de polimeros	
				MH 30
Harris ESO	Image: state	Membrana ML20	real and the second sec	Membrana MH20
NA 1		Hilado I	oor capas	
Membrana referencia (evaporación de solventes)				
	Membrana CL15	Membrana CL20	Verbrana CH15	Membrana CH20

Tabla 3. Morfología de las membranas producidas por electrohilado.

De manera general, las membranas hiladas a alto voltaje presentan una cantidad importante de *beads*. También se puede observar que las membranas hiladas por mezcla de polímeros muestran una estructura desordenada de fibras. Al contrario, las membranas hiladas por capas muestras una estructura ordenada de las fibras.



Las membranas electrohiladas por capas muestran diámetros de fibras más importantes que las electrohildas por mezcla de polímeros.

Propiedades

Luego de la medición repetida (×5) del espesor de cada membrana se consiguieron los valores reportados en la Tabla 4. Claramente se puede observar el aumento en el espesor de las membranas realizadas mediante capas sobre las obtenidas por mezcla de polímeros.

	-		-	-	
	Espesor (mm)	Grado de Hinchamiento (%)	Ángulo de contacto (°)	Capacidad de intercambio iónico (meq/g)	Densidad de carga (meq/g)
Referencia	0.046	48.65	69.59	0.98	0.111
ML15	0.220	60.53	63.29	0.64	0.008
ML20	0.138	62.00	58.73	0.51	0.006
MH15	0.106	61.68	88.56	0.71	0.008
MH20	0.128	58.85	41.91	0.65	0.009
CL15	0.616	83.96	59.28	0.47	0.008
CL20	0.636	80.67	48.02	0.49	0.008
CH15	0.552	81.50	58.93	0.54	0.009
CH20	0.768	73.96	96.08	0.62	0.011

Tabla 4. Propiedades de las membranas producidas por electrohilado.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 4, se describe la siguiente secuencia en el sentido creciente de la hidrofobicidad de las membranas:

MH20>CL20>ML20>CH15>CL15>ML15>Ref>MH15>CH20

La secuencia anterior responde al hecho de que el ángulo de contacto aumenta en correspondencia con el carácter hidrófobo de la superficie.

Para la capacidad de intercambio iónico y la densidad de carga se obtuvieron valores bastante alejados de la membrana de referencia. Esto puede ser debido a la no utilización de la etapa de recocido como en la metodología de evaporación de solvente.

Conclusiones

Los polímeros utilizados a lo largo de este trabajo de investigación han sido Poliacrilonitrilo y Poliepiclorhidrina, utilizando DABCO como reticulante y disueltos todos en Dimetilsulfóxido y procesadas por evaporación de solventes y electrohilado.



En primer lugar, se garantizó que con el proceso térmico que se aplicó a las soluciones, se consiguió una funcionalización-reticulación adecuada para el polímero activo. Posteriormente se optimizaron las condiciones de procesamiento mediante electrohilado, observando que las condiciones de hilado fueron posibles entre 18 y 30 kV.

Después, mediante el análisis morfológico y electroquímico se pudo caracterizar las membranas obtenidas y con ello evaluar sus propiedades según las variables de fabricación.

Las membranas electrohiladas por capas resultaron ser más espesas que las electrohildas por mezcla de polímeros. De igual manera, existe una diferencia entre estos grupos en los resultados para absorción de agua, lo que influye en el bajo rendimiento de la Densidad de Carga.

Se puede concluir que el electrohilado por capas resulta en una membrana más espesa y absorbente, con fibras de mayor diámetro.

Las membranas obtenidas a un voltaje de 30 kV presentaron mayor presencia de defectos y beads por el elevado voltaje aunado a la viscosidad de la solución.

La membrana MH15 obtenida mediante mezcla de polímeros, a un voltaje de 20 kV y una distancia aguja colector de 15 cm resulto tener el valor más alto de permselectividad de todas las electrohiladas, debido a la morfología y la formación de una red de fibras.

Tras la experimentación y análisis de este proyecto se propone el trabajar con diferentes concentraciones de soluciones poliméricas, ya que esto fue uno de los factores que influyeron en la morfología de las nanofibras. También el uso de otro polímero inerte más resistente y menos absorbente, pues fue esto lo que redujo considerablemente el grado de hinchamiento y por consiguiente la densidad de carga.

Referencias

Güler E., Zhang Y., Saakes M. and Nijmeijer K., *Tailor-made anion exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis*, ChemSusChem, 5 (2012) 2262-2270.



Validación de simulaciones CFD mediante experimentación con válvula oscilante en sistemas de ósmosis inversa

J.L. Robles Magdaleno¹, G.A. Fimbres Weihs^{2*}

¹ Instituto Tecnológico de Sonora. 5 de Febrero 818 Sur. Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México
 ² CONACYT–Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur. Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México
 * Autor de correspondencia: gustavo.fimbres@itson.edu.mx

Resumen

Los sistemas de ósmosis inversa (OI) han alcanzado una importancia significativa en los últimos años para el suministro del agua industrial y residencial. Sin embargo, muchas plantas desalinizadoras presentan problemáticas operativas a lo largo de todo el proceso, ya sea por ensuciamiento o debido a la polarización de la concentración. En estudios de simulación mediante dinámica de fluidos por computadora (CFD) se han observado mejoras en el transporte de masa al introducir perturbaciones (pulsaciones) en el flujo. Este trabajo presenta la validación de dichas simulaciones mediante pruebas experimentales en un sistema de ósmosis inversa a escala laboratorio.

Palabras clave: Ósmosis inversa; flujo pulsátil; simulación; simulación de dinámica de fluidos

Introducción

El agua es un recurso fundamental para la existencia del ser humano, tanto para su bienestar como para el desarrollo industrial, la agricultura y el saneamiento, entre muchas otras actividades. La dependencia de la sociedad por el agua de buena calidad implica que, si no se cuenta con ésta, habrá un impacto negativo sobre la salud y las actividades económicas. Entre las tecnologías más económicamente viables para la purificación del agua se encuentra la separación de sales mediante membranas de ósmosis inversa (IO) (Medina San Juan, 2000). Para México, el agua es un recurso crítico, especialmente en los lugares áridos como el norte del país (Watkins, 2006). A pesar de ser la tecnología para desalinización con mayor presencia en el mercado a nivel mundial (IDA, 2017), la ósmosis inversa no está libre de problemas que causan decrementos en la producción de agua. Dichos problemas están principalmente ligados al ensuciamiento y a la polarización de la concentración en la superficie de las membranas (Drioli *et al.*, 2011, Fane *et al.*, 2015).

Se han investigado diferentes métodos para reducir la polarización de la concentración sobre las membranas, habiendo estudios que han demostrado cómo el flujo pulsátil influye en la transferencia de masa dentro de los módulos de ósmosis inversa (Li *et al.*, 1998), siendo uno de los efectos el propiciar la mejora del mezclado en la capa limite (Zamani *et al.*, 2015). Una de las técnicas prometedoras para



lograr dicha mejora es el flujo pulsátil (Gastelum-Reyes y Fimbres Weihs, 2016). El objetivo de este trabajo es validar experimentalmente los resultados numéricos obtenidos mediante dinámica de fluidos por computadora (CFD), para así verificar que es posible obtener mejoras en trasferencia de masa y permeado a escala laboratorio.

Este trabajo presenta resultados experimentales de la operación de módulos de desalinización de agua por ósmosis inversa, con una alimentación perturbada mediante flujo pulsátil. Dicha perturbación causa un aumento en la transferencia de masa y, por ende, un aumento de productividad.

Materiales y Métodos

Se introdujeron perturbaciones de presión a un sistema de flujo cruzado mediante una válvula oscilante, a diferentes frecuencias (desde 5 Hz hasta 30 Hz). Se utilizó agua salobre, con una concentración de 10,000 ppm de cloruro de sodio (NaCl) y una membrana comercial de ósmosis inversa (Dow Filmtec BW30) en un módulo de flujo cruzado (Sterlitech CF042). Se llevaron a cabo pruebas a distintas frecuencias de oscilación de la válvula, con el objetivo de observar el efecto de la frecuencia sobre el flux de permeado. Se controló la temperatura del agua de alimentación mediante un intercambiador de calor y un sistema de enfriamiento (PolyScience Benchtop Chiller LS5), manteniéndose a valores entre los 26 °C y 30 °C. La presión se varió entre 4 y 6 MPa. En la Figura 7 se muestra el diagrama de flujo e instrumentación del sistema de flujo cruzado escala laboratorio utilizado en este trabajo.



Figura 7. Diagrama de flujo cruzado.



Mediante el software LabVIEW (Figura 8) y un sistema de adquisición de datos (NI cDAQ-9174), se tomaron datos de presión, flujo volumétrico, conductividad y temperatura de todos los flujos utilizando sensores electrónicos. El permeado se contabilizó mediante una balanza electrónica semianalítica (OHaus Adventurer Pro AV4101C) que se muestra en la Figura 9.



Figura 8. Interfaz gráfica LabVIEW.



Figura 9. Balanza para contabilizar el permeado.



Para la generación de perturbaciones se diseñó y construyó una válvula oscilante que permite introducir un flujo pulsátil al sistema. El mecanismo de la válvula funciona abriendo y cerrando un canal de manera periódica, cuya periodicidad se controla mediante la velocidad de rotación de un motor. Esto permite hacer pruebas a diferentes frecuencias de oscilación. La válvula (Figura 10) fue colocada justo después del rechazo de los módulos de ósmosis inversa.



Figura 10. Válvula Oscilante.



Resultados y Discusiones

Figura 11. Cambio de flux de permeado como efecto de la frecuencia de perturbación.



Los resultados experimentales para un número de Reynolds promedio de 614 se presentan en la Figura 11, en donde se comparan con resultados de simulaciones en CFD para flujo oscilatorio debido a cambios de presión (CFD) y debido a flujo electro-osmótico (Liang *et al.*, 2014). Estos resultados muestran el efecto de la frecuencia de perturbación sobre el flux de permeado, donde es posible apreciar que al aumentar la frecuencia de perturbación se incrementa el flux, con un aumento de hasta 17% en el flujo de permeado a una frecuencia de 30 Hz. Esto es consistente con resultados numéricos de CFD, tanto para perturbaciones ocasionadas por cambios de presión como para oscilaciones ocasionadas por flujo electro-osmótico, ya que ambos presentan un aumento máximo de flux de poco menos del 20%, a una frecuencia de oscilación de entre 20 y 50 Hz. Las discrepancias o diferencias se pueden atribuir a efectos 3D que no son considerados en los modelos de CFD. Cabe mencionar que la válvula oscilante utilizada no permite elevar la frecuencia de perturbación por encima de los 30 Hz, por lo que no fue posible obtener resultados a mayores frecuencias.



Figura 12. Cambio en polarización de la concentración como efecto de la frecuencia de perturbación.

En la Figura 12 se muestra la variación de la polarización de la concentración al cambiar la frecuencia de perturbación. Se aprecia que el valor que maximizó el flux de permeado también lleva a una minimización de la polarización, es decir, el aumento en flux se debe a una mejora de transferencia de masa debido a un mejor mezclado. Esto también concuerda con estudios de CFD (Liang et al., 2014, Gastelum-Reyes y Fimbres Weihs, 2016, Fimbres-Weihs y Álvarez-Sánchez, 2017), los cuales concluyen que el aumento en flux de permeado se debe a una mejora del mezclado dentro del canal de membranas, lo que conlleva a una mejora en la transferencia de masa y una reducción de la polarización de la concentración.



Conclusiones

Este trabajo presenta la validación experimental de simulaciones de sistemas de ósmosis inversa bajo flujo pulsátil. Los resultados muestran un aumento promedio de 5% y hasta un 17% en la productividad del sistema de membranas, dentro de un rango de frecuencias de oscilación entre 15 y 30 Hz, lo cual concuerda con las predicciones obtenidas por CFD. Con esta validación se abren las puertas a nuevas investigaciones sobre la mejora de transferencia de masa mediante flujo pulsátil y nos da la confianza sobre las simulaciones en CFD.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo a este trabajo proporcionado por CONACyT (PDCPN 2015-1221 y Proyecto Cátedras 2338) y por la por el fondo PROFAPI (Proyecto 2018-0029) del Instituto Tecnológico de Sonora.

Referencias

- Drioli E., Criscuoli A. and Macedonio F., *Membrane-Based Desalination: an Integrated Approach (MEDINA)*, IWA Publishing, London, UK (2011).
- Fane A.G., Wang R. and Hu M.X., *Synthetic membranes for water purification: status and future*, Angew. Chem. Int. Edit. 54 (2015) 3368-3386.
- Fimbres-Weihs G.A. and Álvarez-Sánchez J., Synergies Between Pulsatile Flow and Spacer Filaments in Reverse Osmosis Modules, in <u>Membranes. Materials</u>, Simulations, and <u>Applications</u>, A. Maciel-Cerda, Springer, Switzerland (2017).
- Gastelum-Reyes M. and Fimbres Weihs G.A., *CFD Study of optimal frequency pulsatile flow for mass transfer enhancement in spacer-filled* RO *membrane channels*, Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas 3 (2016) 19-27.
- IDA. (2017). "International Desalination Association." 2017, from http://idadesal.org/.
- Li H., Fane A., Coster H. and Vigneswaran S., Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration, J. Membr. Sci. 149 (1998) 83-97.
- Liang Y.Y., Chapman M.B., Fimbres Weihs G.A. and Wiley D.E., *CFD modelling of electro-osmotic permeate flux enhancement on the feed side of a membrane module*, J. Membr. Sci. 470 (2014) 378-388.
- Medina San Juan J.A., Desalación de aguas salobres y de mar: Osmosis Inversa, Mundi-Prensa, España (2000).
- Watkins K., Human Development Report 2006-Beyond scarcity: Power, poverty and the global water crisis, in UNDP Human Development Reports, (2006).
- Zamani F., Chew J.W., Akhondi E., Krantz W.B. and Fane A.G., Unsteady-state shear strategies to enhance mass-transfer for the implementation of ultrapermeable membranes in reverse osmosis: a review, Desalination 356 (2015) 328-348.



Aplicación de velocimetría de imagen de partículas (PIV) para la validación de simulaciones por CFD en canales de membranas.

M.F. Suzuki Valenzuela¹, J.L. Robles Magdaleno¹, G.A. Fimbres Weihs^{2,*}

¹ Instituto Tecnológico de Sonora. 5 de Febrero 818 Sur. Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México
 ² CONACYT–Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur. Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México
 * Autor de correspondencia: gustavo.fimbres@itson.edu.mx

Resumen

La dinámica de fluidos por computadora (CFD) es una técnica actualmente utilizada que permite recrear el comportamiento de fluidos en distintas condiciones. Sin embargo, su utilización está limitada por el poder de cómputo disponible, la complejidad geométrica del modelo, la discretización adecuada de la región del fluido, la implementación correcta de modelos de comportamiento, sus parámetros y de su solución para su convergencia. Es por esto que para su validación idealmente se recurre a la comparación con métodos experimentales. En este trabajo se comparan resultados de CFD con la metodología experimental de velocimetría de imágenes de partículas (PIV) en modelos con semejanza cinemática a canales estrechos de membranas, los cuales presentan proporciones geométricas complejas, lo que complica su de simulación. Los resultados muestran una similitud aceptable, con una diferencia del 5.49% en los errores de la media cuadrática de los resultados. Esto significa que es posible el uso de equipos PIV para la validación de CFD, en condiciones geométricas reducidas donde regularmente se emplean equipos µPIV, haciendo uso de un escalamiento basado en semejanza cinemática.

Palabras clave: CFD; PIV; semejanza cinemática; transferencia de masa

Introducción

Actualmente en el campo de la tecnología de membranas existe mucho interés por comprender los fenómenos que mejoran la transferencia de masa, así como optimizar la geometría de las mallas espaciadoras en módulos de membranas enrolladas. Para lograr estos objetivos, una de las técnicas de análisis comúnmente utilizada es la simulación de dinámica de fluidos por computadora (CFD), herramienta empleada ampliamente en la última década por su robustez, eficiencia y fiabilidad de sus resultados (Fimbres-Weihs y Wiley, 2010). Sin embargo, a pesar del empleo de técnicas CFD en el estudio de sistemas de membranas en las últimas décadas, aún existen brechas en la comprensión de los fenómenos dependientes del tiempo en dichos sistemas. Esto se debe, entre otras cosas, a las escalas geométricas reducidas que dificultan la simulación numérica de canales de membranas.



Una de las principales problemáticas que se presentan en los módulos de membranas utilizados en procesos de separación es el fenómeno llamado "polarización de la concentración", el cual implica la aparición de una capa de alta concentración cerca de la superficie de la membrana. La existencia de dicha capa conlleva un aumento de la presión osmótica sobre la superficie de la membrana, lo cual reduce el flujo de permeado a través de la membrana y acelera el proceso de ensuciamiento. La polarización de la concentración se debe al transporte convectivo del soluto y su rechazo en la superficie de la membrana, siendo este más rápido que el transporte difusivo en dirección contraria. Por otro lado, se sabe que los espaciadores promueven las inestabilidades de flujo, las cuales mejoran el mezclado reduciendo la polarización de la concentración y disminuyendo la presión osmótica, con lo que el flujo de permeado aumenta (Fimbres-Weihs *et al.*, 2006).

Para estudios de CFD que relacionan la transferencia de masa, la presión osmótica y la concentración en el proceso de ósmosis inversa (OI), por lo general se requiere validar experimentalmente el modelo numérico (Fimbres Weihs y Wiley, 2014). Una técnica experimental utilizada en estudios de fluidos para visualizar la velocidad es la velocimetría de imagen de partículas (PIV, por sus siglas en inglés), así como la µPIV cuando las geometrías son reducidas. Estas técnicas láser que miden tres componentes de velocidad en un espacio, han sido utilizadas exitosamente para visualizar experimentalmente el comportamiento de fluidos en presencia de obstáculos. La PIV se basa en la medición del movimiento de partículas inmersas en el fluido con respecto a una cortina láser fija, por medio de la captura de imágenes temporalmente espaciadas con una cámara situada frente a la cortina láser. Mediante algoritmos numéricos se identifican las partículas en las imágenes, para posteriormente determinar su cambio de posición con respecto a las imágenes previas, logrando medir sus posiciones, trayectorias y, con los datos de tiempo entre las imágenes, su velocidad (Gao *et al.*, 2013).

Las investigaciones en membranas utilizando PIV son una vertiente experimental favorecida en la literatura reciente, habiéndose reportado múltiples investigaciones que utilizan PIV en membranas (Santiago *et al.*, 1998, Cummings *et al.*, 1999, Canpolat *et al.*, 2013, Liu *et al.*, 2015). Aunado a esto, las investigaciones que combinan la gran cantidad de información que brindan los estudios CFD, con la confiabilidad, respaldo y versatilidad de los métodos experimentales como PIV son una opción a destacar (Aubin *et al.*, 2004, Liu *et al.*, 2009, Sedarsky *et al.*, 2010).

Este trabajo tiene como objetivo comparar los resultados de la metodología experimental PIV en modelos con semejanza cinemática a canales estrechos de membranas, con los obtenidos utilizando CFD. Cabe resaltar que debido a las dimensiones típicas de canales de membrana sería necesario utilizar equipos de µPIV, pero con la adecuación cinemática es posible llevar a cabo los experimentos con un equipo PIV.



Materiales y Métodos

Se realiza la experimentación y simulación paralelamente, para su posterior comparación y validación, contemplando las condiciones para su equivalencia, tal como se indica en la Figura 1.



Figura 1. Procedimiento metodológico.

Se inicia por la simulación, generando en CAD (Diseño Asistido por Computadora) un modelo virtual simplificado de un canal estrecho con una obstrucción, donde el obstáculo representa la sección transversal de un filamento de malla espaciadora. Posteriormente se realiza la discretización estructurada del dominio. Se optó por una discretización con 75,000 elementos y 155,130 nodos (ver Figura 2). Cabe resaltar que la misma malla es utilizada para cada simulación.



Figura 2. a) Modelo virtual acotado, en mm, b) Modelo discretizado, parte central.

El modelo de CFD resuelve las ecuaciones de Navier-Stokes para flujo de un fluido incompresible y de propiedades constantes en 2D, las cuales son:



Continuidad

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \tag{1}$$

X-Momentum

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho uv)}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y}$$
(2)

Y-Momentum

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u v)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v^2)}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y}$$
(3)

Donde *t* es tiempo, ρ es densidad, Re es el número de Reynolds, *u* el componente de velocidad en dirección *x*, *v* el componente de velocidad en dirección *y*, y τ el esfuerzo cortante.

Se emplean las condiciones fronteras requeridas. A la entrada se especifica una velocidad normal constante ($u = u_{in}$), la cual depende del número de Reynolds; la tabla 1 muestra las condiciones seleccionadas. En las paredes laterales se establecen condiciones de simetría ($\partial u/\partial z = \partial v/\partial z = 0$), simulando de esta manera flujo en 2D. La salida se especifica como apertura ($\partial u/\partial x = \partial v/\partial x = 0$, $p = p_{out}$), las demás paredes como estáticas sin deslizamiento (u = v = 0) y el fluido utilizado es agua a 20 °C. Las condiciones iniciales son de la solución de estado estacionario a las mismas condiciones frontera. Se utiliza el software ANSYS-CFX 16.2 para resolver las ecuaciones de continuidad y momentum en estado transitorio para la geometría.

La semejanza cinemática se realiza en la parte experimental para determinar las condiciones y geometría del modelo físico. Esto con el motivo de que las partículas en el modelo físico recorran distancias proporcionales al modelo en CFD, y en los mismos tiempos. En este caso, se optó por aumentar el tamaño del canal por un factor de cinco, manteniendo la semejanza cinemática. Dicho aumento se eligió de acuerdo a las capacidades de fabricación del canal, así como la resolución de la cámara. Se escalan las condiciones y leyes de semejanza para establecer la semejanza cinemática, partiendo de las ecuaciones de Navier-Stokes, donde los términos dimensionales son sustituidos y propuestos por equivalentes adimensionales representados con el signo *. De esta forma, el agrupamiento expone el término relevante en las condiciones para el sistema.

Las ecuaciones (2) y (3) se pueden representar en forma vectorial, con el tensor de esfuerzos remplazando por la ley de Newton, como se muestra a continuación:



$$\frac{\partial(\rho \bar{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{u} \bar{u}) = \nabla \cdot \left[\mu \left(\nabla \bar{u} + \nabla \bar{u}^T \right) \right] - \nabla p \tag{4}$$

Los términos adimensionales utilizados son:

$$\rho = \rho^* \rho_r , \ \vec{u} = \vec{u}^* u_r , \ t = t^* \frac{l_r}{u_r} , \ \nabla = \frac{\nabla^*}{l_r} , \ \mu = \mu^* \mu_r , \ p = p^* p_r = p^* \frac{\mu_r u_r}{l_r}$$
(5)

Quedando al sustituir:

$$\frac{\partial \left(\rho^* \vec{u}^*\right)}{\partial t^*} + \nabla^* \cdot \left(\rho^* \vec{u}^* \vec{u}^*\right) = \frac{1}{\operatorname{Re}} \left\{ \nabla^* \cdot \left[\mu^* \left(\nabla^* \vec{u}^* + \nabla^* \vec{u}^{*T}\right)\right] - \nabla^* p^* \right\}$$
(6)

Siendo por definición:

$$\operatorname{Re} = \frac{l_r \rho_r v_r}{\mu_r} \tag{7}$$

De la ecuación (6) se observa que el único parámetro geométrico relevante es el Número de Reynolds. Esto significa que el comportamiento del fluido, en variables adimensionales, será el mismo siempre que se tenga el mismo valor para el número de Reynolds, independientemente de las dimensiones físicas y propiedades del fluido en variables dimensionales. Esto es lo que se conoce como "semejanza cinemática". Para comparar resultados experimentales y/o numéricos, múltiples investigaciones en conductos rectangulares con una contracción/expansión súbita utilizan las variables mostradas en la Figura 3 para caracterizar los vórtices cercanos al obstáculo (Morales Contreras *et al.*, 2009, Morales Contreras *et al.*, 2010, Sedarsky *et al.*, 2010).



Figura 3. Nomenclatura para caracterizar vórtices en canales estrechos.





Figura 4. a) Conexión sistema PIV, b) PIV en operación.

Para asegurarse que las paredes laterales no afecten los resultados en la simulación CFD se utiliza la condición de simetría en dichas fronteras. Por otra parte, el modelo físico se fabricó de tal manera que la relación de aspecto b/b > 10, donde *b* es el ancho del canal y *b* la altura del obstáculo (Morales Contreras *et al.*, 2009, Morales Contreras *et al.*, 2010, Pearson *et al.*, 2013). Posteriormente se lleva a cabo el experimento de PIV utilizando una cámara de alta velocidad Phantom Miro M310 de 3260 fps (imágenes por segundo) a una resolución de 1280×800, un túnel de agua en el cual se colocó el canal estrecho, y un haz lineal laser clase 3b para establecer el marco donde serán visibles las partículas.

Se determinó un tamaño funcional de las partículas para el sistema, tomando en cuenta la velocidad de sedimentación de las partículas, está calculada mediante la ecuación (8):



$$v_s = \frac{\left(\rho_p - \rho_f\right)gd_p^2}{18\mu_f} \tag{8}$$

donde v_s la velocidad de sedimentación, ρ_p la densidad de la partícula, ρ_f la densidad del fluido, d_p el diámetro de la partícula, μ_f la viscosidad del fluido y g la aceleración por gravedad. De esta manera, se eligieron partículas de SiO₂ de entre 9 y 13 µm de diámetro. El diagrama del sistema PIV y una fotografía del sistema físico se muestran en la Figura 4.

Resultados y Discusiones



Figura 5. a) Campo vectorial experimental con Re=900, b) Líneas de flujo CFD con Re=900.

La velocidad de sedimentación de las partículas es de 4.48×10^{-6} m/s lo que equivale a entre el 4.30×10^{-3} y 0.716×10^{-3} % de las velocidades del fluido a Re de 200 y 1,200 respectivamente. La velocidad de sedimentación en comparación es mucho menor y por tanto despreciable, los datos son mostrados en la Tabla 1.



Número de Reynolds	Viscosidad Cinemática (m²/s)	Velocidad CFD (m/s)	Velocidad PIV (m/s)	Velocidad de sedimentación (m/s)
1,200	1×10^{-6}	0.625	0.1250	4.48×10^{-6}
900	1×10^{-6}	0.468	0.0938	4.48×10^{-6}
550	1×10^{-6}	0.286	0.0573	4.48×10^{-6}
200	1×10^{-6}	0.104	0.0208	4.48×10^{-6}

 Tabla 1. Velocidades a la entrada del conducto en CFD y PIV.

Los resultados de campos de velocidad obtenidos a partir del uso de PIV y CFD a Re = 900 se muestran en la Figura 5. Para facilitar la colocación del láser en el aparato experimental, se optó por colocar el canal estrecho de forma invertida, razón por la cual la Figura 5a se encuentra invertida.

Las líneas de flujo y campos vectoriales mostrados en la Figura 5 permiten visualizar el comportamiento del fluido en las condiciones propuestas. Los valores obtenidos para la caracterización de los vórtices tras el obstáculo se presentan en la Tabla 2.

Variable		Re=1,200	Re=900	Re=550	Re=200	Media cuadrática
	CFD	0.862	0.806	0.713	0.523	
X ⁹	PIV	0.901	0.866	0.761	0.492	
	% error	4.524	7.455	6.732	-5.927	6.252
	CFD	0.285	0.312	0.288	0.277	
y	PIV	0.267	0.336	0.277	0.288	
-	% error	-6.316	7.692	-3.819	3.971	5.688
	CFD	2.648	2.350	2.235	1.683	
а	PIV	2.719	2.226	2.423	1.805	
	% error	2.681	-5.277	8.412	7.249	6.292
	CFD	0.533	0.500	0.500	0.500	
ľ	PIV	0.500	0.500	0.500	0.500	
	% error	-6.191	0.000	0.000	0.000	3.096
Media c % e	uadrática error	5.145	5.967	5.715	5.086	5.491

Tabla 2. Velocidades inicio conducto

Los resultados de la metodología PIV tuvieron un error entre 5.93% por debajo y 8.41% por encima de los valores obtenidos por CFD en los peores casos. Las medias cuadráticas del error para x^2 , y^2 , a y



r fueron de 6.25%, 5.69% 6.29% y 3.1% respectivamente, mientras que la media cuadrática del error para todos los casos fue de 5.49%.

Conclusiones

Las simulaciones frecuentemente no incluyen todas las consideraciones que en la realidad se presentan, ya sea para simplificarlas y reducir su tiempo de cómputo, o por no haber sido consideradas. Es por esto que es preferible realizar una validación experimental del modelo numérico para aumentar la confiabilidad de los resultados de las simulaciones. Utilizar en conjunto técnicas experimentales y de simulación permite reducir los tiempos y costos de investigación.

Los resultados obtenidos demuestran que es posible la utilización de equipos PIV para geometrías de distintas dimensiones a las simuladas. Esto mediante el uso de relaciones de semejanza cinemática, obteniendo valores de tolerancia inferiores al 10% de variación para el caso simulado en este trabajo. Dicho resultado potencia los equipos PIV para condiciones donde regularmente se utilizan equipos de mayor precisión, como µPIV.

Cabe mencionar que las pocas variaciones de la característica geométrica r pueden atribuirse a dos factores. El primero es la dificultad de la determinación del borde del vórtice en zona de medición, debido a que se entrecruzan el borde del vórtice con las líneas de flujo de la corriente principal. Como segunda causa se encuentra la menor cantidad de datos experimentales en comparación de la simulación, ya que la distancia de espaciamiento entre datos experimentales es de aproximadamente 0.398 mm. Dada la incertidumbre sobre la medición de la característica geométrica r, si solo se consideran las características x^2 , y^2 y a, la media cuadrática del error total sería de 6.08%.

Utilizar semejanzas cinemáticas para la realización de prototipos proporciona resultados suficientemente similares para ser considerados. En particular, es posible llevar a cabo mediciones con equipos PIV en canales angostos análogos a los que se encuentran en módulos de membrana, utilizando fluidos con mayor viscosidad y/o dimensiones mayores, para visualizar los fenómenos de transferencia de momentum y masa que ocurren en sistemas de membranas. Esta técnica, en conjunto con CFD, permite elucidar las relaciones complicadas que existen entre los fenómenos de mezclado, transferencia de masa y polarización de la concentración.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo a este trabajo proporcionado por CONACyT (PDCPN 2015-1221 y Proyecto Cátedras 2338) y por la por el fondo PROFAPI (Proyecto 2018-0029) del Instituto Tecnológico de Sonora. Asimismo, se agradece a los compañeros en la Universidad autónoma de Chihuahua, DC. Cornelio Álvarez Herrera, Ing. Carlos E. Sánchez Ramírez, Mtro. José Elías Villa



Herrera y Mtro. Eloy N. Márquez González. Estancia académica para la publicación financiada con recursos del PFCE 2017.

Nomenclatura

Símbolos

a	Longitud horizontal de vórtice (m)
d	Diámetro (m)
g	Gravedad (m/s^2)
H	Altura canal (m)
h	Altura obstáculo (m)
9	Flujo volumétrico (m ³ /s)
r	Longitud vertical de vórtice (m)
l	Diámetro (m)
Re	Número de Reynolds
t	Tiempo (s)
(<i>u</i> , <i>v</i> , <i>w</i>)	Componentes de velocidad (m/s)
(x, y, z)	Coordenadas (m)
x'	Longitud horizontal centro de vórtice (m)
y'	Longitud vertical centro de vórtice (m)

Caracteres Griegos

ρ	Densidad (kg/m ³)
τ	Esfuerzo cortante (Pa)

Subíndices y superíndices

•	-
f	Fluido
Þ	Partícula
s	Sedimentación
r	Referencia
*	Variable adimensional

Referencias

Aubin J., Le Sauze N., Bertrand J., Fletcher D.F. and Xuereb C., *PIV measurements of flow in an aerated tank stirred by a down- and an up-pumping axial flow impeller*, Exp. Therm. Fluid Sci. 28 (2004) 447-456.

- Canpolat C., Qian S. and Beskok A., *Micro-PIV measurements of induced-charge electro-osmosis around a metal rod*, Microfluid. Nanofluid. 14 (2013) 153-162.
- Cummings E.B., Griffiths S.K. and Nilson R.H., *Irrotationality of uniform electro-osmosis*, Symposium on Micromachining and Microfabrication (1999), SPIE.
- Fimbres-Weihs G.A. and Wiley D.E., Review of 3D CFD modeling of flow and mass transfer in narrow spacefilled channels in membrane modules, Chem. Eng. Process.: Process Intens. 49 (2010) 759-781.



- Fimbres-Weihs G.A., Wiley D.E. and Fletcher D.F., Unsteady Flows with Mass Transfer in Narrow Zigzag Spacer-Filled Channels: A Numerical Study, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 6594-6603.
- Fimbres Weihs G.A. and Wiley D.E., CFD analysis of tracer response technique under cake-enhanced osmotic pressure, J. Membr. Sci. 449 (2014) 38-49.
- Gao Q., Wang H. and Shen G., Review on development of volumetric particle image velocimetry, Chinese Sci. Bull. 58 (2013) 4541-4556.
- Liu P., Zhang H., Feng Y., Shen C. and Yang F., *Influence of spacer on rejection of trace antibiotics in wastewater during forward osmosis process*, Desalination 371 (2015) 134-143.
- Liu W., Jordan E., Kippax V., Kang C.W., Lou J., Zhang Q. and Liu N., Using Computational Fluid Dynamics (CFD) and Particle Image Velocimetry (PIV) to characterize air and water two phase plug flow membrane clean system, Proceedings of the Water Environment Federation 2009 (2009) 2798-2811.
- Morales Contreras O.A., Barbosa Saldaña J.G., Jiménez Bernal J.A. and Gutiérrez Torres C.d.C., *Flujo laminar en conducto rectangular con contracción súbita*, Memorias del XV congreso internacional anual de la SOMIM (2009), Cd. Obregon, Mexico.
- Morales Contreras O.A., Barbosa Saldaña J.G., Jiménez Bernal J.A., Gutiérrez Torres C.d.C., Moreno Pacheco L.A. and Quinto Diez P., *Estudio Numérico-Experimental de Zona de Separación en Conducto Rectangular con Escalón*, Memorias del XVI congreso internacional anual de la SOMIM (2010), Monterrey, Mexico.
- Pearson D.S., Goulart P.J. and Ganapathisubramani B., Investigation of turbulent separation in a forwardfacing step flow, J. Phys. Conf. Ser. 318 (2013) 022031.
- Santiago J.G., Wereley S.T., Meinhart C.D., Beebe D.J. and Adrian R.J., *A particle image velocimetry system* for microfluidics, Exp. Fluids 25 (1998) 316-319.
- Sedarsky D., Paciaroni M., Berrocal E., Petterson P., Zelina J., Gord J. and Linne M., Model validation image data for breakup of a liquid jet in crossflow: part I, Exp. Fluids 49 (2010) 391-408.



Síntesis y propiedades de permeación de gases en membranas a base de nanocompuestos de polinorbornen dicarboximidas cloradas.

D. Zárate^{1,*}, J.A. Cruz-Morales², A. Martínez², M.A. Tlenkopatchev², S. Gutiérrez¹

¹ Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad Nº 3000,

C.U., Ciudad de México C.P. 04510, México

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360,

C.U., Coyoacán, Ciudad de México C.P. 04510, México

* Autor de correspondencia: danfacquim@gmail.com

Palabras clave: montmorillonita; metátesis; nanocompuestos polméricos; separación de gases

Introducción

En las últimas décadas, se han realizado grandes avances en el desarrollo de la tecnología de membranas, con el fin de obtener materiales con propiedades adecuadas para su implementación en la separación de gases. En este campo, las membranas poliméricas presentan un panorama promisorio debido a su versatilidad de modificación, que les permite la variación de diversas propiedades físicas y químicas (Cruz-Morales 2015). En este contexto, la síntesis de materiales compuestos ha crecido en los últimos años, debido a las mejoras de las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera; con la adición de pequeñas cantidades de carga mineral a la matriz polimérica. Dentro de los precursores de nanocompuestos destacan las arcillas como la montmorillonita, por ser disponibles comercialmente, y principalmente, por su estructura laminar que permite su fácil dispersión en la matriz polimérica (Pavlidou 2008). El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades de permeabilidad de los polímeros y nanocompuestos poliméricos clorados derivados de norborneno con montmorillonita modificada con octadecilamina, para la separación selectiva de gases tales como N₂, O₂, CO₂ y CH₄.

Materiales y Métodos

Síntesis de Monómeros

Se sintetizaron los monómeros *exo-endo*-N-4-clorofenilnorbornilen-5,6-dicarboximida (ClPhNDI) y *exo-endo*-N-3,5-diclorofenilnorbornilen-5,6-dicarboximida (DClPhNDI) de acuerdo con la metodología descrita por Cruz-Morales *et al.* (2016). La ruta sintética seguida se muestra en la Figura 1; esta consta como primer paso en la síntesis de norbornen dicarboximida, su posterior ataque por una amina clorada y por último una deshidratación en presencia de anhídrido acético y acetato de sodio.





Figura 1. Ruta de síntesis de los monómeros ClPhNDI y DClPhNDI.

Síntesis de Polímeros y Nanocompuestos Poliméricos

Los monómeros sintetizados ClPhNDI y DClPhNDI fueron polimerizados vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), bajo atmósfera inerte de N₂ y en presencia del catalizador de rutenio alquilideno [Ru(Cl₂)(=CHPh)(1,3-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinylidene)(PCy₃)] (Catalizador de Grubb's de 2^{a} generación) con la relación 1,000:1 monómero:catalizador, usando como disolvente dicloroetano anhídro.



Figura 2. Polimerización vía ROMP de los monómeros ClPhNDI y DClPhNDI.

Para la síntesis de nanocompuestos se empleó la misma metodología que para los polímeros, a diferencia de la adición de la montmorillonita modificada con octadecilamina (OMMT) en cantidades de 1 a 3% en peso, respecto al catalizador de rutenio, para su posterior adición al monómero. Las propiedades de permeabilidad se realizaron en una celda de permeación de doble cámara usando los gases N₂, O₂, CO₂ y CH₄, a una presión de 2 atm.



Caracterización

Los polímeros y nancompuestos poliméricos fueron caracterizados por Resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN-¹H) empleando una frecuencia de 300 MHz; microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL de alta resolución; Difracción de Rayos X método de polvos (DRX) entre 2 a 60° en la escala 20, utilizando radiación de cobre K_{α} =1.54 Å; cromatografía de permeación en gel (GPC) usando THF como eluyente y estándares de poliestireno monodisperso para la curva de calibración; Análisis Termomecánico (TMA) a una velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno; y Análisis Termogravimétrico con una cantidad de muestra de 2-10 mg a una velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno.

Resultados y Discusiones

Síntesis de polímeros y nanocompuestos poliméricos

Los monómeros ClPhNDI y DClPhNDI se polimerizaron vía ROMP para generar los polímeros P-ClPhNDI (I) y P-DClPhNDI (II) y los correspondientes nanocompuestos poliméricos (Ia, Ib, IIa y IIb). De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 1, los polímeros y los nanocompuestos poliméricos se obtuvieron con altos rendimientos (mayores al 90%) con excepción del polímero IIb debido a que la adición de 3% de montmorillonita impidió la difusión del monómero en el medio de reacción y por consiguiente su coordinación con el centro activo del catalizador, haciéndola similar a una catálisis heterogénea debido a la absorción del catalizador en la montmorillonita. Asimismo, se observaron polidispersidades bajas en todas las reacciones, menores a 1.3 (Tabla1), lo cual es característico de la reacción de metátesis ROMP, por ser considerada una polimerización viviente sin reacciones de transferencia de cadena. Los pesos moleculares oscilaron entre M_n = 2.01 a 2.92 x 10⁵ los cuales son del mismo orden de magnitud (*10⁵) a los pesos teóricos esperados.

Polímero	Polímero	%OMMT	%Rendimiento	$M_n \times 10^5$	$M_n \times 10^5$	PDI
				(reoneo)	(Experimental)	
P-ClPhNDI	Ι	0	97	2.73	2.78	1.19
P-ClPhNDI01	Ia	1	95	2.73	2.60	1.20
P-ClPhNDI02	Ib	2	93	2.73	2.42	1.26
P-DClPhNDI	II	0	96	3.07	2.89	1.20
P-DClPhNDI01	IIa	1	95	3.07	2.42	1.25
P-DClPhNDI03	IIb	3	84	3.07	2.01	1.27

Tabla 1. Caracterización de los polímeros (I y II) y nanocompuestos poliméricos (Ia, Ib, IIa y IIb).

Los polímeros fueron caracterizados por diversas técnicas como se muestra en las siguientes secciones.



Resonancia magnética nuclear (RMN-¹H)



Figura 3. Espectro RMN-1H del polímero P-ClPhNDI (polímero I).



Figura 4. Espectro RMN-1H del polímero P-DClPhNDI (polímero II).

Difracción de Rayos X (DRX)

Se obtuvieron los difractogramas de los polímeros (I y II) y de los nanocompuestos poliméricos clorados (Ia y Ib) (Figura 5) y diclorados (IIa y IIb) (Figura 6). Los difractogramas no muestran las señales características de montmorillonita modificada en d=22.21, 4.51 y 2.67, en cambio presentan



un patrón amorfo. Con estos patrones obtenidos se puede decir que los nanocompuestos obtenidos son exfoliados, es decir, que al realizarse la reacción de polimerización la cadena crece dentro de las láminas de montmorillonita y hace que se separen unas de otras.



Figura 5. Difractogramas del polímero clorado (I) y de sus correspondientes nanocompuestos poliméricos (Ia y Ib).



Figura 6. Difractogramas del polímero diclorado (II) y de sus nanocompuestos poliméricos (IIa y IIb).



Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Como se muestra en la Figura 7, al incorporar la arcilla en la matriz polimérica, se promueve un cambio en la morfología, en la cual se puede dilucidar una fase continúa asociada a la matriz polimérica, y una fase dispersa ligada al contenido de arcilla. Como se puede observar, las micrografías de los nanocompuestos poliméricos **Ia** y **Ib** muestran dispersiones uniformes lo que hace que el material presente grandes mejoras en propiedades termomecánicas, las cuales se comprobaron mediante la determinación de la temperatura de transición vítea (Tg), la temperatura de descomposición (Td) y el ensayo de tensión.



P-ClPhNDI (I)



P-ClPhNDI01 (Ia)



P-ClPhNDI02 (Ib)

Figura 7. Micrografías obtenidas por SEM para el polímero clorado (I) y sus nancompuestos poliméricos (Ia y Ib).



De igual manera, las micrografías para los nanocompuestos poliméricos IIa y IIb muestran dispersiones uniformes en comparación con la micrografía del polímero II (Figura 8) lo que hace que el material presente mejoras en propiedades termomecánicas.



P-DClPhNDI (II)



P-DClPhNDI01 (IIa)



P-DClPhNDI03 (IIb)

Figura 8. Micrografías obtenidas por SEM para el polímero clorado (II) y sus nancompuestos poliméricos (IIa y IIb).

Propiedades térmicas.

Las propiedades térmicas de los nanocompuestos poliméricos presentan mejoras en comparación con los polímeros sin OMMT (Tabla 2), esto se debe a que la montmorillonita como material inorgánico disperso en la matriz polimérica tiene una alta estabilidad térmica y retarda la transmisión de calor, evitando que las cadenas poliméricas absorban energía calorífica para llevar a cabo un movimiento segmental para sufrir la transición vítrea (Wu 2009).



Monómero	Polímero	%OMMT	Tg	Td ^a (°C)
			(°C)	
ClPhNDI	Ι	0	186.97	423.24
ClPhNDI02	Ib	2	190.00	424.80
DClPhNDI	II	0	173.73	414.90
DClPhNDI03	IIb	3	174.00	424.70

Tabla 2. Propiedades térmicas de los polímeros (I y II) y nanocompuestos poliméricos (Ia, Ib, IIa y IIb).

^a Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso.

Propiedades mecánicas.

En el polímero clorado (I) y en el diclorado (II) se observa un aumento en la resistencia a la tensión de 5 y 3 MPa, respectivamente (Tabla 3). Esto se debe a que las partículas dispersas de montmorillonita impiden el deslizamiento direccionado de las cadenas poliméricas al aplicarse una tensión, volviendo más resistente al material, y cuando una dislocación se crea ésta puede chocar con alguna lámina de montmorillonita. De igual manera el aumento en la rigidez observado en la medición del módulo de Young (E) se puede asociar a que la montmorillonita en su estado exfoliado, es decir cuando su relación de aspecto es alta, sirve de unión o eslabón entre dos o más cadenas poliméricas.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los polímeros (I y II) y nanocompuestos poliméricos (Ia, Ib, IIa y IIb).

Monómero	Polímeros	%OMMT	σ (MPa)	E (MPa)
ClPhNDI	Ι	0	27.2	1,397
ClPhNDI02	Ib	2	32.5	1,500
DClPhNDI	II	0	34.3	1,084
DClPhNDI03	IIb	3	37.5	1,786

Propiedades de transporte de gases

En principio, al realizar la comparación de los polímeros sin OMMT se observa que la permeabilidad del polímero diclorado (II) es mucho mayor que la del clorado (I), siendo el caso más evidente el del gas CO_2 , donde la permeabilidad pasa 5.66 a 9.48 barrer. Esto se explica debido a que la presencia de dos grupos cloro en lugar de uno impiden el empaquetamiento de las cadenas poliméricas. En otras palabras, al tener un grupo lateral voluminoso, el volumen libre es mayor.

El en términos generales, se puede observar un aumento de los valores de permeabilidad (P) (Tabla 4) para los nanocompuestos poliméricos **Ia**, **Ib** y **IIa**; en comparación con sus respectivos polímeros iniciales (sin carga de arcilla) I y II. Esto sugiere que las muestras con carga de arcilla presentan una mezcla morfológica en cuanto a la distribución de la misma, es decir, existen zonas donde la



montmorillonita se encuentra exfoliada y otras en donde se encuentra intercalada formando dominios donde el volumen libre es muy alto provocando una difusión tipo Knudsen, aumentando la permeabilidad (Bitter 1991).

En contraste, las propiedades de permeación disminuyeron en el polímero **IIb** al adicionar montmorillonita a la matriz polimérica en comparación con **II** (Tabla 3), debido que la alta concentración del mineral montmorillonita exfoliado impide la difusión del gas formando un camino tortuoso a través de la membrana (Mondal 2013).

Polímero	Polímero	%OMMT	Gas	Р	D×10 ⁻⁸	S×10 ⁻³
				(Barrer)	(cm^2/s)	(cm ³ STP)/(cm ³ cmHg)
P-ClPhNDI	Ι	0	O_2	0.92	1.89	4.89
			N_2	0.16	0.46	3.50
			CH_4	0.19	0.11	17.89
			CO_2	5.66	0.44	128.15
P-ClPhNDI01	Ia	1	O_2	1.20	2.77	4.34
			N_2	0.20	0.60	3.34
			CH_4	0.25	0.18	11.92
			CO_2	7.30	0.61	115.91
P-ClPhNDI02	Ib	2	O_2	1.01	1.60	6.30
			N_2	0.20	0.42	4.70
			CH_4	0.22	0.12	17.86
			$\rm CO_2$	5.32	0.42	126.60
P-DClPhNDI	II	0	O_2	3.62	0.38	93.90
			N_2	1.66	0.26	6.20
			CH_4	1.66	0.17	93.70
			$\rm CO_2$	9.37	1.02	91.80
P-DClPhNDI01	IIa	1	O_2	9.04	2.3	39.30
			N_2	3.5	0.3	11.60
			CH_4	1.3	0.2	65.00
			$\rm CO_2$	9.48	0.65	146.00
P-DClPhNDI03	IIb	3	O_2	2.62	1.17	22.30
			N_2			
			CH_4	0.40	0.34	11.40
			CO_2	8.73	0.84	10.50

Tabla 4. Permeabilidad de los polímeros (I y II) y nanocompuestos poliméricos (Ia, Ib, IIa y IIb).

Conclusiones

Se obtuvieron los polímeros (I y II) y los nanocompuestos poliméricos (Ia, Ib, IIa y IIb) con el uso de montmorillonita, a partir de los monómeros ClPhNDI y DClPhNDI. De acuerdo con el estudio de



difracción de rayos X, se puede decir que la montmorillonita en los nanocompuestos poliméricos se encuentra exfoliada. La modificación de los polímeros con la carga mineral de montmorillonita permitió una mejora en las propiedades térmicas aumentando la temperatura de transición vítrea en 3 grados para **Ib** y 1 grado **IIb**. Las propiedades mecánicas también fueron mejoradas al agregar la carga mineral, volviendo a los polímeros clorados y diclorados más rígidos y con una mayor resistencia a la tensión. Las propiedades de permeabilidad en el polímero diclorado son mayores para todos los gases debido al pobre empaquetamiento de cadenas que provoca la adición de un cloro como grupo pendante. Por parte de los nanocompuestos poliméricos, de manera general se observa un aumento en las propiedades de transporte en comparación con los polímeros sin carga mineral, excepto para el nanocompuesto polimérico diclorado (**IIb**) (carga 3% de montmorillonita) donde las permeabilidades disminuyen de 3.62 a 2.62 para el O₂, 1.66 a 0.44 para CH₄ y 9.37 a 8.73 para CO₂.

Agradecimientos

Agradecemos a de CONACyT (no. de proyecto 214176) y PAPIIT (no. de proyecto IA208716) por su generoso apoyo para realizar este proyecto. De igual manera a los técnicos Gerardo Cedillo, Salvador López Morales y Adriana Tejeda Cruz por su apoyo en la realización de las caracterizaciones

Referencias

- Cruz-Morales J. A., Vargas J., Santiago A. A. and Tlenkopatchev M. A., *Permeabilidad de gases en polinorborneno imidas hidrogenadas*, Rev. Cubana Quím. Ed 27 (2015) Pag 308-314.
- Pavlidou S., Papaspyrides C.D., *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*, Prog. Polym. Sci. Ed 32 (2008) Pag 119-198.
- Cruz-Morales J. A., Vargas J., Santiago A. A., Vásques-García, S.R., Tlenkopatchev M. A., de Lys T., López-González, M., *Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties.* H, High Perform. Polym. Ed 28 (2016) Pag 1246-1262.
- Wu L., Wang M, Zhang Z., Chen D., Zhong A., Organic montmorillonite modified polyacrylate nanocomposite by emulsion polymerization. Iran. Polym J. Ed 18 (2009) Pag 703-712
- Bitter, J. G. A., Mechanisms in Membrane Separation Processes, Springer Science: New York (1991).
- Mondal D., Bhowmick B. Mollick N. R., Maity D., Mukhopadhyay A., Rana D., Chattopadhyay D, Carbohyd, *Effect of clay concentration on morphology and properties of hydroxypropylmethyl cellulose films* Polym Ed 1 (2013 Pag 57-63



Efecto de la adición de clinoptilolita amino-impregnada sobre las propiedades de membranas híbridas a base de polisulfona para separación de CO₂/CH₄

G. Castruita de León^{1}, A. de J. Montes Luna², C.Y. Yeverino-Miranda², H.I. Meléndez Ortiz¹, J.A. Mercado-Silva², B.A. Puente Urbina², L.A. García Cerda²*

¹ CONACYT–Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna 140, San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila, México.

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna 140, San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila,

México.

* Autor de correspondencia: griselda.castruita@ciqa.edu.mx

Palabras clave: clinoptilolita; membranas híbridas; separación de gases

Introducción

La clinoptilolita es una zeolita natural perteneciente al grupo de la heulandita, compuesta por aluminosilicatos hidratados que poseen una estructura porosa tridimensional que consta de tetraedros de SiO₄ y AlO₄, con átomos de silicio y aluminio en el centro y oxígenos en los vértices. Por su estructura porosa y composición química, la clinoptilolita posee una inherente capacidad de adsorción y separación de gases tales como CO₂, N₂, CH₄ y otros hidrocarburos ligeros (Karousos *et al.*, 2016). Además, los extensos yacimientos de esta clase de zeolita, así como su bajo costo, la vuelven atractiva para procesos a gran escala.

Por otra parte, la separación selectiva de gases con membranas ha representado en las últimas décadas la opción tecnológica con mayores expectativas para aplicación industrial. Particularmente, las membranas híbridas compuestas de una fase dispersa (generalmente inorgánica) embebida en una matriz polimérica se han investigado intensamente debido a su gran capacidad para superar las propiedades de transporte de gases de las membranas puramente poliméricas (Vinoba *et al.*, 2017).

Diversas clases de rellenos inorgánicos convencionales y emergentes como zeolitas, sílices, tamices moleculares de carbono, estructuras metal-orgánicas, grafeno, entre otros, han sido incorporadas en sistemas de membranas híbridas para investigaciones en tratamiento de gases (Goh *et al.*, 2011). Se ha reportado que la modificación superficial de dichos rellenos inorgánicos porosos y no porosos propicia la dispersión más homogénea y compatibilización con matrices poliméricas, así como el mejoramiento de las propiedades de transporte de gases en comparación con sistemas no-modificados (Wang *et al.*, 2015; Molavi *et al.*, 2018). Adicionalmente, la funcionalización de los rellenos inorgánicos, particularmente con grupos amino, ha impartido mayor capacidad de adsorción de CO₂, resultando en una estrategia favorable para el desarrollo de materiales con aplicación en captura de CO₂ y tratamiento



de gas natural (Madden *et al.*, 2016). Estudios reportados por Mafra *et al.* (2018) demostraron que las estructuras de carbono que contenían aminas primarias mostraban alta interacción selectiva con el CO₂ con en presencia de CH₄.

La impregnación es una de las técnicas de modificación utilizadas para funcionalizar partículas inorgánicas como zeolitas, sílices y estructuras de carbono. Esta metodología involucra un proceso sencillo que garantiza un alto contenido de compuesto funcionalizante. Consiste básicamente en una mezcla física entre el compuesto funcionalizante y un soporte, en este caso, alguno de los rellenos inorgánicos antes mencionados. De esta manera, el compuesto funcionalizante queda impregnado en la superficie y/o porosidad del relleno mediante enlaces no-covalentes (Builes *et al.*, 2013). En este contexto, interesantes resultados fueron publicados por Ullah *et al.* (2015) donde un incremento en la adsorción de CO₂ fue observado en sílice mesoporosa amino-impregnada. Así mismo, Wu *et al.* (2014) reportaron que membranas híbridas preparadas con partículas de sílice amino-impregnadas exhibieron un mejoramiento en la compatibilidad partícula-polímero además de incrementos superiores al 100% en la permeabilidad y con selectividades CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ considerablemente altas.

En el presente trabajo, una serie de membranas híbridas a base de polisulfona y clinoptilolita modificada por impregnación con tres diferentes aminas (Bis(2-hidroxipropil)amina, BIS, etanolamina, MEA, y polietilenimina, PEI, fueron preparadas por el método de vaciado en placa (casting). Para evaluar la impregnación de cada amino-compuesto en la clinoptilolita y su efecto sobre las propiedades texturales, se realizaron estudios por análisis termogravimétrico (TGA) y adsorción-desorción de nitrógeno. El efecto de la adición de la clinoptilolita amino-impregnada sobre las propiedades térmicas, estructurales y morfológicas de las membranas híbridas fue analizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La permeabilidad y el factor de separación de una mezcla CH₄/CO₂ a diferentes presiones de alimentación fue explorado en función de la adición de la clinoptilolita amino-impregnada en las membranas híbridas.

Materiales y Métodos

La clinoptilolita (mina San Francisco, S.L.P.) previamente molida y tamizada a través de malla 500, se colocó en un matraz bola y se mantuvo en un rotaevaporador durante 15 min con soluciones de PEI, BIS y MEA 1:1.3 en peso de clinoptilolita:amina en etanol a una relación 1:10 clinoptilolita:etanol, empleando una velocidad de 40 rpm y a presión reducida. Luego, la clinptilolita modificada por impregnación se filtró y seco a vacío a 80 °C toda la noche.

Las membranas se elaboraron por la técnica de vaciado en placa (casting) a partir de soluciones de 0.3 g de polisulfona Udel P-1700 en 1.8 ml de cloroformo. A esta solución se adicionó un 10% en peso (con respecto al polímero) de clinoptilolita amino-impregnada. La mezcla se dispersó en baño de



ultrasonido durante 30 min y posteriormente con un procesado ultrasónico durante 8 min. A continuación, la mezcla se dejó en agitación magnética durante 4 h. Enseguida, se vertió en un molde de vidrio y se evaporó el disolvente a condiciones ambientales. Para finalizar, las membranas se desmoldaron y se eliminó el disolvente residual en una estufa a vacío siguiendo un proceso paulatino de secado con rampa de calentamiento hasta 150 °C.

La clinoptilolita amino-impregnada se caracterizó por TGA en atmósfera inerte hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un analizador Q500 TA Instrument. Los ensayos de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron en un Quantachrome AS1Win a -196 °C en un rango de presión relativa P/P₀ de 0.1 a 1. Las muestras se desgasificaron a vacío a 150 °C al menos 16 h antes de la medición. Los patrones de XRD de las membranas se obtuvieron en un difrsctómetro Rigaku ultima IV en un rango de 7 a 40° de 20. Las curvas de DSC fueron determinadas en un DSC 2500 TA Instrument en un rango de 25 a 225 °C en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las imágenes de SEM se adquirieron en un microscopio JEOL JSM-7401F a 5 kV.

Los ensayos de permeabilidad de las membranas se realizaron a 35 °C con una mezcla de gases $CH_4/CO_2 95/5\%$ mol y a diferente presión en la alimentación (50 y 150 psi) en una celda de permeación de acero inoxidable. La composición de la corriente permeada se analizó por cromatografía de gases. La permeabilidad (*P*) en barrer se calculó con la ecuación $P = \delta J/(p_1-p_0)$ donde δ (cm) es el espesor de la membrana obtenido con un especímetro digital, J (cm³/cm² s) es el flujo penetrante, p_1 y p_0 (cmHg) son las presiones parciales aguas arriba y aguas debajo de la membrana, respectivamente. La selectividad (*S*) se calculó a partir del cociente de las permeabilidades del CO₂ y CH₄.

Resultados y Discusiones

El grado de impregnación logrado con las diferentes aminas se determinó a través de las pérdidas en peso registradas por TGA. En la Figura 1 se presentan los respectivos termogramas de las muestras de estudio en comparación con la muestra control de clinoptilolita no impregnada. En la muestra control se registró únicamente una pérdida hasta los 350 °C asociada al agua adsorbida superficialmente y al agua enlazada a la estructura zeolítica equivalente al 5.5%. Por su parte, las muestras amino-impregnadas presentaron también una primera pérdida hasta 250 °C debida a la eliminación del agua adsorbida. Posteriormente, la pérdida en peso en el rango de 250 a 600 °C fue atribuida al compuesto orgánico impregnado. De esta manera, se calcularon contenidos de amina impregnada en las muestras Clino-PEI, Clino-BIS y Clino-MEA de 8, 4.5 y 5%, respectivamente.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de clinoptilolita se presentan en la Figura 2. Como puede apreciarse, todas las muestras presentaron una isoterma tipo IV clasificada según la IUPAC, la cual es típica de materiales mesoporosos, donde la cantidad de nitrógeno adsorbido fue menor en las muestras impregnadas en comparación con la clinoptilolita sin impregnar. De la misma



manera, el área superficial (BET) de la clinoptilolita impregnada se redujo, siendo más evidente en la muestra Clino-PEI, tal y como se aprecia en la Figura 2 insertada. Este comportamiento es indicativo de que los poros y la superficie del material fueron modificados con el amino-compuesto.



Figura 1. Termogramas de TGA de muestras de clinoptilolita impregnada.



Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de clinoptilolita impregnada. Figura insertada: área superficial de clinoptilolita impregnada.



Los resultados de la caracterización de las membranas híbridas por DSC se presentan en la Figura 3. En las curvas de DSC correspondientes al segundo ciclo de calentamiento se aprecia la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada una de las muestras. La membrana puramente polimérica presentó una T_g de 185.5 °C, valor similar al reportado en la literatura. Por su parte, al agregar las partículas de clinoptilolita amino-impregnada, la T_g de las membranas híbridas se vio disminuida. Es así que se registraron valores de 184.4, 183.4 y 176.6 °C para las membranas Psu-Clino-PEI, Psu-Clino-BIS y Psu-Clino-MEA, respectivamente. Esto sugiere que las partículas de zeolita pudieron haber interrumpido el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y favorecido el movimiento molecular (Lua *et al.*, 2013).



Figura 3. Curvas de DSC de membranas polimérica e híbridas.

Los patrones de difracción de rayos X de las membranas híbridas se presentan en la Figura 4. Básicamente, el patrón de la membrana Psu está conformado por un pico ancho con un máximo a 16.7° de 20 característico de una estructura amorfa. En los patrones de las membranas híbridas, además se logran apreciar algunos picos asociados a la estructura cristalina de la clinoptilolita a 9.8, 22.2, 26.4 y 27.4° de 20. Es notable que el pico característico de la membrana Psu se vuelve difuso y su intensidad disminuye con la adición de las partículas de clinoptilolita amino-impregnada, sugiriendo que el empaquetamiento de las cadenas poliméricas fue alterado por la presencia de la clinoptilolita, como fue discutido anteriormente.





Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de membranas polimérica e híbridas.



Figura 5. Micrografías de SEM del corte transversal de membranas híbridas.

La caracterización morfológica por SEM del corte transversal de las membranas (a) Psu-Clino-PEI, (b) Psu-Clino-BIS y (c) Psu-Clino-MEA se presenta en la Figura 5. Las imágenes muestran la obtención de membranas densas con una distribución regular de las partículas de zeolita. Aunque se observan ciertos agregados de partículas, es evidente la buena compatibilización entre la fase polimérica y la inorgánica, puesto que no se apreciaron huecos interfaciales.

El desempeño de las membranas híbridas en la separación de una mezcla binaria CH_4/CO_2 fue ensayado a 50 y 150 psi de presión en la alimentación. Los resultados de permeabilidad para ambos gases y la selectividad calculada se enlistan en la Tabla 1.

Para todas las membranas se observó una disminución de la permeabilidad con el incremento de la presión en la alimentación, lo cual ha sido atribuido por diversos autores a posibles efectos de



compactación (Merkel *et al.*, 2000). El uso de clinoptilolita impregnada favoreció la permeabilidad del CO_2 hasta en un 31% y la selectividad de las membranas híbridas hasta en un 55% con respecto a la membrana puramente polimérica, valores que se vieron afectados negativamente con la adición de clinoptilolita sin modificar. Por su parte, el tipo de amina impregnada también tuvo un papel relevante en las propiedades de transporte determinadas. Si bien, la más alta permeabilidad al CO_2 se obtuvo con la membrana Psu-Clino-MEA, calculándose 22.79 Barrer, fue con la membrana Psu-Clino-BIS que se logró la separación más selectiva (S = 45.78) y se mantuvo la permeabilidad del CO_2 en un valor aceptable (14.72 Barrer). Considerando estos resultados, se puede inferir que la conjunción de los grupos NH₂ y OH en los amino-compuestos impregnados tuvo un efecto aditivo en las propiedades de transporte de los gases analizados (Fatemi *et al.*, 2011). Por otra parte, a pesar de la hipótesis de que a mayor cantidad de grupos aminos se esperaría mayor interacción con el CO_2 , el alto peso molecular del PEI pudo haber generado ciertas limitantes para acceder a los sitios activos para el CO_2 en la membrana Psu-Clino-PEI, propiciando un desempeño moderado. Un comportamiento similar fue apreciado por Gibson *et al.* (2015) con especies de carbón poroso funcionalizadas con PEI. No obstante, un estudio más detallado tendría que ser realizado para definir este comportamiento.

Membrana	Presión de	Permeabilidad	Permeabilidad	Selectividad
	alimentación	CO ₂ (Barrer)	CH₄ (Barrer)	CO_2/CH_4
	(psi)			
Psu	50	17.34	0.59	29.38
	150	8.23	0.19	43.31
Psu-Clino	50	13.14	0.51	25.75
	150	8.84	0.59	14.94
Psu-Clino-PEI	50	17.37	0.57	30.72
	150	8.73	0.33	26.22
Psu-Clino-BIS	50	14.72	0.32	45.78
	150	7.70	0.22	35.69
Psu-Clino-MEA	50	22.79	0.82	27.69
	150	10.35	0.37	28.19

Tabla 1. Permeabilidad de CO ₂	CH4 y selectividad ideal de memb	oranas polimérica e híbridas
---	----------------------------------	------------------------------

Conclusiones

En este trabajo se prepararon membranas híbridas compuestas de polisulfona y zeolita clinoptilolita impregnada con diferentes aminas, cuyo contenido de amina impregnada estuvo en el rango de 4.5–8%. La adición de las partículas de clinoptilolita impregnadas se vio reflejada en una disminución del empaquetamiento de las cadenas poliméricas de las membranas como fue evidenciado por TGA y XRD. Los sistemas de membranas híbridas mostraron permeabilidad al CO₂ y selectividad CO₂/CH₄



mejorada comparada con la membrana de polisulfona. Resultados prometedores se obtuvieron a 50 psi cuando se empleó clinoptilolita impregnada con BIS alcanzándose un coeficiente de selectividad CO_2/CH_4 de 45.78. Adicionalmente, el sistema Psu-Clino-MEA también resultó atractivo al registrar un incremento en la permeabilidad al CO_2 con respecto a la membrana polimérica homóloga.

Agradecimientos

Se agradece al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación (Proyecto Ciencia Básica 255743) por el financiamiento otorgado para la realización de esta investigación. Se agradece a la M.C. Hened Saade, LCQ Guadalupe Méndez y QFB Jesús A. Cepeda por la asistencia técnica para la caracterización de los materiales.

Referencias

- Builes S. and Vega L.F., Effect of immobilized amines on the sorption properties of solid materials: impregnation versus grafting, Langmuir 29 (2013) 199-206.
- Fatemi S., Vesali-Naseh M., Cyrus M. and Hashemi J., Improved CO₂/CH₄ adsorptive selectivity of carbon nanotubes by functionalization with nitrogen-containing groups, Chem. Eng. Res. Des. 89 (2011) 1669-1675.
- Goh P., Ismail A.F., Sanip S.M., Ng B. and Aziz M., Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membranes for gas separation, Separ. Purif. Technol. 81 (2011) 243-264.
- Gibson J.A.A., Gromov A.V., Brandani S. and Campbell E.E.B., *The effect of pore structure on the CO*₂ *adsorption efficiency of polyamine impregnated porous carbons*, Micropor. Mesopor. Mater. 208 (2015) 129-139.
- Karousos D.S., Sapalidis A.A., Kouvelos E.P., Romanos G.E. and Kanellopoulos N.K., A study on natural clinoptilolite for CO₂ /N₂ gas separation, Separ. Sci. Technol. 51 (2016) 83-95.
- Lua A.C. and Shen Y., Influence of inorganic filler on the structural and transport properties of mixed matrix membranes, J. Appl. Polym. Sci. 130 (2013) 4058-4066.
- Madden D. and Curtin T., Carbon dioxide capture with amino-functionalized zeolite-β: A temperature programmed desorption study under dry and humid conditions, Micropor. Mesopor. Mater. 228 (2016) 310-317.
- Mafra L., Cendak T., Schneider S., Wiper P.V., Pires J., Gomes J.R.B. and Pinto M.L., Amine functionalized porous silica for CO₂/CH₄ separation by adsorption: Which amine and why, Chem. Eng. J. 336 (2018) 612-621.
- Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D. and Pinnau, I., *Gas sorption, diffusion and permeation in poly(dimethylsiloxane)*, J. Polym. Sci. B 38 (2000) 415-434.
- Molavi H., Eskandari A., Shojaei A. and Mousavi S.A., *Enhancing CO*₂/N₂ adsorption selectivity via postsynthetic modification of NH₂-UiO-66(Zr), Micropor. Mespor. Mater. 257 (2018) 193-201.
- Ullah R., Atilhan M., Aparicio S., Canlier A. and Yavuz C.T., Insights of CO₂ adsorption performance of amine impregnated mesoporous silica (SBA-15) at wide range pressure and temperature conditions, Int. J. Greenh. Gas Con. 43 (2015) 22-32.



- Vinoba M., Bhagiyalakshmi M., Alqaheem Y., Alomair A.A., Pérez A. and Rana M.S., *Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review*, Separ. Purif. Technol. 188 (2017) 431-450.
- Wang M., Wang Z., Li N., Liao J., Zhao S., Wang J. and Wang S., Relationship between polymer-filler interfaces in separation layers and gas transport properties of mixed matrix membranes, J. Membr. Sci. 495 (2015) 495 252-268.
- Wu H., Li X., Li Y., Wang S., Guo R., Jiang Z., Wu C., Xin Q. and Lu X., Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties, J. Membr. Sci. 465 (2014) 78-90.



Índice de Autores

Álvarez Sánchez, J.	13
Bañuelos Díaz, J. A.	21
Castruita de León, G.	56
Cordero-García, M. X.	5
Correa Murrieta, M. A.	13
Cruz-Morales, J. A.	46
Fimbres Weihs, G. A.	13, 29, 35
García Cerda, L. A.	56
Gómez-Torres, S. A.	5
Gutiérrez, S.	46
Haros Saucedo, P.	21
Hernández-Terán, M. E.	5
Jaime Ferrer, J. S.	21
Martínez, A.	46
Meléndez Ortiz, H. I.	56
Mercado-Silva, J. A.	56
Montes Luna, A. de J.	56
Puente Urbina, B. A.	56
Raval, H.	13
Robles Magdaleno, J. L.	29, 35
Salinas-Rodríguez, E. M.	5
Sánchez Duarte, R. G.	13
Suzuki Valenzuela, M. F.	35
Tlenkopatchev, M. A.	46
Torres Valenzuela, P. G.	13
Yeverino-Miranda, C. Y.	56
Zárate, D.	46



Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas