

Obtenció de membranes polimèriques selectives

Memòria de la tesi presentada al Departament d'Enginyeria Química
de la Universitat Rovira i Virgili per optar al títol de doctor
per la Universitat Rovira i Virgili

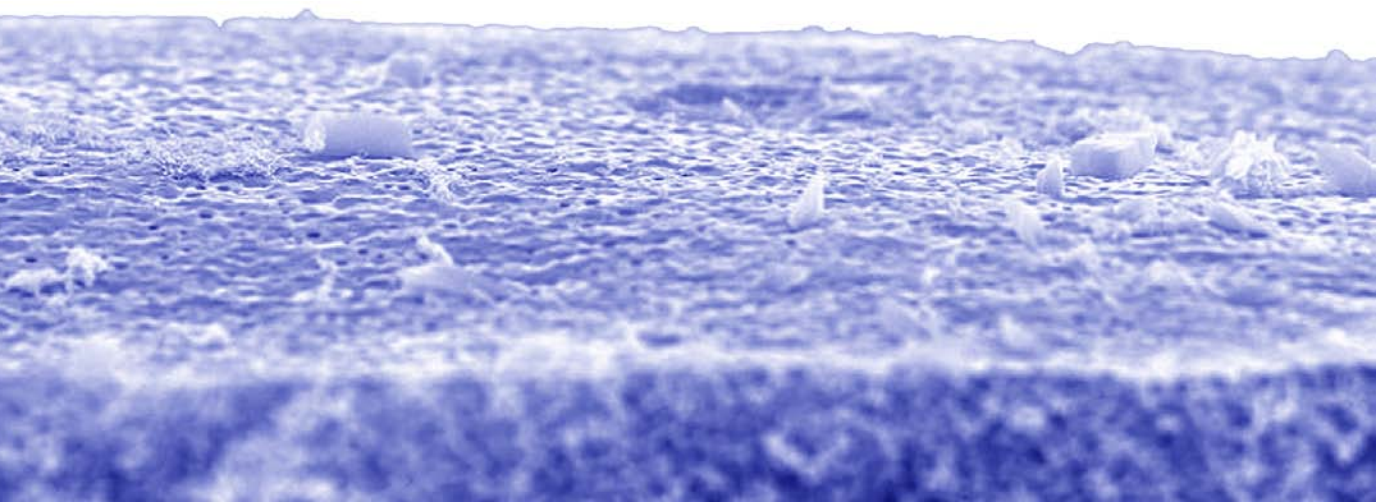


Carles Torras Font

Tesi dirigida pel Dr. Ricard Garcia Valls



Setembre de 2005



OBTENCIÓ DE MEMBRANES POLIMÈRIQUES SELECTIVES

Memòria de la tesi presentada al
Departament d'Enginyeria Química de la

Universitat Rovira i Virgili

per optar al títol de
Doctor per la Universitat Rovira i Virgili



Carles Torras Font

Tesi dirigida pel Dr. Ricard Garcia Valls

Tarragona,
setembre de 2005

Obtenció de membranes polimèriques selectives
Tesi doctoral

Autor: Carles Torras Font
Fotografies i il·lustracions: Carles Torras Font
Disseny i maquetació: Carles Torras Font

© del text, 2005, Carles Torras Font
© de les imatges i il·lustracions, 2005, Carles Torras Font
www.carlestorras.info

Primera edició: setembre de 2005

Reservats tots els drets

No està permesa la reproducció total o parcial d'aquest llibre, ni el seu tractament informàtic, ni la transmissió de cap manera o per qualsevol mitjà, ja sigui electrònica, mecànica, per fotocòpies, per registre o altre mètodes, sense el permís previ i per escrit dels titulars del Copyright.

Tirada: 20 exemplars

ISBN: 84-689-3628-6
Nº Registre: 05/60710

OBTENCIÓ DE MEMBRANES POLIMÈRIQUES SELECTIVES

Tribunal de tesi:

Prof. Michel Y. Jaffrin (president)
Université de Technologie de Compiègne
(Universitat Tecnològica de Compiègne), França.

Dra. Carme Güell Saperas (secretària)
Universitat Rovira i Virgili, Espanya.

Dr. Josep M^a Adzet i Adzet (vocal titular)
Associació d'Investigació per les Indústries dels Curtits i Annexes, Espanya.

Dra. Lourdes Ballinas Casarrubias (vocal titular)
Universidad Autónoma de Chihuahua, Mèxic.

Dr. Sergi Díez Salvador (vocal titular)
Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera" (CSIC), Espanya.

Dra. Manuela Hidalgo (vocal suplent)
Universitat de Girona, Espanya.

Dr. Ildefonso Cuesta (vocal suplent)
Universitat Rovira i Virgili, Espanya.

Avaluadors externs:

Prof. Jouni Paltakari
Teknillinen Korkeakoulu (Universitat Tecnològica de Hèlsinki), Finlàndia.

Prof. Luhui Ding
Université de Technologie de Compiègne
(Universitat Tecnològica de Compiègne), França.

Als de casa. A la Lina.

*Alegria, que és Festa Major.
Alegria, encetem la bota del racó.
Alegria, que és Festa Major.
Com cada any hem de matar el pollastre
i posar xampany dins el porró.
Apa, anem-hi, corre, vine, cuita.
Salta i balla, canta la cançó.*

La Trinca, 1970.

Continguts

<i>Agraïments</i>	<i>xiii</i>
<i>Sumari</i>	<i>xvii</i>
<i>Summary (English version)</i>	<i>xxi</i>
<i>Notació</i>	<i>xxv</i>
<i>Llistat de figures</i>	<i>xxvii</i>
<i>Llistat de taules</i>	<i>xxxiii</i>
1.- Introducció general	1
1.1.- Motivació i antecedents	1
1.2.- Abast de la tesi	2
1.3.- Objectius de la tesi	3
1.4.- Organització de la tesi en el document	4
2.- Les membranes	5
2.1.- Les membranes	5
2.2.- Síntesi de membranes	7
2.2.1.- Inversió de fase per precipitació per immersió	7
2.2.2.- Programa informàtic Ternafas®	12
2.2.2.1.- Mètode de càlcul	12
2.2.2.2.- Resultats	14
2.3.- Caracterització de les membranes	15
2.3.1.- Microscòpia electrònica d'escombratge (SEM)	16
2.3.2.- Microscòpia de força atòmica (AFM)	17
2.3.3.- Permeabilitat i rebuig de sòlids	18
2.3.4.- Angle de contacte	19

2.3.5.- Capacitat de tensió d'una membrana _____	20
2.4.- Processos amb membranes _____	21
3.- Programa informàtic IFME® per a la interpretació de la caracterització morfològica de les membranes _____	23
3.1.- Introducció _____	23
3.2.- Estructura i mòduls del programa _____	24
3.2.1.- Mòdul "ifme.p" _____	25
3.2.2.- Mòdul "modul1.p" _____	26
3.2.3.- Mòdul "modul 2.p" _____	27
3.2.4.- Mòdul "modul3.p" _____	29
3.2.5.- Mòdul "modul4.p" _____	30
3.2.6.- Mòdul "modul5.p" _____	30
3.2.7.- Mòdul "modul6.p" _____	30
3.2.8.- Mòduls "xequeig.p", "lang.p", "ajut.p" _____	31
3.3.- Resultats i discussió _____	31
3.3.1.- Anàlisi d'una fotografia de superfície amb pocs i grans porus _____	31
3.3.2.- Anàlisi de la superfície d'una membrana amb molts petits porus _____	33
3.3.3.- Anàlisi del tall transversal d'una membrana amb macroporus _____	34
3.3.4.- Anàlisi del tall transversal de diverses fotografies d'una membrana _____	37
3.3.5.- Anàlisi de membranes amb variacions de la capa densa superior _____	40
3.3.6.- Anàlisi de membranes amb variacions morfològiques _____	42
3.4.- Conclusions _____	43
4.- Obtenció i caracterització morfològica de les membranes _____	45
4.1.- Introducció _____	45
4.2.- Obtenció de membranes polimèriques i membranes compostes _____	46
4.2.1.- Materials _____	46
4.2.2.- Equips i instruments _____	48
4.2.3.- Membranes sintetitzades _____	49
4.2.3.1.- Membranes polimèriques _____	49
4.2.3.2.- Membranes compostes _____	50

4.3.- Caracterització de l'angle de contacte _____	51
4.4.- Caracterització morfològica per microscopi electrònic d'escombratge _____	52
4.4.1.- Membranes polimèriques _____	52
4.4.1.1.- Variació de la concentració de polímer _____	52
4.4.1.2.- Variació en l'elecció del solvent _____	54
4.4.1.3.- Variació en la composició del bany de coagulació _____	59
4.4.2.- Membranes compostes _____	69
4.4.2.1.- Caracterització del carbó activat _____	69
4.4.2.2.- Membranes compostes d'una sola capa _____	70
4.4.2.3.- Membranes compostes de dues capes _____	73
4.5.- Caracterització morfològica per microscopi de força atòmica _____	74
4.5.1.- Membranes polimèriques _____	75
4.5.2.- Membranes compostes _____	83
4.6.- Conclusions _____	84
5.- <i>Caracterització mecànica de les membranes</i> _____	87
5.1.- Introducció _____	87
5.2.- Metodologia experimental _____	88
5.3.- Resultats i discussió _____	89
5.4.- Conclusions _____	93
6.- <i>Caracterització del rendiment de les membranes</i> _____	95
6.1.- Mòduls de membrana _____	95
6.1.1.- Introducció a la dinàmica de computació de fluids [W9] _____	96
6.1.2.- Introducció als mòduls usats _____	96
6.1.3.- Mòdul circular _____	97
6.1.3.1.- Descripció del mòdul circular _____	97
6.1.3.2.- Caracterització del mòdul circular amb CFD _____	98
6.1.3.3.- Optimització del mòdul circular amb CFD _____	100
6.1.4.- Mòdul serpentí _____	103
6.1.4.1.- Descripció del mòdul serpentí _____	103
6.1.4.2.- Caracterització del mòdul serpentí amb CFD _____	104

6.1.5.- Mòdul rotatori	106
6.1.5.1.- Descripció del mòdul rotatori	106
6.1.5.2.- Model teòric de càlcul de l'esforç i pressió en un sistema rotatori	108
6.1.5.3.- Caracterització del mòdul rotatori amb CFD	110
6.1.6.- Conclusions	121
6.2.- Rendiment de la membranes	123
6.2.1.- Consideracions teòriques	123
6.2.2.- Experimental	124
6.2.2.1.- Programa informàtic GIPEC	127
6.2.3.- Resultats i discussió	128
6.2.3.1.- Caracterització del rendiment de les membranes en funció de la mida i càrrega de carbó activat	128
6.2.3.2.- Caracterització del rendiment de les membranes polimèriques i compostes	129
6.2.4.- Conclusions	135
7.- Obtenció de reactors de membrana	137
7.1.- Introducció	137
7.2.- Consideracions teòriques	138
7.2.1.- Tècnica IMAC [T5, P25, P26]	138
7.2.2.- Adsorció [B10, B11]	139
7.3.- Experimental	139
7.3.1.- Carbó activat	139
7.3.2.- Metall	140
7.3.3.- Enzim	141
7.4.- Resultats	142
7.4.1.- Activitat dels enzims	142
7.4.1.1.- Activitat de l'enzim sòlid	142
7.4.1.2.- Activitat del complex enzimàtic líquid	144
7.4.2.- Adsorció de coure per carbó activat	145
7.4.3.- Formació del complex carbó activat – metall – enzim	146

7.4.4.- Reactors de membrana enzimàtics _____	147
7.4.4.1.- Reactors de membrana enzimàtics obtinguts amb l'enzim sòlid _____	148
7.4.4.2.- Reactors de membrana enzimàtics obtinguts amb el complex enzimàtic líquid _____	149
7.5.- Conclusions _____	151
8.- <i>Conclusions generals</i> _____	153
<i>Conclusions (English version)</i> _____	157
<i>Bibliografia</i> _____	161
<i>Annex 1.- Captures de pantalla del programa informàtic IFME®</i> _____	167
<i>Annex 2.- Captures de pantalla del programa informàtic GIPEC</i> _____	171
<i>Appendix 3.- Relevant references</i> _____	175
Reference 1 _____	175
Reference 2 _____	185
Reference 3 _____	204
Reference 4 _____	216
Reference 5 _____	218
Reference 6 _____	232
<i>Publicacions</i> _____	235
<i>Curriculum vitae</i> _____	237

Agraïments

Aquesta és una de les parts més importants d'aquesta tesi. És aquella on apareixen noms de persones que d'alguna manera, també són responsables d'aquest treball. Tothom està envoltat de persones que donen sentit a la seva feina, a la quotidianitat, a la seva vida. Sense elles, tirar endavant seria molt difícil...

Haig de començar pel Ricard perquè els agraïments els hi haig de fer per partida doble. Perquè ho entengueu, haig de fer un agraïment al Dr. Garcia-Valls, i haig de fer un agraïment al Ricard. Haig de confessar-vos que en aquests quatre darrers anys m'ho he passat molt bé treballant! Sempre s'ha de pensar en millorar i la conformitat no és bona, però de debò que voldria que les meves futures professions em fossin tant gratificants com aquesta que ara acabo, i d'això en Ricard n'és molt responsable. La teva guia "tècnica" crec que ha estat molt encertada, només cal veure'n els resultats. Però també la teva guia, diguem-ne "espiritual", o de treball en equip com dirien els professionals, que m'ha permès arribar amb alegria cada matí, que m'ha permès treballar al meu ritme, que m'ha fet sentir autor del meu treball, que no m'ha fet sentir treballador de ningú sinó de mi mateix, que m'ha permès ser responsable... Ricard, moltes gràcies! Espero tenir l'oportunitat de tornar a treballar amb tu.

A continuació vull també agrair molt especialment a dos professors que han treballat amb mi a l'ETSEQ: el Jordi Pallarès i el Francesc Ferrando. Vull destacar que els dos s'han involucrat molt en la feina, sovint et trobes amb gent que alhora de posar-se mans a la feina desapareixen... Amb vosaltres ha succeït totalment al contrari. El treball realitzat ha implicat un complement a l'eix principal de la tesi que d'una banda l'ha dinamitzat i per l'altre ha permès obrir la visió sovint tancada de l'àmbit de la recerca en membranes consistent en filtrar, filtrar, filtrar..., obtenint resultats molt interessants, com les publicacions demostraran. El Jordi també em va facilitar l'assistència a un fòrum de CFD, cosa que vull tornar-l'hi a agrair. Jordi, Francesc, ha estat un plaer!

Aquest paràgraf és pel Dr. Daniel Montané. També per moltes coses. No és la primera vegada que et mostro el meu agraïment... El Daniel (sempre l'anomeno Dani, però crec que no l'hi agrada...) és el responsable del camí professional que he triat. Tu em vas introduir i amb tu vaig fer els primers passos en la recerca, ara ja fa uns quants anys... Primer va ser el "Laboratori d'investigació", assignatura de l'últim curs de carrera, després un any sencer de recerca gràcies a una beca de col·laboració amb els departaments, i durant la tesi, han estat considerables les hores de discussió que hem tingut, que sobretot, m'han permès aprendre més (gràcies també per ensenyar-me a tallar tubs, a fer colzes, etc., és una de les tasques experimentals més divertides!). Molt agraït!

Paral·lelament, els meus inicis en la recerca van passar també per A.I.I.C.A., una associació d'investigació on vaig estar-hi en pràctiques durant tres mesos, a cura del Dr. Josep M^a Adzet, a qui també vull citar en aquest apartat.

I would like to thank Prof. Jouni Paltakari, from Helsinki University of Technology (Finland) and Prof. Michel Y. Jaffrin, from Université de Technologie de Compiègne (France) for accept and facilitate my research stays at their respective centers. Both stays were very profitable and made my science vision to be more deeply.

Voldria fer un agraïment també als membres del tribunal de tesi per acceptar formar-ne part, el Prof. Michel Jaffrin, el Dr. Josep M^a Adzet, la Dra. Carme Güell, la Dra. Lourdes Ballinas, el Dr. Sergi Díez, la Dra. Manuela Hidalgo i el Dr. Ildefonso Cuesta. Suposo que com tothom amb la seva, em sento molt orgullós d'aquesta tesi, i ha estat la nostre intenció que les persones encarregades de valorar-la fossin les més adequades. Igualment, voldria agrair al Prof. Jouni Paltakari i al Prof. Luhui Ding emetre els informes externs per optar a la menció de doctorat europeu.

Durant aquests quatre anys de doctorat, no creieu que només he fet feina de tesi... He fet altres activitats diverses entre les quals representant de doctorands. Crec que ha estat molt enriquidor. Vull agrair molt especialment a tots aquells que també ho han estat: la María Eugenia, el Guillermo, el Josep, l'Orlando, la Paula, la Sònia, el Carmelo, el Henry, la Jor, l'Ilham, la Isabela, l'Haydeé, l'Antonio, la Irama, la Laura, l'Alicia, el Luizildo. Bé, i crec que és just també recordar als qui han estat els principals interlocutors durant aquests anys: el Prof. Azael Fabregat, el Dr. Ioannis Katakis, el Dr. Jordi Grifoll, i als qui hem fet suar més: la Dolors Mármol, el Sam Garcia i la Núria Juanpere (crec que vosaltres també tindreu una gran alegria quan acabi i marxi...). Deixeu-me aprofitar per reconèixer totes aquelles persones que tenen pensament crític!

I continuant amb les "altres feines": Ei, membrains! Caram, quin congrés que varem organitzar! Crec que encara se'n parla ara. Un record a la Tània, Jordi, César, Carol, Anna, Francesc, Àngels, Clàudia, Marta, Lulú, Montse i Cristina. Us recordeu de la nit a casa d'en Jordi? Us heu adonat que per primera vegada he incomplert un acord del comitè, en no "tancar"encara la pàgina web?

També he tingut l'oportunitat de realitzar tasques docents, les quals han estat molt satisfactòries i que espero que en el futur es converteixin en eix principal de la meva activitat professional. Voldria fer un agraïment a tots els companys docents i en especial al Prof. Jaume Giralt que m'ha fet molta confiança i m'ha donat tota la responsabilitat que he desitjat. També al Prof. Francesc Castells i Dr. Allan Mackie.

A continuació, voldria mostrar la meva gratitud a totes aquelles persones que han col·laborat amb mi en algun moment de la tesi: la Mercè Moncusí, la Pepa Lázaro, la Cati Casals, el Modest Ruana, el Mikko Jokinen, el Jani Salmi, el Mika Sirviö, l'Omar Akoum, el Matthieu Frappart, la Débora Nabarlatz, la Vanessa Torné, la Justyna Warczok, el Toni Giribet, la Pilar Obón, el Josep M^a Borràs i l'Àngel Ramírez. Gràcies!

Voldria tenir unes paraules també per dos “col·lectius”: les persones que formen part del Grup de Recerca i pels companys de despatx. Vosaltres sou les persones de cada dia... El Xavier i el Joan (gràcies per tot els “guateques” organitzats!), el Daniel, el Ricard, la Vanessa, el Francesc, la Jorgelina, el Nour-Eddine, el José Antonio, el Íu, la Vanessa, el Daiyong, el Baltazar, el Camilo, la Débora, l’Anna, al Guillermo, la Claudia i el Jorge, i com no, la Xiao i el Luizildo, els altres membraneros del Grup! La Sònia, Ricardo, Eva, la Clara, Ilham, Kristin, Alex, Mònica. Un record també per a l’Àlex Fabregat, company des de fa molts anys a la URV, onze, dotze? Un record especial també als companys habituals de dinar – cafè: la Débora, el Luizildo, la Jorgelina, el Henry, el José Antonio, la María Eugenia, l’Anna, la Vanessa, l’Àlicia a voltes, etc.

Voldria agrair també l’amistat de la família González – Ballinas! La seva visió sempre alegre i optimista de la vida! Tan de bo tothom fos com vosaltres. No oblideu el català, però...

A la Universitat Rovira i Virgili pel meu finançament econòmic. Espero que en breu, aquestes retribucions es puguin anomenar definitivament sous.

Malgrat la formació és permanent, la consecució del doctorat implica assolir l’últim esglaó de l’ensenyament reglat, i per això és aquest un bon moment per mirar enrera i recordar les etapes passades: des de primària al col·legi Monalco d’Igualada, sota la direcció del Sr. Vicente d’on passats bastants anys agraeixo la bona base quan a coneixements adquirits i la disciplina, que també cal aprendre. Més endavant vingué el pas per secundària al llavors Institut de Batxillerat Pere Vives Vich, també d’Igualada, on tothom estava espantat per veure com aniria el canvi! Aquells anys van ser un despertar, el meu especial “pensament crític” va començar ja a aflorar: pregunteu sinó als professors Ernest Fabregat, Josep Escós, Elisabet Farrés o el Ramon Bartra (el millor professor de matemàtiques que he tingut)... I després ja va venir la Universitat, aquesta mateixa, on he estat fins ara estudiant carrera i doctorat. Una història molt llarga, amb alegries i decepcions però amb final feliç. El canvi cap a la vida adulta.

I encara no he acabat... Ara surto fora de la Universitat per recordar aquelles persones que des de fora, han estat peces fonamentals, imprescindibles i insubstituïbles.

Començo per l’Ivan, però per quina de les coses amb les que he pogut i treballar i gaudir amb tu? Per la publicació de l’article de membranes en una revista de cultura (que n’és una dels que em produeix més satisfacció)? Pel cartell commemoratiu guanyador dels 13 anys d’URV (i que no hem vist per cap lloc)? Per les escapades de diumenge? Pels dinars del dijous? Per les infinites converses enriquidores? Per fer país? Per les xerrades a instituts que mai hem fet? No saps prou bé com valoro la teva companyia i amistat. Espero que continuï durant molts anys.

A l’Àlex i la Núria, per les escapades amb el Saxo al Pirineu, per convèncer algú que tot anava de falla quan estàvem “mig tirats” en una tempesta de neu a les 2 de la matinada, pel vi!, per la gran excursió a les mines Victòria, per moltes més coses que deixarem per a la intimitat. A la Xisca, al Mateu i a llurs famílies, per la seva bona amistat i totes les seves atencions cap a nosaltres. A la Ioli i al Fer, company de batalles dels últims anys de carrera i l’amic de les coses inversemblants! Als d’Igualada que no veig però que hi són: al Jordi, al Pep, al Dani. A l’Octavi, amic, company de pis, company d’escacs... Als amics de Flix i Ascó. A la Dora i família.

Pels de Flix, a les Trinis, el Fernando, el Luís, el Josep, el Ferran i la Norma, al Josep M^a i la Dolores, al Marc i al Jordi, per fer-me tenir ganes d'estar per aquelles terres. I des d'aquestes paraules, us clamo que d'una vegada per totes pugui tastar la "clotxa", que ja fa 8 anys que volto per aquí... Un record molt especial al Francisco, l'únic de ciències de la família!

I ara el més difícil, als de casa. Al pare, a la mare, al Pep. A la Roser, al Josep M^a, a l'Anna i al Rubén, a la Berta. Us ho dec tot... []. Les maneres d'estimar o de mostrar que estimes són molt diverses, i les meves no passen per trucar per telèfon o recordar-me dels dies d'aniversaris. Però us puc assegurar que en la meva consciència de ser, sou el meu oxigen. Casa meva és al Carrer de la Salut d'Igualada.

A la Lina, la meva dona, la clau sense còpies de la meva vida. Per estimar-me, per la incondicionalitat.

Sumari

L'obtenció de membranes polimèriques selectives ha estat l'eix principal de treball d'aquesta tesi. La recerca en obtenció de membranes i en processos de membranes fa molts anys que es duu a terme i més recentment, l'esforç en la funcionalització de les mateixes a fi i efecte d'incrementar el seu rang d'aplicació ha experimentat un creixement considerable. L'ús de materials híbrids ha estat demostrat que és una aposta important en moltes àrees de la ciència i particularment, dels processos de separació (per exemple, en els sistemes polímer/zeolita). En aquest cas s'ha utilitzat el carbó activat per obtenir membranes compostes. En efecte, la incorporació de materials carbonosos dins de les membranes ha aconseguit augmentar l'eficiència de les mateixes. Les membranes de naturalesa carbonosa ofereixen el potencial de combinar la senzilla utilització dels polímers amb les bones propietats de separació dels tamisos moleculars carbonosos. Tanmateix, la incorporació del carbó activat respon a una segona motivació corresponent al seu ús com a suport per obtenir reactors de membrana enzimàtics degut a la seva capacitat d'adsorció. D'aquesta manera s'aconsegueix obtenir en un únic procés una operació de separació i una de reacció, fet que es coneix com intensificació de processos, i que respon a una de les principals tendències de la recerca actual. Aquests reactors de membranes ofereixen alguns avantatges respecte a les preparacions d'enzims solubles o encapsulats com l'augment de l'estabilitat d'emmagatzematge de l'enzim, la separació facilitada dels productes d'interès d'una mostra complexa, la possibilitat de recuperar i tornar a utilitzar l'enzim immobilitzat, i en la majoria de casos aquesta estabilitat és major degut a què els enzims es troben funcionalitzats en el suport polimèric.

Així, l'abast d'aquest treball contempla tres etapes: una primera destinada a estudiar l'obtenció de membranes polimèriques, a fi i efecte de poder obtenir-ne amb un ampli ventall de morfologies i per tant, un alt rang de propietats de tall, i per assolir-ho, és necessari l'obtenció de correlacions entre les propietats morfològiques de les membranes i les seves respectives condicions de síntesi. Una segona etapa, destinada a estudiar l'efecte de la incorporació de carbó activat en les membranes polimèriques, per tal de poder passar a una tercera etapa consistent en l'obtenció de reactors de membrana enzimàtics amb la particularitat d'usar el carbó activat com a suport de l'enzim. La justificació i l'interès doncs, recau en l'ús del carbó activat, el qual ofereix una alta capacitat d'adsorció i la possibilitat d'obtenir un sistema capaç de produir dos processos alhora: separació i reacció.

En la primera etapa, on l'eix principal de treball va consistir en la síntesi i caracterització de membranes, es va acotar el treball a fer degut a les grans possibilitats que existeixen quan a la síntesi de membranes polimèriques. La síntesi es va realitzar mitjançant el mètode de precipitació per immersió (inversió de fases), el polímer usat va ser la polisulfona (PSf) i en primer terme, es va estudiar l'efecte de la concentració de polímer, i en segon lloc el tipus de solvent a utilitzar.

Determinades aquestes condicions, es va realitzar un estudi més profund considerant la variació de la composició del bany de coagulació. La caracterització va incloure els mètodes més habituals com són la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM), la microscòpia de força atòmica, la tècnica experimental de rebuig de sòlids i l'angle de contacte. També es van caracteritzar les membranes mecànicament mitjançant l'estudi del seu comportament en tensió. Els resultats obtinguts van permetre obtenir conclusions molt interessants.

Els resultats van demostrar que amb la variació de la concentració del bany de coagulació s'obtenen membranes amb morfologies molt diferents, aptes per processos de micro i ultrafiltració, les quals ofereixen un rang de tall d'entre 25 i 700 kDa, mesurats en unes condicions determinades. D'entre els mètodes de caracterització citats, destacar el de microscòpia electrònica d'escombratge i l'experimental. El de microscòpia electrònica d'escombratge és un dels més versàtils ja que permet caracteritzar morfològicament tota la superfície de la membrana, de manera relativament ràpida i senzilla i sobretot podent-la examinar globalment. Tanmateix, els resultats que ofereix aquesta tècnica són qualitius en forma d'imatge, i per tant, es va considerar prou important el desenvolupament d'una eina que permetés obtenir resultats quantitius, ràpids i sistemàtics a partir de les citades imatges. Fruit d'això es va desenvolupar IFME[®], un programa informàtic destinat específicament al tractament i anàlisi d'imatges de membranes obtingudes amb el microscopi electrònic (malgrat també es pot usar en d'altres àmbits), el qual compleix exactament amb els paràmetres citats.

El segon mètode destacable, l'experimental corresponent al rebuig de sòlids, és prou important no només degut a que permet caracteritzar les membranes, sinó que correspon en si mateix al seu ús final. I aquí sorgeix un nou element crític: els mòduls destinats a l'ús de les membranes. El disseny del mòdul afecta directament i de manera important al rendiment de la membrana: un mal disseny pot implicar un inadequat flux sobre la mateixa i l'aparició de fenòmens com l'embrutiment o la polarització que tenen com a conseqüència una sensible reducció del flux i fins i tot, una modificació del tall de la membrana. És per això, que es van considerar diversos mòduls, i per cada un d'ells es va realitzar un estudi de la dinàmica de fluid (CFD) per tal d'estudiar-ne el seu comportament i optimitzar-lo en els casos necessaris. Els mòduls utilitzats van ser tres: un de circular, un format per canals en serpenti i un que incloïa un sistema de disc rotatori davant la membrana. Tots tres utilitzaven membranes planes. Els resultats van mostrar el bon rendiment del mòdul amb disc rotatori i del format per canals en serpenti, i en canvi, un mal rendiment del mòdul circular. Tanmateix, es proposen unes modificacions per aquest darrer les quals millorarien substancialment el seu rendiment.

La segona etapa va consistir en l'obtenció de membranes compostes mitjançant l'ús de carbó activat. Això va incloure la síntesi de les membranes, la seva caracterització i la comparació amb les membranes polimèriques precursors. Els mètodes utilitzats van ser els mateixos que en l'etapa anterior. La comparativa va ser tant a nivell morfològica com a nivell de rendiment de membrana. Es van obtenir dos tipus de membranes compostes: les formades per una capa i per dues. En les formades per una capa, el carbó es va afegir juntament amb el polímer i el solvent, de manera que quedava una mescla homogènia a partir de la qual s'obtenia el film i posteriorment la membrana. En les formades per dues capes, el carbó es va afegir a la part superior del film un cop estava format, però abans d'obtenir la membrana en el bany de coagulació.

Els resultats van mostrar que l'addició de carbó activat no modificava les propietats morfològiques de les membranes, i conseqüentment, la seva capacitat de separació. Així, és possible disposar de membranes compostes amb carbó activat, el qual es pot utilitzar per adsorbir aquelles substàncies desitjades, i alhora no modificar la capacitat de separació de la membrana polimèrica precursora.

Finalment, la tercera etapa va contemplar el desenvolupament de reactors de membrana enzimàtics (EMR). Aquesta part és la més interessant des del punt de vista innovador i de les tendències de recerca actuals, en les que la intensificació de processos desenvolupa un paper important, i en aquest cas, es produeix una unitat de procés en la que hi tenen lloc simultàniament un fenomen de reacció i de separació.

Es van produir dos tipus de membranes enzimàtiques. Una primera que va incloure un enzim sòlid i que es va immobilitzar entre dues capes de membrana; és a dir, l'enzim va quedar atrapat sense enllaç químic. I una segona i principal, que va incloure un complex enzimàtic líquid que es va enllaçar químicament al carbó activat de dues maneres: directament a ell i mitjançant l'ús d'un catió metàl·lic, que en aquest cas va ser el Cu(II). D'aquesta manera, el carbó activat adsorbeix el coure, i l'enzim s'enllaça a aquest darrer. Aquesta és una tècnica que està essent aplicada des de fa diverses dècades i descrita en diverses referències bibliogràfiques on es demostra el seu potencial (tècnica IMAC). D'aquest darrer tipus de reactor se'n van obtenir de dos menes, de manera similar a les d'obtenció de membranes compostes: d'una capa, on el complex es va addicionar juntament amb el polímer i el solvent obtenint una mescla homogènia de tots els components, i de dues capes, addicionant el complex damunt el film polimèric, però abans d'introduir-lo al bany de coagulació i obtenir la membrana. El carbó activat va mostrar una bona capacitat d'adsorció tant pel metall com per l'enzim directament. Així, totes les membranes enzimàtiques sintetitzades van mostrar una adequada immobilització de l'enzim ja que en cap cas es va observar pèrdua del mateix i una bona reactivitat i per tant, es va aconseguir un bon equilibri entre la velocitat de reacció i la de separació. Els reactors monocapa obtinguts amb l'enzim líquid enllaçat químicament són els que van oferir un rendiment global millor, ja que permeten l'obtenció d'aquells components més desitjats, mantenen inalterada la capacitat de separació de la membrana, són vàlids també per processos difusius i són sistemes molt compactes. Com s'ha comentat, el treball desenvolupat en aquesta etapa respon a una primera recerca bàsica amb reactors enzimàtics basats en polisulfona i carbó activat i inicia una línia de recerca a desenvolupar en treballs propers.

Summary (English version)

The main purpose of this thesis was the synthesis of selective polymeric membranes. Research on membranes and on membrane processes has been developed since many years, but the effort made on membrane functionality in order to increase their application field has increased in recent years. The utilization of hydride materials has been demonstrated to be an important approach in many fields of science, and particularly, in separation processes (for example, in polymeric/zeolite systems). In this work, activated carbon was used to obtain composite membranes. The incorporation of carbon materials in membranes has improved their efficiency. They offer the potential of combine the simple utilization of polymers with the functional properties of carbon materials. Nevertheless, the incorporation of the activated carbon responds also to a second objective: the production of enzymatic membrane reactors by taking advantage of its adsorption capability. Therefore it is possible to obtain a single unit which carries out two processes: separation and reaction. This is process intensification that it is one of the main research trends. This type of membrane reactor offers some advantages compared with the preparation of soluble or encapsulated enzymes as the increment of their immobilization stability, the facilitated product separation of an initial mixture, the possibility of recover and reutilize the immobilized enzyme, and in most cases this stability is greater because the enzymes are functionalized on the polymeric support.

The scope of the work presented on this document involves three main stages: a first one devoted to the study of the synthesis of polymeric membranes in order to obtain a wide range of morphologies and so far, a wide range of different molecular weight cut-off membranes. To reach this objective, the variables which influence the synthesis of membranes need to be controlled, and correlations between the synthesis conditions and the morphology parameters of membranes are desired. A second stage involves the addition of activated carbon to the previous polymeric membranes and its characterization in order to carry out the third stage concerning on the synthesis of enzymatic membrane reactors based on polysulfone and activated carbon, which holds the roll of supporting the enzymes in several ways. Therefore, the justification and motivation of this work concerns to the use of activated carbon as a support of the enzymes, due to its adsorption capability and the implication of the produced system concerning to a single unit which performs two processes: reaction and separation.

In the first stage, which the main purpose of the work consisted on the synthesis and characterization of the membranes, the scope was carefully defined because of the large number of variables that can be considered. The synthesis was performed using the immersion precipitation method, the polymer used was polysulfone, and first of all, the effect of its concentration in the polymeric mixture was studied. Secondly, the type of solvent was also investigated (basically DMF and NMP).

When the best conditions of these variables were encountered based on the final objective, the effect of the composition of the coagulation bath was deeply studied. The membrane characterization included the more common methods as the scanning electron microscopy, the force atomic microscopy, the experimental technique of solid exclusion and the contact angle. Membranes were also mechanical characterized by strain-stress tests and the results obtained were quite interesting. Results demonstrated that with the variations of the coagulation bath it is possible to obtain a wide range of membrane morphologies with a cut-off range from 25 to 700 kDa, which can be used for micro and ultrafiltration processes (reference 2 of the appendix 3).

Related to the utilized methods, those which were more useful, under the author's point of view, were the scanning electron microscopy (SEM) and the solid rejection experiments. The SEM is one of the most versatile method because allows to characterize morphologically almost all the membrane surface, in a quick and simple way and with the possibility of examine globally the entire membrane surface. Unfortunately, the results obtained with this technique are qualitative (obtaining an image format), and for this reason it was considered necessary to develop a tool that would allow obtaining quantitative results, quickly and systematically from the images. The result was the development of IFME[®]. It is a software created specifically to treat and analyze membrane images obtained with the scanning electron microscopy (although it can also be used in other applications), which accomplishes with the desired functions. Reference 1 reproduced in the appendix 3, shows the possibilities of the software and the advances that its use implies in membrane synthesis.

The second highlighted method, the experimental one, is so important because it is not only a characterization method but also the way in which the membranes are finally used and designed for. At this time, a critical factor emerges: the membrane modules used. The module operation affects directly and importantly the performance of the membrane. A wrong design could imply a non-adequate flux flow over the membrane, which facilitates the phenomena of fouling and polarization that reduces the membrane flow and other properties. For this reason, several modules were considered, used and also simulated with computational fluid dynamics, and in those necessary cases, were also optimized. The modules used were three: a circular and a channeled one and one which used a rotating disk over the membrane. All of them used flat membranes. The results showed a good performance with the channeled module and with the one that use the rotating disk, but for the circular one the performance was deficient. Therefore, some reliable modifications are proposed in order to increase it. References 3 and 4 that are rewritten in the appendix 3 show the CFD study and the results obtained.

The second stage consisted on the synthesis of composite membranes by adding activated carbon. It included the production of the membranes and also their characterization (using the same techniques of the previous stage) and comparison with the precursor polymeric membranes. The comparison was held in morphological terms and also related to their performance. Two types of composite membranes were obtained. One with a single layer, which the activated carbon was added to the polymeric solution at the beginning of the process. Therefore, a homogeneous film and membrane were obtained. The second type of composite membrane was formed by two layers. The activated carbon was added over the surface of the obtained film before immersing it in the coagulation bath, and therefore, producing the membrane. Results showed that the addition of the carbon did not modify the morphology of the membranes and therefore, their separation capability.

Consequently, it is possible to obtain composite membranes with activated carbon, which can be used to adsorb desired components because of their adsorption capability and without modify the performance of the precursor polymeric membrane. Reference 2 attached in the appendix 3 illustrates the results of this study.

Finally, the third stage of the work consisted on the production of enzymatic membrane reactors. This part is the most interesting one considering the innovation and the global actual research trends, in which process intensification holds an important roll. Two types of enzymatic reactors were obtained. The first one contained a solid enzyme which was immobilized between two membrane layers (without chemical bond). The second one contained an enzymatic liquid complex with was bounded directly to the activated carbon, or by using an ion metal which was previously adsorbed by the activated carbon. This technique, called IMAC, is referenced bibliographically in several articles where its potential is described. Related to this second type of enzyme, two different membrane reactors were obtained: one containing a single layer and another one containing two layers, in a similar way to the performed when obtaining the composite membranes: adding the complex to the polymeric mixture, or adding the complex over the obtained film before producing the membrane.

The activated carbon shows a good capability to adsorb either the metal or the enzyme. Therefore, all the obtained enzymatic membranes, immobilized successfully the enzyme because no detection of it occurred in any stream and also reactivity results were adequate since reaction products were obtained in all cases. A good equilibrium between the kinetics of the reaction and the membrane flux was achieved. The monolayer enzymatic membrane reactors are those which showed better overall results, since the desired reaction product could be obtained, the separation capability of the membrane was not altered at all, the system is also valid for diffusive processes and the system is very compact. As it was commented, this last part work concerns to a first research stage related to the production of enzymatic membranes reactors from polysulfone and activated carbon, and initiates a new research line to be developed in the future. Reproduced references 5 and 6 of the appendix 3 illustrate this last part of the work.

Notació

Abreviacions

BET	Equació de Brunauer-Emmett-Teller
CA/AC	Carbó activat
CFD	Computació de la dinàmica de fluids
DMF	Dimetil-formamida
EMR	Reactor enzimàtic de membrana
GPC	Cromatografia de permeació de gel
h	Hora
HPLC	Cromatografia líquida d'alta precisió
IPA	Iso-propanol
l	Litre
m	Metre
MWCO	Tall de la membrana en pes molecular
n	Número de mostres
NMP	N-metil pirrolidona
NS	No solvent
P	Polímer
PES	Poliètersulfona
PSf	Polisulfona
S	Solvent
THF	Tetrahidrofurà

Símbols romans¹

A	Àrea (m ²)
C _f	Concentració en l'alimentació
C _p	Concentració en el permeat
CI	Interval de confiança
cov	Covariància
DA	Grau d'assimetria
E	Expectació matemàtica
f	Retenció d'un component
fc	Factor de grup de simetria
g	Número de grups de simetria

¹ En els símbols (romans i grecs) que s'especifiquen les unitats és perquè aquestes sempre són les mateixes, en canvi, en aquells que no apareixen és perquè varien i per tant, s'especifiquen en cada cas.

J	Flux ($L/m^2 \cdot h$)
L	Permeabilitat ($L/m^2 \cdot h \cdot bar$)
P	Pressió
Q	Cabal
R	Constant dels gasos
s	Desviació estàndard
T	Temperatura
t	Estadístic t-Student
v	Velocitat (m/s)

Símbols grecs

μ	Potencial químic
χ	Factor d'interacció Flory – Huggins
ν	Viscositat cinemàtica
μ	Viscositat dinàmica
ρ	Densitat
ω	Velocitat angular (rad/s)
Ω	Velocitat de rotació (rpm)
α	Resistència mecànica (m)
τ	Esforç

Llistat de figures

<i>Figura 2.1. Tall transversal d'una membrana no porosa (a) i d'una porosa (b).</i>	6
<i>Figura 2.2. Tècniques d'inversió de fases per difusió. Vapor com a no solvent (a), evaporació del solvent (b) i precipitació per immersió (c).</i>	7
<i>Figura 2.3. Esquema del procés d'inversió de fases per precipitació per immersió.</i>	8
<i>Figura 2.4. Diagrama ternari del sistema polímer – solvent – no solvent.</i>	10
<i>Figura 2.5. Representació del procés de formació de membrana en un diagrama ternari.</i>	10
<i>Figura 2.6. Representació del procés de descomposició instantani i retardat.</i>	11
<i>Figura 2.7. Interfície del programa Ternafas.</i>	14
<i>Figura 2.8. Diagrames ternaris sistemes H₂O-DMF-PSf i H₂O-DMA-PSf.</i>	15
<i>Figura 2.9. Diagrama ternari pel sistema H₂O-DMF-AC.</i>	15
<i>Figura 2.10. Esquema del microscopi electrònic d'escombratge.</i>	16
<i>Figura 2.11. Microscopi de força atòmica [W11]</i>	17
<i>Figura 2.12. Acció del cantilever i tip del microscopi de força atòmica [W11].</i>	18
<i>Figura 2.13. Hidrofobicitat d'una membrana.</i>	19
<i>Figura 2.14. Gràfic de tensió – estirament.</i>	20
<i>Figura 3.1. Diagrama de blocs del programa IFME®.</i>	25
<i>Figura 3.2. Fotografies de tall transversals d'una membrana simètrica (dreta) i d'una membrana asimètrica (esquerra).</i>	28
<i>Figura 3.3. Grau d'asimetria de diverses membranes.</i>	29
<i>Figura 3.4. Superfície d'una membrana amb pocs i grans porus.</i>	31
<i>Figura 3.5. Imatge transformada de la superfície d'una membrana amb pocs i grans porus.</i>	31
<i>Figura 3.6. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat de la superfície d'una membrana amb pocs i grans porus.</i>	32
<i>Figura 3.7. Superfície d'una membrana amb molts petits porus.</i>	33
<i>Figura 3.8. Imatge transformada de la superfície d'una membrana amb molts petits porus (a) i gràfic de distribució de porus (mida vs nombre).</i>	34
<i>Figura 3.9. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat de la superfície d'una membrana amb molts petits porus.</i>	34
<i>Figura 3.10. Tall transversal d'una membrana amb macroporus.</i>	35
<i>Figura 3.11. Imatge transformada del tall transversal d'una membrana amb macroporus.</i>	35
<i>Figura 3.12. Resultats gràfics de l'anàlisi de simetria del tall transversal d'una membrana amb macroporus.</i>	36
<i>Figura 3.13. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat del tall transversal d'una membrana amb macroporus.</i>	37
<i>Figura 3.14. Tall transversal de tres fotografies d'una mateixa membrana.</i>	37
<i>Figura 3.15. Fotografies transformades del tall transversal d'una mateixa membrana.</i>	38

Figura 3.16. Resultats gràfics de l'anàlisi de simetria de talls transversal de tres fotografies d'una membrana.	38
Figura 3.17. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat de talls transversal de tres fotografies d'una membrana.	39
Figura 3.18. Resultats globals de l'anàlisi d'una membrana a partir de tres fotografies de talls transversal.	39
Figura 3.19. Fotografies originals de membranes amb variacions en la capa densa.	40
Figura 3.20. Correlacions entre la concentració de DMF i la porositat, mida de porus, asimetria, capa densa i gruix de membrana en l'estudi del cas de la variació de la capa densa superior.	41
Figura 3.21. Fotografies de membranes de polisulfona obtingudes amb diversos banys de coagulació amb quocients volumètrics de 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 i 0:100 en aigua i IPA. Autor: W.C. Kools. Amb permís.	42
Figura 3.22. Correlacions entre la concentració d'IPA i la porositat, mida de porus i asimetria en l'anàlisi d'un cas bibliogràfic amb IFME®.	43
Figura 4.1. Barres amb espirals Neurtek Instruments 0235100.	48
Figura 4.2.- (a) Barra pel·liculadora per la síntesi de membranes i (b) Aplicador K-101P Coater Applicator (R.K. Print Coat Instruments Ltd.).	49
Figura 4.3. (a) Imatge d'una gota sobre la superfície d'una membrana obtinguda amb 20% de PSf en DMF i amb un bany de coagulació (b) Mateixa imatge filtrada per determinar l'angle de contacte.	51
Figura 4.4. Resultats de SEM de membranes preparades amb diverses concentracions de polímer: (a) 10%, (b) 15% i (c) 20%. 100% d'aigua en el bany de coagulació.	53
Figura 4.5. Correlació entre la concentració de polímer i la mida de porus i desviació estàndard.	53
Figura 4.6. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 10% PSf i DMF. Diversos banys de coagulació: (a) 100%IPA, (b) 67%IPA+33%DMF i (c) 50%IPA+50%H ₂ O.	54
Figura 4.7. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 100% IPA al bany de coagulació i 20% PSf i (a) 80% NMP i (b) 80% DMF en la mescla polimèrica.	56
Figura 4.8. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 100% v. d'aigua al bany de coagulació i 20% de PSf i (a) 80% DMF i (b) 80% de NMP a la mescla polimèrica.	57
Figura 4.9. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 25% v. d'aigua i 75% v. de solvent al bany de coagulació i 20% PSf i (a) 80% de DMF i (b) 80% de NMP en la mescla polimèrica.	58
Figura 4.10. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 50% v. d'aigua i 50% v. d'IPA al bany de coagulació i 20% PSf i (a) 80% de DMF i (b) 80% de NMP en la mescla polimèrica.	59
Figura 4.11. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i diversos banys de coagulació: (a) 100% H ₂ O, (b) 95% H ₂ O i de 5% DMF, (c) 85% H ₂ O i de 15% DMF, (d) 70% H ₂ O i de 30% DMF, (e) 63% H ₂ O i de 37% DMF, (f) 50% H ₂ O i de 50% DMF, (g) 40% H ₂ O i de 60% DMF i (h) 25% H ₂ O i de 75% DMF.	62
Figura 4.12. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb aigua i solvent.	62
Figura 4.13. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i diversos banys de coagulació: (a) 100% H ₂ O, (b) 75% H ₂ O i 25% IPA, (c) 63% H ₂ O i 37% IPA, (d) 50% H ₂ O i 50% IPA, (e) 40% H ₂ O i 60% IPA, (f) 30% H ₂ O i 70% IPA, (g) 20% H ₂ O i 80% IPA, (h) 10% H ₂ O i 90% IPA i 100% IPA.	65
Figura 4.14. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb aigua i 2-propanol.	65
Figura 4.15. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i diversos banys de coagulació: (a) 100% IPA, (b) 86% IPA i 14% DMF, (c) 75% IPA i 25% DMF, (d) 67% IPA i 33% DMF, (e) 54% IPA i 46% DMF i (f) 43% IPA i 57% DMF.	68

Figura 4.16. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb 2-propanol i solvent.	68
Figura 4.17. BET Micromeritics ASAP 2020.	69
Figura 4.18. Partícula de carbó (a) abans i (b) després d'estar en contacte amb DMF.	70
Figura 4.19. Resultats de SEM de membranes carbonoses d'una capa: (a) sense carbó, (b) 0,5% i 8 μm , (c) 4,1% i 8 μm , (d) 0,5% i 45 μm i (e) 4,1% i 45 μm .	72
Figura 4.20. Fotografia d'una membrana polimèrica i d'una membrana composta d'una capa.	72
Figura 4.21. Fotografia d'una membrana carbonosa de dues capes (a) i resultats de SEM de membranes carbonoses de dues capes, (b) Superfície superior, (c) Tall transversal i (d) Superfície inferior.	74
Figura 4.22. Exemple dels perfils de porus en un pla zx d'una imatge topogràfica d'AFM.	75
Figura 4.23. Resultats d'AFM de membranes obtingudes amb 20% de PSf en DMF i diversos banys de coagulació: (a) 100% H_2O , (b) 70% H_2O i 30% DMF, (c) 62% H_2O i 38% DMF, (d) 50% H_2O i 50% DMF, (e) 40% H_2O i 60% DMF i (f) 25% H_2O i 75% DMF.	77
Figura 4.24. Resultats d'AFM de membranes obtingudes amb 20% de PSf amb DMF i diversos banys de coagulació: (a) 100% H_2O , (b) 75% H_2O i 25% d'IPA, (c) 62% H_2O i 38% d'IPA, (d) 50% H_2O i 50% d'IPA, (e) 40% H_2O i 60% d'IPA, (f) 30% H_2O i 70% d'IPA, (g) 20% H_2O i 80% d'IPA i (h) 10% H_2O 90% d'IPA.	80
Figura 4.25. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb 2-propanol i solvent.	81
Figura 4.26. Resultats d'AFM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i DMF i amb diversos banys de coagulació: (a) 86% IPA i 14% DMF, (b) 66% IPA i 34% DMF, (c) 55% IPA i 45% DMF i (d) 43% IPA i 57% DMF.	82
Figura 4.27. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb 2-propanol i solvent.	83
Figura 4.28. Resultats d'AFM de membranes carbonoses obtingudes amb 20% de PSf i DMF en diversos banys de coagulació: (a) 100% H_2O , (b) 90% IPA i 10% H_2O i (c) 50% H_2O i 50% DMF.	84
Figura 5.1. Banys de coagulació usats en la caracterització mecànica.	88
Figura 5.2. Equip Zwick, model 1445 per proves de tensió.	89
Figura 5.3. Mòduls de Young de les membranes polimèriques i compostes.	89
Figura 5.4. Límit elàstic de les membranes polimèriques i compostes.	90
Figura 5.5. Tensió màxima determinada per les membranes polimèriques i compostes.	91
Figura 5.6. Tensió de trencament per les membranes polimèriques i compostes.	91
Figura 5.7. Estirament a tensió de màxima de les membranes polimèriques i compostes.	92
Figura 5.8. Estirament final de les membranes polimèriques i compostes.	92
Figura 5.9. Gràfic de tensió – estirament per membranes obtingudes amb: (a) aigua al bany de coagulació i (b) sense aigua al bany de coagulació.	93
Figura 6.1. Mòduls de membrana usats: (a) Mòdul rotatori, (b) Mòdul serpentí i (c) Mòdul circular.	96
Figura 6.2. Mòdul de membrana plana circular.	97
Figura 6.3. Esquema del mòdul circular amb dimensions.	98
Figura 6.4. Detall del volum computacional i malla de càlcul del mòdul circular.	98
Figura 6.5. Trajectòries de partícules i contorns i vectors de velocitat en el pla transversal central pel cas del mòdul circular.	99
Figura 6.6. Contorns de pressió i esforç (Pa) damunt la membrana pel cas del mòdul circular.	99
Figura 6.7. Esquema de la modificació del mòdul circular i detall d'un pla longitudinal de la malla.	100

Figura 6.8. Contorns de velocitat (m/s) de el mòdul circular modificat.	100
Figura 6.9. Contorns de velocitat (m/s) en el pla transversal i trajectòries de partícules en el mòdul circular modificat.	101
Figura 6.10. Contorns d'esforç i pressió (Pa) en el mòdul circular modificat.	101
Figura 6.11. Contorns de velocitat (m/s) i trajectòries de partícules pel cas de flux directe a la membrana en el mòdul circular.	102
Figura 6.12. Contorns d'esforç i pressió (Pa) sobre la membrana i vectors de velocitat (m/s) prop del centre pel cas de flux directe a la membrana en el mòdul circular.	102
Figura 6.13. Mòdul serpenti de membrana plana.	103
Figura 6.14. Esquema del mòdul serpenti amb dimensions.	103
Figura 6.15. Geometria i mallat del volum de control per la simulació del mòdul serpenti.	104
Figura 6.16. Contorns de velocitats (m/s) en el pla central paral·lel al flux i trajectòria de partícules en el mòdul serpenti.	105
Figura 6.17. Contorns d'esforç i pressió (Pa) damunt la membrana en el mòdul serpenti.	105
Figura 6.18. Mòdul rotatori de membrana plana.	106
Figura 6.19. Esquema del mòdul rotatori amb dimensions.	107
Figura 6.20. Solució adimensional de Navier-Stokes en la capa límit sobre els casos semblants a: (a) la membrana i (b) el disc.	109
Figura 6.21. Esquema del volum de control simulat en el mòdul rotatori A.	110
Figura 6.22. Contorns de velocitat (m/s) en el pla transversal central del mòdul rotatori A i B.	111
Figura 6.23. Vectors de velocitat (m/s) en el pla paral·lel central a la membrana.	112
Figura 6.24. Vectors de velocitat (m/s) en: (a) el pla transversal central i (b) capa límit de la membrana del pla transversal central del mòdul A rotatori.	112
Figura 6.25. Contorns de turbulència en: (a) el pla transversal central i (b) capa límit de la membrana del pla transversal central del mòdul A rotacional.	113
Figura 6.26. Trajectòries de partícules per al mòdul rotacional A i B.	113
Figura 6.27. Contorns de pressió (Pa) en la superfície de membrana i disc pel mòdul A rotatori.	113
Figura 6.28. Perfil de pressió en la recta $y=0$ sobre la membrana i el disc pel mòdul A rotatori.	114
Figura 6.29. Contorns d'esforç (Pa) en la superfície de la membrana i del disc pel mòdul A rotatori.	114
Figura 6.30. Perfil d'esforç en la recta $y=0$ sobre la membrana i el disc pel mòdul A rotatori.	115
Figura 6.31. Contorns de velocitat axial (m/s) en el pla del disc en el mòdul A rotatori.	115
Figura 6.32. Variació de l'esforç amb la velocitat de rotació en el disc i la membrana pel mòdul A i mòdul B rotatoris.	116
Figura 6.33. Comparació entre els esforços teòrics i predits per Fluent pels mòduls rotatoris en la membrana (a) i el disc (b).	116
Figura 6.34. Distribució radial de l'esforç teòric i predit per Fluent en la membrana pel mòdul A rotatori.	117
Figura 6.35. Components de l'esforç a la membrana en diverses velocitat de rotació pel mòdul A rotatori.	117
Figura 6.36. Perfils d'esforç amb el radi, en el disc i en la membrana i a diverses velocitat de rotació en el mòdul A rotatori.	118
Figura 6.37. Variació de la pressió amb la velocitat de rotació en la membrana i disc pels mòduls A i B rotatoris.	119

Figura 6.38. Variació del logaritme de pressió amb el logaritme de velocitat de rotació segons el model teòric i els resultats de Fluent en la membrana i en el disc pels mòduls A i B rotatoris.	120
Figura 6.39. Distribució de la pressió amb el radi a diverses velocitats de rotació a la membrana i pel mòdul A rotacional.	120
Figura 6.40. Correlació entre la velocitat de sortida de retingut i la velocitat de rotació en els mòduls A i B rotacionals.	121
Figura 6.41. Comparativa dels esforços sobre la membrana en els diversos mòduls.	122
Figura 6.42. Solució de l'equació de Ferry-Faxen: (a) analítica (b) numèrica i bibliogràfica per a $R=0,9$.	124
Figura 6.43. Disseny d'experiments per a la caracterització del rendiment de les membranes.	125
Figura 6.44. Estructura química dels dextrans.	125
Figura 6.45. Cromatògraf de líquid amb columna de permeació de gel.	126
Figura 6.46. Equip experimental per l'ús de les membranes.	126
Figura 6.47. Resultats experimentals de la caracterització del rendiment de membranes en funció de la càrrega i mida de partícula de carbó activat.	129
Figura 6.48. Resultats de la caracterització de permeabilitats (d'aigua i dextrans) per a membranes polimèriques i compostes.	130
Figura 6.49. Estudi de la variabilitat dels cabals en funció de la TMP en el mòdul rotatori i en la membrana comercial de PES.	131
Figura 6.50. Resultats de la capacitat de separació de la membrana comercial de PES i de l'obtinguda amb 15% de PSf i aigua al bany de coagulació.	132
Figura 6.51. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb aigua al bany de coagulació.	132
Figura 6.52. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 50% d'aigua i 50% de DMF al bany de coagulació.	133
Figura 6.53. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 25% d'aigua i 75% de DMF al bany de coagulació.	133
Figura 6.54. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 50% d'aigua i 50% d'IPA al bany de coagulació.	133
Figura 6.55. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 25% d'aigua i 75% d'IPA al bany de coagulació.	133
Figura 7.1. Resultats cromatogràfics corresponents a l'activitat de l'enzim sòlid en una mescla d'oligosacàrids, a diverses concentracions: (a) 80 g/l, (b) 40 g/l, (c) 10 g/l, (d) 2 g/l, (e) 0,5 g/l.	143
Figura 7.2. Cinètica de la formació de glucosa de les reaccions corresponents a l'avaluació de l'activitat de l'enzim sòlid.	144
Figura 7.3. Resultats cromatogràfics corresponents a l'activitat del complex enzimàtic líquid en el dextrà de 200 kDa a diverses concentracions: (a) 2 ml/l i (b) 0,44 ml/l.	145
Figura 7.4. Nivells d'adsorció de metall per diversos carbons activats (propis i comercials).	146
Figura 7.5. Resultats cromatogràfics corresponents a la formació del complex (a) i (b) carbó activat – enzim i (c) i (d) carbó activat – metall – enzim a diverses concentracions d'enzim: (a) i (c) 100 ml/l i (b) i (d) 250 ml/l.	147
Figura 7.6. Esquema dels tres tipus de reactors enzimàtics de membrana obtinguts.	148
Figura 7.7. Resultats cromatogràfics corresponents al rendiment dels reactors de membranes amb l'enzim sòlid en dues quantitats: (a) 0,5g i (b) 3g.	148
Figura 7.8. Resultat cromatogràfic corresponent al rendiment del reactor de membrana format per la membrana comercial de 8kDa (taula 4.1) amb 3g d'enzim sòlid.	149

Figura 7.9. Resultat cromatogràfic corresponent al rendiment del reactor de membrana d'una capa: (a) senyals corresponents a la mostra inicial, permeat i retingut, (b) permeat. _____ 150

Figura 7.10. Resultats cromatogràfics corresponents al rendiment dels reactors de membrana de dues capes: (a) Complex format per CA - Enzim i (b) CA - Cu - Enzim. 151

Llistat de taules

<i>Taula 2.1. Alguns dels polímers utilitzats per obtenir membranes polimèriques poroses i no poroses</i>	6
<i>Taula 2.2. Paràmetres d'interacció de Flory-Huggins per alguns sistemes ternari</i>	13
<i>Taula 2.3. Processos amb membranes produïts per diferència de pressió</i>	21
<i>Taula 3.1. Mòduls inclosos en el programa IFME®</i>	24
<i>Taula 3.2. Arxius de resultats generats</i>	26
<i>Taula 3.3. Resultats numèrics de l'anàlisi de la superfície de la membrana amb pocs i grans porus</i>	32
<i>Taula 3.4. Resultats numèrics de l'anàlisi de la superfície de la membrana amb molts petits porus</i>	33
<i>Taula 3.5. Resultats numèrics de l'anàlisi de la simetria del tall transversal d'una membrana amb macroporus</i>	35
<i>Taula 3.6. Resultats numèrics de l'anàlisi de regularitat del tall transversal d'una membrana amb macroporus</i>	36
<i>Taula 3.7. Resultats numèrics de l'anàlisi de simetria de talls transversal de tres fotografies d'una membrana</i>	38
<i>Taula 3.8. Resultats numèrics de l'anàlisi de regularitat de talls transversal de tres fotografies d'una membrana</i>	39
<i>Taula 3.9. Resultats numèrics de membranes amb variacions de la capa densa</i>	41
<i>Taula 3.10. Resultats d'anàlisi de diverses membranes obtinguts amb IFME®</i>	42
<i>Taula 4.1. Membranes comercials usades</i>	46
<i>Taula 4.2. Propietats físico-químiques de la polisulfona</i>	47
<i>Taula 4.3. Propietats físico-químiques dels solvents utilitzats</i>	47
<i>Taula 4.4. Propietats físico-químiques dels no-solvents utilitzats</i>	48
<i>Taula 4.5. Disseny d'experiments quan a la síntesi de membranes</i>	50
<i>Taula 4.6. Angles de contacte per diverses membranes compostes i polimèriques</i>	51
<i>Taula 4.7. Disseny d'experiments per l'estudi del solvent com a variable</i>	55
<i>Taula 4.8. Disseny d'experiments per l'estudi de la variació del bany de coagulació</i>	59
<i>Taula 4.9. Resultats de la caracterització de carbó activat per BET</i>	70
<i>Taula 4.10. Disseny d'experiments per membranes carbonoses d'una capa</i>	70
<i>Taula 6.1. Principals propietats dels mòduls de membranes utilitzats</i>	97
<i>Taula 6.2. Resultats de l'avaluació de l'embrutiment en el mòdul circular, serpentí i rotatori a 9 bar</i>	132
<i>Taula 6.3. Comparació del radi de porus de membranes en funció de si es determinen directament o per l'equació de Ferry-Faxen</i>	134
<i>Taula 7.1. Caracterització del carbó activat produït al laboratori per BET</i>	140
<i>Taula 7.2. Relació entre el logaritme de massa i el tipus de compost</i>	142

1.- Introducció general

Al marge dels processos de separació clàssics (destil·lació, absorció, decantació, etc.) les separacions amb membranes corresponen a un procés relativament nou. Per bé que ja trobem referències d'aquest procés a l'any 1861 quan Graham va publicar uns primers experiments de diàlisi usant membranes sintètiques [B7], es pot dir que la intensitat en la recerca i en la posada en pràctica d'aquesta tecnologia és recent. Una definició clàssica de membrana la va establir Mulder [B7] essent una membrana una barrera selectiva entre dues fases. En efecte, l'ús d'un procés de membrana té com a objectiu la separació d'un o més compostos d'una mescla usant un material selectiu i a partir d'una força impulsora.

Amb l'anterior paràgraf s'iniciava més o menys el capítol introductori del document corresponent al treball de recerca, elaborat per l'autor d'aquesta tesi, a fi i efecte d'optar al Diploma d'Estudis Avançats. D'això en fa més de dos anys, i a l'escriure aquesta tesi i després de la feina realitzada, l'autor qüestiona si aquella definició que va donar Mulder, o considerar les separacions amb membranes processos recents, continua essent encara vàlida. Proposo deixar aquesta consideració pel final d'aquest document, a les conclusions generals, potser el lector podrà entendre i també formar la seva opinió amb més raó de coneixement...

1.1.- Motivació i antecedents

La motivació d'aquesta tesi es va formar a partir de dos subjectes i de la curiositat que despertava conèixer el què produiria la seva interacció: es tracta de les membranes i del carbó activat. El pas dels anys i la investigació feta ha determinat que les aplicacions dels processos amb membranes són molt amplis, i que les perspectives futures de recerca per continuar trobant més aplicacions estan lluny d'esgotar-se. Un dels punts claus recau en la possibilitat de sintetitzar molts tipus de membranes, de materials molt diversos, etc. Hom pot descobrir que en realitat, els processos i materials que la paraula membrana engloba són de naturalesa molt variada. D'altre banda existeix el carbó activat, del qual també se'n fa molta recerca no només en aplicacions, sinó en la seva obtenció, millorant cada cop més la seva principal característica: la capacitat d'adsorció. I què pot succeir doncs si ho combinem? Aquest treball dóna una resposta a aquesta pregunta, d'entre les múltiples que es podrien estudiar.

L'ús de materials híbrids ha estat demostrat que és una aposta important en moltes àrees de la ciència i particularment, dels processos de separació. Exemples d'això els trobem en els sistemes polímer/zeolita [P41], arenes dispersades en matrius polimèriques [P44] o ja en additius carbonosos continguts en membranes polimèriques [P45, P42].

En efecte, la incorporació de materials carbonosos dins de les membranes, ha aconseguit augmentar l'eficiència de les mateixes. Les membranes de naturalesa carbonosa ofereixen el potencial de combinar la utilització senzilla dels polímers amb les bones propietats de separació dels tamisos moleculars carbonosos. Les perspectives actuals indiquen que les membranes carbonoses són uns materials de separació capaços de superar els principals reptes als que s'enfronta la tecnologia existent [P17].

Fruit d'aquestes bases, la investigació en l'obtenció de membranes polimèriques selectives, títol d'aquesta tesi, usant el carbó activat com a agent responsable d'aquesta selectivitat (mitjançant la síntesi de membranes compostes) ret resultats prometedors, però no només pel propi carbó, sinó per altres substàncies que es poden enllaçar químicament a aquest degut a les seves propietats d'adsorció. D'entre elles, figuren els enzims, els quals poden ser utilitzats per tal d'obtenir reactors de membrana enzimàtics, que alhora, responen també a una de les tendències actuals quan a recerca: la intensificació de processos, és a dir, aconseguir en una sola etapa més d'un procés, en aquest cas, separació i reacció. Aquests reactors de membranes ofereixen alguns avantatges respecte a les preparacions d'enzims solubles o encapsulats com l'augment de l'estabilitat d'emmagatzematge de l'enzim, la separació facilitada dels productes d'interès d'una mostra complexa, la possibilitat de recuperar i tornar a utilitzar l'enzim immobilitzat, i en la majoria de casos aquesta estabilitat és major degut a què els enzims es troben funcionalitzats en el suport polimèric [P9]. Aquesta funcionalització enzimàtica s'aconsegueix mitjançant tècniques com l'adsorció, formació d'enllaç covalent [P35] o atrapament en la matriu polimèrica. Existeixen un gran nombre de publicacions relacionades amb el disseny i aplicació de bioreactors catalítics fent servir suports polimèrics amb enzims immobilitzats [P6, P10, P11, P22 i P28].

La realització d'aquesta tesi ha suposat l'inici d'una nova línia d'investigació dins del grup de recerca, i de fet, l'inici de recerca amb membranes polimèriques. Fins llavors, només s'havia treballat amb membranes ceràmiques comercials. Això va suposar la carència de coneixement, i sobretot la no existència de cap equip ni instrument relacionat amb la síntesi de les membranes, fet que va requerir destinar-hi recursos i temps, sobretot al llarg dels primers anys de treball.

1.2.- Abast de la tesi

Un cop definida la motivació d'aquesta tesi, l'abast queda determinat per les següents etapes: una primera d'obtenció de membranes polimèriques i la seva caracterització, una segona consistent en la incorporació de carbó activat (i també la seva caracterització) i una tercera consistent en l'obtenció dels reactors de membrana enzimàtics. Es preveu completar les dues primeres i realitzar una primera recerca bàsica de l'última, deixant oberta una línia d'investigació en aquest sentit. A continuació es citen els paràmetres bàsics que es consideren.

Quan a l'obtenció de membranes, es considera únicament un mètode de síntesi: la immersió per precipitació, i un únic polímer: la polisulfona. Les variables que es consideren són la concentració de polímer, el tipus de solvent i la composició del bany de coagulació. Per les membranes compostes, es considera bàsicament un tipus de carbó comercial, considerant les variables de càrrega i mida de partícula. Per l'última etapa es considera també un carbó activat propi, el qual millora significativament la capacitat d'adsorció, sintetitzat en el laboratori per altres membres del grup de recerca i en el marc de col·laboració per assolir objectius conjunts.

Quan als enzims, se'n consideren dos: un de sòlid no soluble, i un complex enzimàtic líquid. El sòlid s'immobilitzarà en la membrana per atrapament, i el líquid per complexació (enllaç químic) amb el carbó activat i el metall.

Quan a la caracterització de les membranes, es consideren bàsicament les tècniques de microscòpia electrònica d'escombratge, microscòpia de força atòmica, angle de contacte, experimentals de rebuig de sòlids i mecàniques de tensió. Aquestes tècniques corresponen a les més habituals en aquest àmbit.

Finalment, quan a l'ús de les membranes, es consideren tres mòduls de membrana diferents, tots ells de membrana plana. Dos de disseny habitual (un de circular i un amb canals en serpenti) i un de disseny innovador que inclou discs rotatoris prop de la membrana. Aquest darrer mòdul pertany a grup de recerca de la Universitat Tecnològica de Compiègne (França) on s'hi va realitzar una estada de recerca.

L'àmbit d'aplicació inclou dextrans comercials i una mescla d'oligòmers obtinguts en el grup de recerca a partir d'hidròlisi àcida de closques d'avellana. La tècnica analítica de detecció d'aquestes substàncies és la cromatografia de permeació de gel.

1.3.- Objectius de la tesi

Tenint en compte la motivació, els antecedents i l'abast del projecte, es llisten els objectius generals que aquesta tesi comprèn:

- Obtenció i caracterització de membranes polimèriques
- Obtenció i caracterització de membranes compostes amb carbó activat
- Obtenció de reactors enzimàtics de membrana
- Caracterització i optimització dels mòduls de membrana usant mitjançant computació de dinàmica de fluids

Per cada un d'aquests objectius, els específics a assolir són els següents:

- Obtenció i caracterització de membranes polimèriques
 - a) Obtenció de "know-how" sobre la síntesi de membranes
 - b) Obtenció de membranes
 - c) Caracterització de les membranes, incloent:
 - a. Microscòpia electrònica d'escombratge
 - b. Microscòpia de força atòmica
 - c. Rebuig de sòlids (flux i tall de membrana)
 - d. Angle de contacte
 - e. Tensió – estirament
 - d) Desenvolupament d'una eina per quantificar les propietats morfològiques
 - e) Optimització del procés de síntesi de membranes
- Obtenció i caracterització de membranes compostes amb carbó activat
 - a) Obtenció de membranes carbonoses d'una i de dues capes
 - a. Estudi de la influència de mida de partícula
 - b. Estudi de la influència de la càrrega de carbó
 - b) Caracterització de les membranes compostes (mateixes tècniques)
- Obtenció de reactors enzimàtics de membrana
 - a) Estudi de l'activitat dels enzims

- a. Enzim sòlid insoluble (xilanases)
- b. Complex enzimàtic líquid
- b) Estudi de l'adsorció de metall pel carbó activat
- c) Estudi de la formació del complex carbó – metall – enzim
- d) Obtenció de les membranes enzimàtiques
 - a. Per atrapament
 - b. Per enllaç químic amb el carbó i amb el carbó – metall
 - i. Reactors d'una capa
 - ii. Reactors de dues capes
- e) Caracterització experimental de les membranes enzimàtiques
- Caracterització i optimització de la dinàmica de fluid en els mòduls usats
 - a) Caracterització mitjançant CFD de la dinàmica de fluids
 - b) Optimització dels mòduls

1.4.- Organització de la tesi en el document

Després d'aquest capítol introductori general, el capítol 2 descriu bibliogràficament tots els aspectes relacionats amb les membranes, a títol d'introducció, els quals són objecte del treball d'aquesta tesi. En aquest sentit, es descriuen els principals tipus de membranes que existeixen, els mètodes usats per caracteritzar-les, els processos en què intervenen, etc. Aquelles altres nocions bibliogràfiques o teòriques no referents directament a les membranes i que s'utilitzen puntualment, es descriuen en el capítol on se'n mostren els resultats, per tal de facilitar-ne la comprensió.

A continuació, el capítol 3 està dedicat al programa informàtic IFME[®] que es va desenvolupar, d'acord amb els objectius, per tal de quantificar aquelles propietats morfològiques de les membranes que es determinen qualitativament amb els microscopis. Va ser una de les primeres tasques a realitzar, el resultat de la qual va ser utilitzada al llarg de tota la tesi.

A partir d'aquí, els capítols estan ordenats pel tipus de caracterització realitzada en les membranes. Per tant, en cada capítol existeix un apartat per a les membranes polimèriques i un altre per a les compostes. D'aquesta manera, el capítol 4 està dedicat a l'obtenció i caracterització morfològica de les membranes, que inclou els resultats obtinguts amb el microscopi electrònic d'escombratge i el microscopi de força atòmica.

El capítol 5, es dedica a la caracterització mecànica de les mateixes, centrada en els tests tensió – estirament per les membranes polimèriques i les compostes.

A continuació, el capítol 6 està dedicat a la caracterització del rendiment de les membranes, que inclou tant l'estudi del flux com del tall de les mateixes. Degut a què en aquest cas s'usen ja els mòduls de les membranes i aquests, tenen un paper decisiu en els resultats, el capítol està dividit en dues seccions: en una primera es mostren els resultats de la caracterització i optimització dels diversos mòduls, i en la segona es mostren els resultats anteriorment esmentats, on es comprova la influència dels citats mòduls.

El capítol 7 aborda ja les membranes enzimàtiques. Primerament es mostra l'estudi realitzat sobre l'activitat dels enzims, en segon lloc la formació dels diversos complexos i finalment, l'obtenció dels diversos tipus de reactors de membrana i el seu rendiment.

Finalment, el capítol 8 aborda les conclusions generals d'aquesta tesi.

Per tant, l'organització de la presentació d'aquest document, no respon exactament amb la seqüencialització dels objectius de la tesi, sinó que respon a una estructura que permet al lector entendre millor els diversos resultats que es presenten.

2.- Les membranes

En aquest capítol s'exposen les nocions bàsiques sobre les membranes, la seva caracterització i els processos en els quals intervenen. Primer, cal definir què és una membrana i de què està formada. A continuació, cal saber quina és la seva morfologia, ja que sovint, en això es basa la seva utilitat. Cal conèixer també quins són els mètodes per caracteritzar-la (com conèixer les seves propietats) i finalment, s'ha d'abordar com o en quins processos es poden utilitzar. La versatilitat de les membranes és gran ja que es poden obtenir en un gran nombre de morfologies i alhora, es poden utilitzar en un gran nombre de processos.

2.1.- Les membranes

En aquesta secció es defineix primerament què és una membrana. Tot seguit, es comenten els materials amb què es poden formar i quines són (o poden ser) les seves característiques.

Mulder [B7] defineix les membranes com una barrera selectiva entre dues fases, la qual permet un procés de separació. És una barrera allò que impedeix o trava la lliure circulació, i selectiu allò que distingeix d'entre alguna qualitat. Aplicant aquestes definicions a les membranes, hom pot explicar que aquestes són materials que a través seu, permeten circular algunes espècies d'entre una mescla (per diverses raons que més endavant es comentaran); i justament per aquest fet, la segona part de la definició: la separació. El fet que quelcom d'entre una mescla sigui capaç de travessar la membrana a diferència d'altre, té com a conseqüència aquest procés. Llavors, resulta obvi parlar també de dues fases: aquella on es troben les espècies susceptibles de travessar la membrana i aquell on es troben les que ho han aconseguit.

Les membranes poden ser sintetitzades a partir de molts materials. I no només d'un material, sinó de diversos alhora (s'anomenen llavors membranes compostes). A grans trets i tenint en compte els materials, podem classificar les membranes en polimèriques, inorgàniques i líquides.

Les membranes polimèriques són aquelles que com el nom indica, estan formades a partir d'un polímer. Un polímer és aquella substància que està constituïda per una seqüència d'unitats monomèriques (més gran de tres) i que sovint, això li dóna un alt pes molecular. Els polímers usats per tal d'obtenir membranes són molts. En la taula 2.1. es mostra un llistat dels més habituals.

Les membranes inorgàniques són aquelles formades per materials de naturalesa diversa com els ceràmics, vítrics o metàl·lics, entre altres. D'aquest grup, el material més usat és el ceràmic, el qual està format per un metall (alumini, titani, etc.) i un no-metall (nitrur, carbur, etc.).

Finalment, les membranes líquides són aquelles en què el propi líquid actua com a barrera. D'aquest tipus, se'n pot distingir tres grups: les membranes líquides de volum (un volum de líquid separa dues fases líquides), les d'emulsió (es basen en fases no miscibles) i les suportades (en aquest cas, el líquid està confinat en una matriu polimèrica porosa).

En aquest treball, s'han utilitzat només membranes polimèriques. Les membranes polimèriques es poden dividir en dos grans grups: les membranes poroses i les no poroses. Bàsicament, el tipus de polímer utilitzat és el que condiciona si la membrana és porosa o no (taula 2.1). En les membranes poroses, el fluid que circula a través de la mateixa ho fa bàsicament per un mecanisme de convecció (passa a través dels porus), mentre que en les membranes no poroses, el mecanisme és el de difusió. La figura 2.1 mostra una membrana porosa i una de no porosa. En aquest treball, s'han utilitzat membranes poroses, i concretament, s'ha utilitzat la polisulfona (PSf) com a polímer.

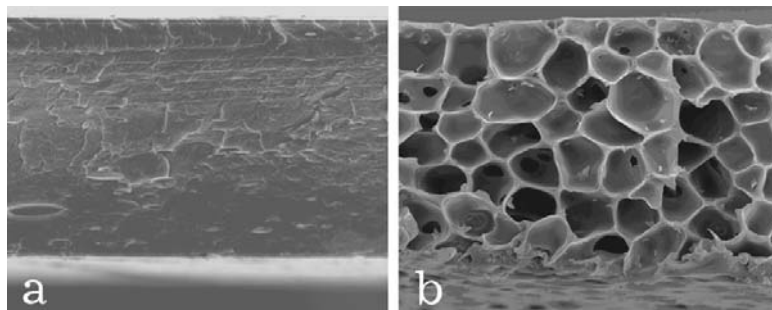


Figura 2.1. Tall transversal d'una membrana no porosa (a) i d'una porosa (b).

Taula 2.1. Alguns dels polímers utilitzats per obtenir membranes polimèriques poroses i no poroses

Polímers per obtenir membranes poroses.	Polímers per obtenir membranes no poroses.
Policarbonat (PC)	Acetat de cel·lulosa (CA)
Poliàmida (PA)	Poliestirè
Polisulfona (PSf)	Clorur de polivinil (PVC)
Politetrafluoroetilè (PTFE – tefló)	Polietilè
Polipropilè (PP)...	Polimetilpentè...

2.2.- Síntesi de membranes

Un cop definides les membranes, s'aborda en aquesta secció els processos que s'utilitzen per tal de sintetitzar-les.

Existeixen un gran nombre de tècniques com el gravat de porus, la sinterització, l'estirament, la lixiviació templada, etc., tots ells ben descrits en la bibliografia [B7]. Però potser és la tècnica d'inversió de fases una de les més usades, degut a la seva facilitat i a la seva versatilitat per poder obtenir un ampli ventall de membranes. Aquesta tècnica es basa en la separació de la fase polimèrica d'una mescla que conté un solvent i un polímer, mitjançant processos termodinàmics, que solen incloure una tercera fase formada per un no solvent. Aquesta separació es pot produir a causa d'un canvi de temperatura, d'una reacció o d'un procés de difusió. Aquesta última és la més usada i es basa en la posada en contacte de la solució polimèrica a un vapor o un líquid (no solvent) la qual cosa produeix un canvi en la composició local del polímer produint un film polimèric sòlid (una membrana).

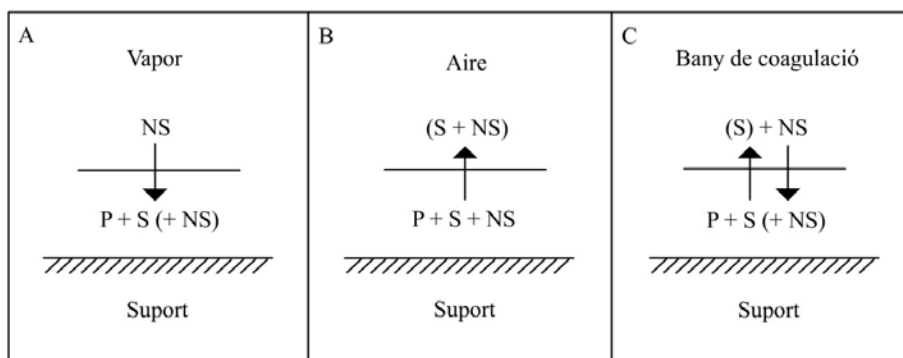


Figura 2.2. Tècniques d'inversió de fases per difusió. Vapor com a no solvent (a), evaporació del solvent (b) i precipitació per immersió (c).

La inversió de fase per difusió es pot produir aplicant tres tècniques. La figura 2.2 les mostra esquemàticament. Es pot produir la coagulació del polímer per absorció del no solvent des d'una fase vapor, per migració del solvent per evaporació (per exemple, a l'atmosfera) o per immersió de la solució polimèrica en un bany de coagulació, el qual conté el no solvent (precipitació per immersió).

2.2.1.- Inversió de fase per precipitació per immersió

En aquest treball, el mètode concret utilitzat ha estat el d'inversió de fase per precipitació per immersió. A continuació es descriurà el procés.

El primer pas per tal d'obtenir la membrana mitjançant aquesta tècnica consisteix en preparar una mescla polimèrica la qual contingui el solvent (S) i el polímer (P). El rang de concentracions habitual és entre 10 i 30% en pes en polímer. Per sota d'aquesta concentració, la quantitat de polímer és tant baixa que la membrana en comptes de tenir una estructura porosa com la que mostra la figura 2.1, té canals que travessen tota la membrana, llavors aquesta perd la selectivitat, almenys en el rang microporòs. Per sobre d'aquesta concentració, la solució és massa viscosa per a poder procedir a formar el film.

Aquesta solució cal tenir-la en agitació el temps suficient perquè el polímer es dissolgui perfectament i la temperatura ha d'estar controlada.

Un cop la solució està llesta, s'obté un film sobre un suport (usualment vidre) amb la mateixa. El film es pot obtenir mitjançant un aplicador de gruix controlat. A continuació, es diposita el suport amb el film dins d'un bany de precipitació (o coagulació), el qual conté principalment el no solvent (NS), malgrat també pot contenir solvent i on la temperatura és controlada. Aquest fet implica que s'iniciï un procés de transferència de matèria on el solvent es difon al bany de coagulació (flux J_2) mentre que el no solvent ho fa al film polimèric (flux J_1). Passat un temps, el bescanvi provoca una situació en la que la solució polimèrica esdevé termodinàmica inestable i es produeix una descomposició de la solució la qual provoca una solidificació del polímer. En aquest punt la morfologia del polímer queda plenament definida i immòbil. Depenent de si es tracta d'un polímer amorf o semi cristal·lí, resulta un sistema vitri o cristal·lí. La figura 2.3 mostra esquemàticament el procés.

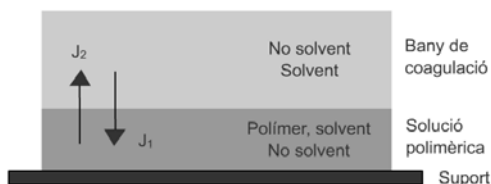


Figura 2.3. Esquema del procés d'inversió de fases per precipitació per immersió.

Els fluxos es poden definir a partir de la relació fenomenològica descrita per l'expressió 2.1.

$$J_i = -\sum_{j=1}^2 L_{ij} \cdot (\phi_i, \phi_j) \cdot \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \quad (i=1,2) \quad (2.1)$$

On $-\partial\mu/\partial x$, el gradient de potencial químic, és la força impulsora per la transferència de massa del component i per qualsevol lloc del film i L_{ij} és el coeficient de permeabilitat. D'aquesta manera els fluxos J_1 i J_2 són definits com es mostra en l'equació 2.2.

$$\begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \cdot \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - L_{12} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \\ J_2 &= -L_{21} \cdot \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - L_{22} \cdot \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.2)$$

A partir d'aquestes expressions, es fa necessari el coneixement dels potencials químics o els factors que els determinen. La teoria de Flory-Huggins [B3] defineix l'energia lliure de Gibbs d'una mescla a partir d'uns paràmetres d'interacció (χ) tal i com mostra l'equació 2.3.

$$\Delta G_m = RT \cdot (n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2 + n_3 \cdot \ln \phi_3 + \chi_{12} \cdot n_1 \cdot \phi_2 + \chi_{13} \cdot n_1 \cdot \phi_3 + \chi_{23} \cdot n_2 \cdot \phi_3) \quad (2.3)$$

On R és la constant de gasos, T la temperatura i els subíndexs es refereixen al no solvent (1), solvent (2) i polímer (3). n és el número de mols i ϕ la fracció volumètrica. Els paràmetres d'interacció es poden assumir independents a la concentració per bé que rigorosament s'ha demostrat que no ho són [T1]. Diversos estudis, han mostrat que mentre la suposició que és constant pels parells polímer – solvent i polímer – no solvent té un error baix, no és així pel parell solvent – no solvent on cal no considerar-la [P2]. Existeixen diverses compilacions bibliogràfiques on es poden trobar els citats paràmetres [B14, P2, P32].

En el procés d'obtenció de les membranes, un dels parells que juga un paper fonamental és el no solvent – polímer. En general, quan la interacció entre ambdós components és alta, el procés d'inversió de fase es produeix molt ràpidament (i per tant, també la membrana), mentre que quan la interacció és baixa, el procés és lent.

Finalment, l'energia lliure es pot relacionar amb el potencial químic a partir de l'equació 2.4.

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 \quad (2.4)$$

Els paràmetres de l'equació que defineix els fluxos, que com s'ha dit són fenomenològics, es poden expressar en termes de coeficients de difusió i de coeficients de fricció. Els coeficients de fricció es poden definir a partir de les relacions de Stefan-Maxwell tenint en compte parells binaris [T4].

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \nabla \mu &= - \sum_{j=1}^3 R_{ij} \cdot c_j \cdot (v_i - v_j) \quad (i = 1,2,3) \\ \nabla \mu_1 &= -R_{12} \cdot c_2 \cdot (v_1 - v_2) - R_{13} \cdot c_3 \cdot (v_1 - v_3) \\ \nabla \mu_2 &= -R_{21} \cdot c_1 \cdot (v_2 - v_1) - R_{23} \cdot c_3 \cdot (v_2 - v_3) \\ \nabla \mu_3 &= -R_{31} \cdot c_1 \cdot (v_3 - v_1) - R_{32} \cdot c_2 \cdot (v_3 - v_2) \end{aligned} \quad (2.5)$$

R_{ij} són els coeficients de fricció i v_i i v_j són les velocitats mitjanes. C_i és la concentració del component i .

En el sistema intervenen doncs, tres components: el solvent, el no solvent i el polímer, es tracta d'un sistema ternari. En aquest cas, és necessari que els tres components siguin miscibles. Aquests sistemes es representen típicament en un diagrama ternari com mostra la figura 2.4. Els punts que es troben als vèrtexs dels triangles representen una composició del 100% del component, els que es troben en una de les arestes del triangle representen mescles binàries i qualsevol punt intern representa una mescla ternària. La zona ombrejada correspon a una zona on existeixen dues fases i on la composició de cada una es pot determinar a partir de les línies d'equilibri. La resta del diagrama correspon a una sola fase.

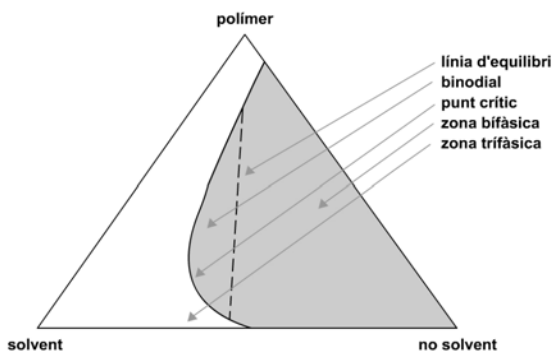


Figura 2.4. Diagrama ternari del sistema polímer – solvent – no solvent.

El procés de formació de membrana parteix doncs d'una mescla polimèrica termodinàmicament estable. Normalment i tal com mostra la figura 2.3 correspon a un punt localitzat en la línia que defineix mescles binàries de polímer i solvent, malgrat aquesta mescla inicial també pot contenir no solvent. El procés comença quan la mescla entra en contacte amb el no solvent i la fracció d'aquest augmenta seguint el camí mostrat en la figura 2.5. Quan s'assoleix la binodal (frontera entra la zona d'una fase i de dues) s'inicia la descomposició formant-se dues fases i el procés finalitza quan el polímer es solidifica.

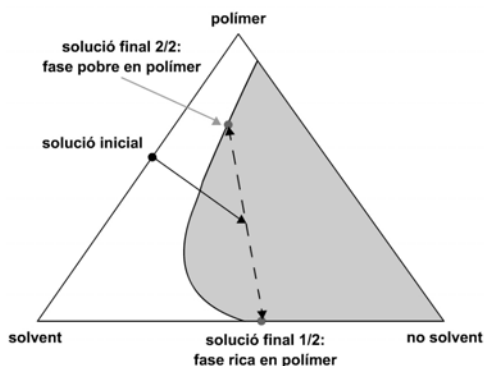


Figura 2.5. Representació del procés de formació de membrana en un diagrama ternari.

Com ha estat comentat anteriorment, quan la interacció entre el polímer i el no solvent és alta (el procés és ràpid), la binodal es troba molt propera a l'eix polímer – solvent. I també a l'invers.

Cal tenir en compte que el procés de descomposició es pot desenvolupar de dues maneres: d'una manera instantània o de manera retardada. La figura 2.6 mostra esquemàticament els dos processos. Quan es produeix la descomposició, els primers efectes tenen lloc sobre el film corresponent a la mescla polimèrica que està en contacte amb el no solvent (part superior) i a mesura que avança el temps, a les zones més allunyades d'aquest. D'aquesta manera, quan comença el procés, el punt *b* del gràfic correspon a la composició de la part superior del film, mentre que el punt *a* correspon a la composició de la part inferior.

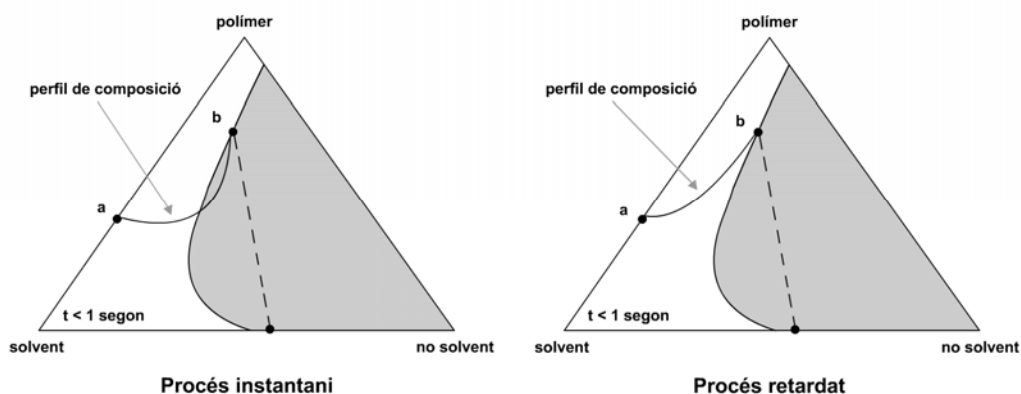


Figura 2.6. Representació del procés de descomposició instantani i retardat.

El punt *b* està determinat per les relacions d'equilibri a la interfície del film/bany on $\mu_1(\text{film}) = \mu_1(\text{bany})$. Quan el procés finalitza, la composició de la part inferior del film és la mateixa que la superior (punt *b*).

En el cas de la descomposició instantània, alguns punts inferiors a la capa límit superior ja han creuat la binodial després de la immersió indicant que la descomposició ha començat immediatament. En canvi en la retardada, totes les composicions de zones per sota de la capa límit superior encara estan en la regió d'una sola fase. Això significa que la descomposició no es produeix immediatament després de la immersió sinó després d'un cert temps; les composicions de les zones que es troben sota la capa límit aniran creuant la binodial progressivament.

El fet de que la descomposició sigui instantània o retardada implica morfologies completament diferents. En el primer cas, s'obtenen membranes amb capes límits superiors poroses i obertes, amb estructures asimètriques i sovint, amb presència de macroforats. En el cas contrari s'obtenen capes superiors denses i estructures simètriques. Un dels mètodes per determinar el tipus de descomposició són mesures per transmissió de llum (resultats qualitius). A continuació s'explica perquè es dona un procés o bé un altre [T3].

El procés de formació de porus es produeix perquè una zona saturada de polímer s'expandeix. Això passa quan el polímer es troba immers en un bany de coagulació de solvent i no solvent, on aquests dos estan involucrats en un procés de difusió. Per tant, el creixement del nucli depèn del gradient de concentració de l'entorn en que es trobi, provocat per la diferència de potencial degut a la interacció del solvent i no solvent. La fi d'aquesta expansió es pot produir per dues circumstàncies. En primer lloc perquè el gradient de concentració hagi disminuït suficientment, o perquè el polímer no tingui més espai físic per créixer degut als espais que ocupen els altres nuclis de polímer, que també s'han expandit. En el cas d'un procés instantani, el que governa és el gradient de concentració que limita el creixement dels nuclis. A més, aquest gradient divergeix en la direcció en què es produeix la difusió i per tant, provoca estructures asimètriques, que s'entenen per mides de porus distintes en funció de la direcció esmentada. En el cas del procés retardat, el factor limitant en tot el volum polimèric és l'espai físic que pot créixer cada nucli polimèric. I com que el polímer està homogèniament repartit en tota la solució polimèrica, es formen porus d'igual mida produint una estructura simètrica. En aquest cas, els gradients de concentració són molt baixos, degut fonamentalment a la poca interacció entre el solvent i el no solvent.

Així doncs, si els procés és instantani es poden formar macroforats, els quals consisteixen en buits que es formen entre l'estructura porosa de la membrana i que poden arribar a tenir mides similars a la del gruix de la mateixa. La causa concreta de la seva formació no està clara i per tant, no hi ha cap model que la predigui [T3]. Alguns autors ho atribueixen a la inestabilitat hidrodinàmica que es produeix a l'interfície entre el bany de coagulació i el film polimèric [P24], d'altres a fenòmens de convecció en la solució polimèrica deguts a la tensió superficial i gradients de densitat [P31, W10]. També hi ha teories que apunten a un procés de difusió entre la mescla polimèrica i els macroporus, que actuaria com a bany de coagulació [P33, T4]. Tanmateix, si que es sap en quines condicions és probable que es formin. En primer lloc, cal que el procés de formació de la membrana sigui instantani (malgrat no és causa suficient), i en segon lloc, l'augment de la concentració de polímer també n'afavoreix la formació.

2.2.2.- Programa informàtic Ternafas®

A partir de la teoria comentada en l'apartat anterior, es fa palès la necessitat de disposar de diagrames ternaris polímer – solvent – no solvent per tal de tenir una descripció del fenomen que té lloc en el procés d'obtenció de les membranes. D'aquesta manera, s'ha desenvolupat el programa informàtic Ternafas® per tal de poder obtenir els diagrames ternaris a partir dels factors d'interacció de Flory – Huggins dels components. El procés de càlcul no és trivial i requereix solució numèrica.

2.2.2.1.- Mètode de càlcul

L'abast del programa inclou el càlcul de la binodal per un sistema ternari. La binodal és la corba que separa la zona de miscibilitat (una fase) de la zona d'immiscibilitat (dues fases). En el cas de la síntesi de membranes, no és fins que s'assoleix la zona d'immiscibilitat que es produeix la solidificació de la solució polimèrica i l'obtenció de la membrana.

Per tal de calcular les binodals per un sistema ternari, s'utilitza en aquest cas la teoria de Flory – Huggins. Segons aquesta teoria, l'energia lliure de Gibbs es defineix segons l'expressió 2.3. mostrada anteriorment.

Aquesta expressió es pot expressar en termes de potencial químic tal i com mostra l'expressió 2.6. per a cada component (el subíndex 1 fa referència al no solvent, el 2 al solvent i el 3 al polímer).

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_1}{R \cdot T} &= \ln \phi_1 + 1 - \phi_1 - s \cdot \phi_2 - r \cdot \phi_3 + (g_{12} \cdot \phi_2 + \chi_{13} \cdot \phi_3) \cdot (\phi_2 + \phi_3) - s \cdot \chi_{23} \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 - \\ &\quad \phi_2 \cdot u_1 \cdot u_2 \cdot \frac{dg_{12}}{du_2} \\ \frac{s \cdot \Delta\mu_2}{R \cdot T} &= s \cdot \ln \phi_2 + s - \phi_1 - s \cdot \phi_2 - r \cdot \phi_3 + (g_{12} \cdot \phi_1 + \chi_{23} \cdot s \cdot \phi_3) \cdot (\phi_1 + \phi_3) - \\ &\quad \chi_{13} \cdot \phi_1 \cdot \phi_3 + \phi_1 \cdot u_1 \cdot u_2 \cdot \frac{dg_{12}}{du_2} \\ \frac{s \cdot \Delta\mu_3}{R \cdot T} &= r \cdot \ln \phi_3 + r - \phi_1 - s \cdot \phi_2 - r \cdot \phi_3 + (\chi_{13} \cdot \phi_1 + \chi_{23} \cdot s \cdot \phi_2) \cdot (\phi_1 + \phi_2) - g_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

En l'anterior expressió, s i r corresponen als quocients v_1/v_2 i v_1/v_3 respectivament (on v correspon als volums molars). El terme u es defineix segons

l'equació 2.7 i finalment, cal constatar que el coeficient d'interacció entre el solvent i no solvent s'expressa com a g degut a què no és una constant sinó que depèn de la concentració, de manera que $g_{12} = g_{12}(u_2)$.

$$u_1 = \frac{\phi_1}{\phi_1 + \phi_2} \quad (2.7)$$

Les línies d'equilibri són aquelles que connecten les dues fases que coexisteixen i que formen la binodal. Per cada fase existeix una determinada composició que es denomina en la diluïda ϕ'_1 , ϕ'_2 i ϕ'_3 i en la concentrada ϕ''_1 , ϕ''_2 i ϕ''_3 . Per tal de poder definir la binodal, cal determinar les anteriors composicions. Una d'elles es fixa per tal d'iniciar el càlcul i per tant calen cinc equacions. Aquestes corresponen a les 3 definides en les equacions 2.6 i les dues restants corresponen al balanç de matèria segons mostres les expressions 2.8.

$$\sum \phi'_i = 1 \quad \& \quad \sum \phi''_i = 1 \quad (2.8)$$

A continuació només cal resoldre numèricament el sistema. És un problema d'ajust ja que cal trobar els valor de les constants citades, les quals impliquin que la diferència de potencial químic en les dues fases sigui el mateix. Per tant, es pot fer servir un procediment d'ajust per mínims quadrats (minimització), tal i com Hsu i Praustnitz van proposar [P16]. Les funcions a minimitzar es mostres en les equacions 2.9.

$$F = \sum f_i^2 \quad (2.8)$$

$$f_1 = \Delta\mu'_1 - \Delta\mu''_1 \quad f_2 = s \cdot (\Delta\mu'_2 - \Delta\mu''_2) \quad f_3 = r \cdot (\Delta\mu'_3 - \Delta\mu''_3)$$

Per tal de solucionar el problema, s'ha utilitzat el paquet matemàtic Matlab®, el qual inclou diverses funcions de minimització, i en aquest cas ha estat necessari l'ús d'un mètode no lineal. Per tal d'evitar que la solució fos trivial (mateixa composició en les dues fases), s'ha introduït un variació en les equacions 2.8 tal i com mostra l'equació genèrica 2.9 (k simbolitza r o s quan s'escau).

$$f_i = k \cdot \frac{\Delta\mu'_i - \Delta\mu''_i}{(\phi'_i - \phi''_i)^2} \quad (2.9)$$

Alhora, cal tenir present que en la resolució d'aquest tipus de problemes, el punt inicial elegit alhora d'iterar, té una importància decisiva per a l'èxit de la minimització. D'aquesta manera, la subrutina permet introduir a l'usuari un punt inicial, però també permet buscar un punt inicial òptim.

Finalment i quan a les dades que es necessiten, el programa disposa d'una biblioteca on té predefinides les constants per a una sèrie de sistemes (taula 2.2) i també permet a l'usuari definir-les.

Taula 2.2. Paràmetres d'interacció de Flory-Huggins per alguns sistemes ternari

Sistema	χ_{13}	χ_{23}	g_{12}	Font
H ₂ O – DMF – PSf	2,2	0,2	$0,5+0,04\cdot\phi_2+0,8\cdot\phi_2^2-1,2\cdot\phi_2^3+0,82\cdot\phi_2^4$	[P2]
H ₂ O – DMAc – PSf	2,2	0,01	$0,185+0,155\cdot\phi_2-1,02\cdot\phi_2^2-1,79\cdot\phi_2^3-1,10\cdot\phi_2^4$	[P32]
H ₂ O – Acetona – AC	1,0	0,05	$1,1-0,42\cdot\phi_2+4,09\cdot\phi_2^2-6,7\cdot\phi_2^3+4,28\cdot\phi_2^4$	[P2]
H ₂ O – Dioxà – AC	1,4	0,4	$0,92-0,69\cdot\phi_2+7,15\cdot\phi_2^2-12,91\cdot\phi_2^3+8,17\cdot\phi_2^4$	[P2]
H ₂ O – DMF – AC	1,4	0,001	$0,5+0,04\cdot\phi_2+0,8\cdot\phi_2^2-1,2\cdot\phi_2^3+0,82\cdot\phi_2^4$	[P2]

El programa ha estat desenvolupat mitjançant programació híbrida usant el paquet Matlab® i el llenguatge Fortran90. El programa és autònom, funciona en una interfície de Windows®, cosa que guia i facilita l'ús i es distribueix en un programa d'instal·lació. La figura 2.7 mostra una de les pantalles principals del programa informàtic.

Figura 2.7. Interfície del programa Ternafas.

2.2.2.2.- Resultats

En aquesta secció es mostren alguns dels diagrames ternaris obtinguts amb el programa Ternafas®. Concretament, es mostren dos sistemes: un amb polisulfona (el polímer utilitzat en aquesta tesi, figura 2.8) i un amb acetat de cel·lulosa, un dels polímers més usats per obtenir membranes denses (figura 2.9).

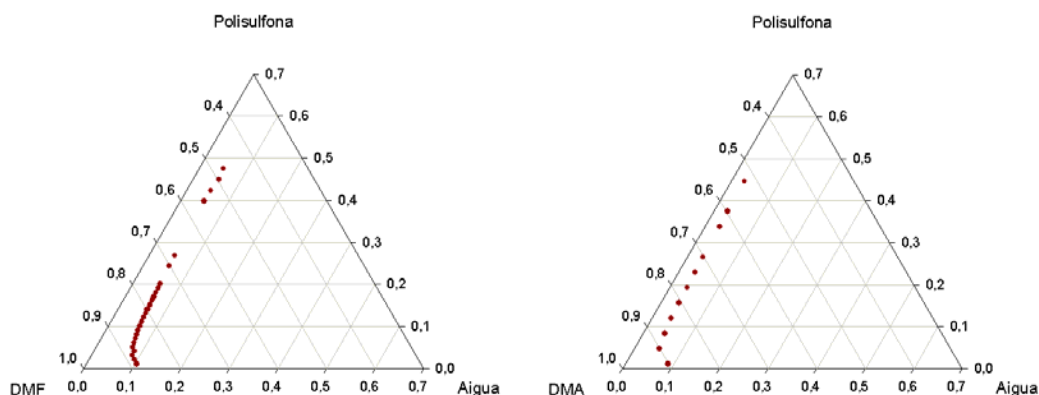


Figura 2.8. Diagrames ternaris sistemes H₂O-DMF-PSf i H₂O-DMA-PSf.

En general, pels sistemes amb polisulfona i aigua la binodal està molt propera a l'eix polímer – solvent. És a dir, la zona d'immiscibilitat s'assoleix ràpidament un cop entren en contacte la mescla polimèrica amb l'aigua. Això és degut a l'alta interacció entre l'aigua i el polímer (les membranes formades es formen molt ràpidament). En canvi, això és al contrari quan s'utilitza un no-solvent amb baixa interacció amb el polímer (com és el cas de l'iso-propanol). També per exemple en el cas de la figura 2.9, la binodal està lluny de l'esmentat eix ja que la interacció entre l'acetat de cel·lulosa i l'aigua és baixa.

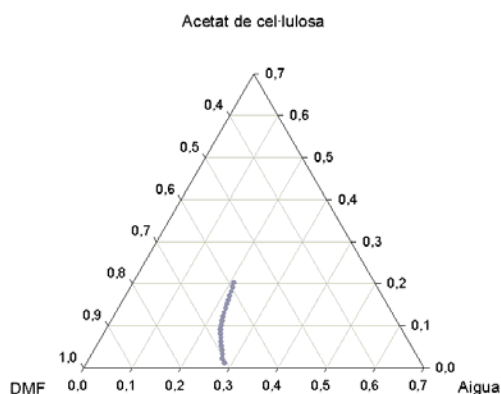


Figura 2.9. Diagrama ternari pel sistema H₂O-DMF-AC.

2.3.- Caracterització de les membranes

Els mètodes de caracterització de membranes són molt nombrosos i alhora molt diversos (és possible caracteritzar molts aspectes de la membrana): tècniques de microscòpia, tècniques basades en l'operació de la membranes (permeabilitat, rebuig de soluts, etc.), porosimetries, etc. Tots aquests mètodes estan molt ben detallats en la bibliografia [B7]. Tanmateix en aquesta secció, es comenten aquells mètodes que s'han utilitzat en aquest treball.

Els principals paràmetres que s'han volgut caracteritzar han estat la morfologia de les membranes i el seu comportament. Per tal de determinar la morfologia de les membranes s'han utilitzat les dues principals tècniques microscòpiques com són la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM) i la de força atòmica (AFM). D'altre banda, per caracteritzar el comportament de les membranes, s'ha utilitzat la tècnica de rebuig de solut (per determinar el tall de la membrana), la de permeabilitat (per conèixer el flux de la membrana) i la d'angle de contacte (per tal de conèixer la hidrofilitat de la membrana. Addicionalment i essent un test prou original, s'han determinat les capacitats de tensió de les mateixes.

2.3.1.- Microscòpia electrònica d'escombratge (SEM)

La microscòpia electrònica d'escombratge permet obtenir imatges de superfície o de talls transversals de membranes. La tècnica es basa en el bombardeig d'electrons sobre la mostra, la qual cosa causa una forta interacció amb la mateixa. Conseqüentment, els àtoms superficials de la mostra alliberen electrons de baixa energia, la qual cosa és aprofitada per a generar una imatge digital. La figura 2.10 mostra un esquema genèric d'un SEM.

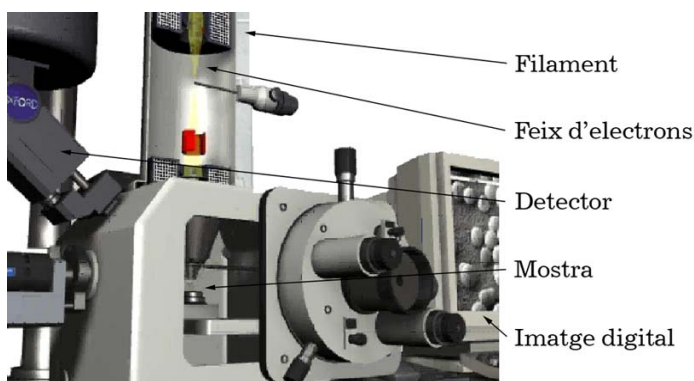


Figura 2.10. Esquema del microscopi electrònic d'escombratge.

La tècnica SEM permet visualitzar estructures magnificades des de dimensions visibles per l'ull humà fins a desenes de nanòmetres (amb els microscopis més avançats). Un dels principals avantatges de la tècnica és la facilitat d'ús i sobretot, la possibilitat de poder examinar fàcilment grans longituds de mostra (en comparació amb la magnificació). En contrapartida, la mostra requereix ser prèviament preparada. En primer lloc cal tallar la mostra. Si es tracta d'una superfície no s'ha de tenir en compte cap precaució, però si es vol obtenir imatges d'un tall transversal, cal tallar la mostra amb cura per tal de no malmetre l'estructura porosa. En aquest treball, les mostres han estat submergides en etanol i immediatament en un bany de nitrogen líquid, per tal de congelar el líquid present a l'interior del porus de la membrana. Això permet trencar la membrana tot i conservant l'estructura porosa. Posteriorment cal muntar la mostra sobre un suport i fer-la conductora. Això es pot aconseguir amb filaments de carbó o amb un bany superficial d'or (metal·lització). Si la mostra no fos conductora, el bombardeig d'electrons no causaria efecte. Alhora, degut al buit que es requereix tant en el procés de metal·lització com en el del propi microscopi, pot ser que es deformi l'estructura de la mostra. Finalment, cal tenir en compte que en funció de la naturalesa de la mostra i el voltatge que es faci servir, es pot cremar la mostra mentre s'examina.

Una segona fase un cop s'han obtingut les imatges és la seva interpretació. Els paràmetres que es poden obtenir de les imatges són referents als porus: disposició, número, distribució, etc. Malauradament, no és possible fer-ho digitalment, de manera que les anàlisi acostumen a ser manuals, amb tot el què això implica. Per tant, uns dels objectius d'aquest treball és desenvolupar un mètode per poder quantificar sistemàtica i ràpidament aquestes propietats. D'això s'ocupa el capítol següent.

2.3.2.- Microscòpia de força atòmica (AFM)

El microscopi de força atòmica (figura 2.11) és un instrument mecànic-òptic que detecta forces a nivell atòmic a través de la mesura òptica del moviment sobre la superfície d'un *cantilever* molt sensible, el qual disposa d'una punta de vidre en forma piramidal, usualment dura (anomenada *tip*). Un feix de làser incideix sobre la part posterior del *cantilever* el qual reflexa la llum en un detector. L'angle d'incidència canvia a mesura que el *cantilever* es mou degut a les forces atòmiques entre la superfície de la mostra i el *tip*. El moviment es produeix en les tres direccions, mentre el *cantilever* dibuixa la superfície de la mostra en detall. Tots els moviments són controlats digitalment. La resolució de l'instrument és de menys d'1 nm i la pantalla de visualització permet distingir detalls en la superfície de la mostra amb una ampliació de diversos milions.

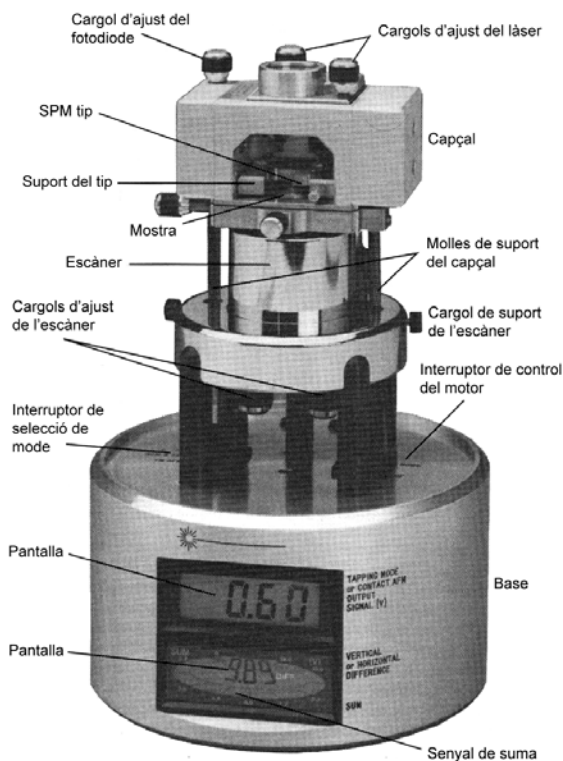


Figura 2.11. Microscopi de força atòmica [W11]

Hi ha diverses modes de treball: el mode de contacte, en el qual el contacte del tip amb la mostra és constant, el mode de no - contacte, on el *cantilever* oscil·la lliurement a l'aire (o en el medi on es trobi) i la freqüència d'aquesta oscil·lació varia segons les forces atòmiques entre la mostra i el *tip* (que estan molt a prop) i el mode semi contacte (*tapping*) on el contacte és alternant. En el cas de les membranes, s'utilitza usualment el mètode de semi - contacte per no malmetre la mostra.

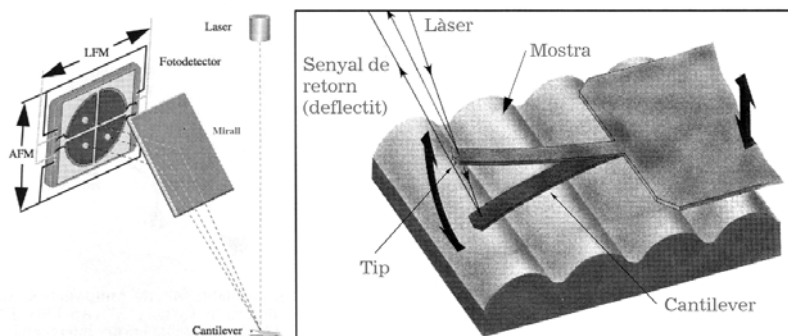


Figura 2.12. Acció del *cantilever* i *tip* del microscopi de força atòmica [W11].

Les dades que s'enregistren són de dos tipus: dades d'alçada i dades de fase. Les dades d'alçada corresponen als canvis de longitud en l'eix vertical, amb el qual s'obté un mapa topogràfic. Les dades de fase s'obtenen a partir dels canvis de l'angle de fase degut a les diferències d'elasticitat de la mostra.

Els avantatges d'aquest mètode són la resolució de les imatges que es poden obtenir, i que la mostra no requereix preparació. En contra, cal tenir un *tip* sempre molt ben afilat, el qual té una vida útil curta i que és car. A més, l'obtenció d'imatges clares i sense defectes significatius és una tasca difícil i tediosa.

Els principals paràmetres que s'obtenen amb aquesta tècnica són el número i distribució de nanoporus i de partícules i la rugositat de la mostra. A diferència del SEM, aquest microscopi acostuma treballar conjuntament amb programes informàtics que quantifiquen aquestes propietats. A més a més, també hi ha certes empreses que es dediquen a desenvolupar programari per aquesta aplicació [W7].

2.3.3.- Permeabilitat i rebuig de sòlids

Si mitjançant els anteriors mètodes es caracteritzava la morfologia de la membrana directament, amb aquests es caracteritza indirectament a partir del seu comportament experimental.

La determinació de la permeabilitat es basa en la mesura del flux de certs líquids o gasos que circula a través de les membranes a diverses pressions. Normalment, es fa servir aigua destil·lada (lliure de sòlids) per tal de poder comparar les diverses membranes. És important que l'aigua estigui lliure de sòlids, ja que sinó es produeix el fenomen de l'embrutiment (bàsicament consisteix en l'obturació dels porus causada pels sòlids en suspensió), la qual cosa fa decreixer el flux. Si el fenomen de l'embrutiment no es produeix, el flux d'aigua és linealment dependent de la pressió de transmembrana. Les unitats usuals per aquest paràmetre són $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$.

La tècnica de rebuig de sòlids és sovint la més usada per tal de determinar el pes molecular de tall de la membrana [B7] (conegut com a MWCO, *molecular weight cut off*) que es defineix com la mida d'aquella substància que la membrana reté en un 90%. L'equació 2.10 [B7] correspon a la definició de retenció d'un component.

Per obtenir aquest paràmetre es realitzen experiments amb una solució que conté una mescla de components de diferent pes molecular. Posteriorment, es determina la retenció de cada un dels components i es calcula una correlació entre ambdós paràmetres, la qual permet obtenir la mida teòrica d'aquella substància retinguda en un 90%.

$$f = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2.10)$$

Referent al rebuig, també s'usa el terme permeabilitat que equival a l'invers de la retenció (1-f/100). Un altre terme també usat en aquesta tècnica és la selectivitat de la membrana, referida a dos components i indica el grau de separació d'un component vers l'altre. Matemàticament, es calcula mitjançant l'equació 2.11.

$$S = 1 - \frac{Q_{C1}/Q_{C2}}{Q_{C1}^*/Q_{C2}^*} \quad (2.11)$$

Q correspon a cabal màssic, C1 al component 1 i C2 al component 2. D'aquesta manera, la selectivitat és 1 quan es separen completament els dos components, i 0 quan el grau de separació és nul.

2.3.4.- Angle de contacte

La mesura de l'angle de contacte consisteix en posar en contacte una gota d'aigua purificada damunt la superfície de la membrana. Llavors, es determina l'angle que forma la junció entre la superfície i la pròpia gota, tal com mostra la figura 2.13. Si l'angle és més petit que 90°, la membrana és hidrofílica, mentre que si l'angle és més gran, la membrana és hidrofòbica. Aquest paràmetre està relacionat amb el grau d'inflament de la membrana a causa de la humitat.

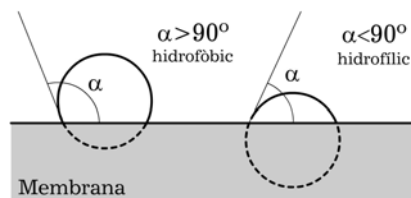


Figura 2.13. Hidrofobicitat d'una membrana.

2.3.5.- Capacitat de tensió d'una membrana

De les propietats mecàniques d'un material, l'anàlisi de tensió és un dels principals. En aquest test es sotmet la mostra a dos forces colineals, de mateixa magnitud sobre els extrems de la mateixa i en la direcció exterior a la mostra. A partir d'aquestes forces, se n'originen d'altres al seu interior, anomenades forces internes. Hipotèticament, aquestes forces es reparteixen igualment en tota la superfície de la mostra, i la força aplicada per unitat de superfície, es coneix com a tensió normal.

Inicialment, abans d'aplicar aquestes forces a la mostra, aquesta es troba en equilibri estàtic. Quan aquesta força és aplicada, el comportament del material experimenta dos fases (figura 2.14). En la primera, es produeix una deformació elàstica del material reversible. Aquesta deformació és linealment proporcional a la tensió aplicada, i respon al model de la llei de Hook. En aquesta fase, es defineixen dues propietats que són el mòdul d'elasticitat (o mòdul de Young) i el límit de proporcionalitat. El mòdul de Young és el quocient entre l'increment de tensió i la deformació que experimenta la mostra, de manera que correspon a la pendent del gràfic mostrat en la figura 2.14 de la regió elàstica. El límit de proporcionalitat correspon al valor de tensió quan s'assoleix la regió plàstica. En aquesta regió, la relació entre la deformació i la tensió aplicada deixa de ser lineal (per tant, la llei de Hook deixa de ser vàlida), i el procés és irreversible. Aquesta fase acaba amb el trencament de la mostra. En la regió plàstica, es determina la tensió màxima aplicada, l'allargament de la mostra en aquesta tensió, la tensió quan es trenca i l'allargament final.

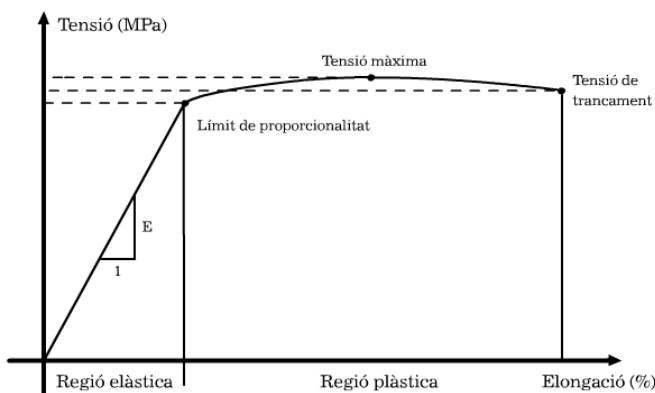


Figura 2.14. Gràfic de tensió - estirament.

A partir del mòdul de Young es determina la rigidesa del material (com més alta és la pendent, més alta és la rigidesa), i el límit de proporcionalitat defineix la resistència del mateix.

La resistència, terme més general, es pot definir com la capacitat que té un material en suportar esforços externs sense trencar-se, deformar-se, etc. La rigidesa es pot definir com la capacitat que té un sòlid elàstic d'oposar-se a una deformació; és a dir, un material és molt rigid quan es trenca havent-se deformat molt poc. La fragilitat es pot definir com la facilitat (en termes de força) d'un material en trencar-se; un material és fràgil quan es trenca aplicant-li poca tensió.

2.4.- Processos amb membranes

Clàssicament, els processos que s'han dut a terme amb les membranes han estat de separació. Tanmateix i des de fa poc temps, degut a la necessitat d'intensificació de processos (terme que es refereix a portar a terme més d'una operació en una sola etapa) s'han incorporat altres operacions a les membranes. Per exemple, la reacció: actualment s'estan invertint esforços en produir membranes les quals puguin desenvolupar separació i reacció paral·lelament. Aquesta és una de les finalitats d'aquest treball.

En aquesta secció però, es resumeixen els diversos processos de separació que es duen a terme amb membranes, els quals continuen sent els principals [T2]. Els diversos processos es poden classificar segons la força impulsora que causa la separació. Bàsicament n'hi ha de dos tipus: la diferència de pressió i la diferència de concentració transmembrana (en cada grup, hi ha alhora diversos processos que es comenten a continuació). Altres forces impulsores són el potencial elèctric o la temperatura.

En el grup en què la força impulsora és la pressió de transmembrana (cas d'aquest treball), el mecanisme de transport dominant és el de convecció: el fluid circula a través de la membrana mitjançant els porus. Llavors, es defineixen diversos processos en funció de la mida de porus i la pressió (taula 2.3).

Taula 2.3. Processos amb membranes produïts per diferència de pressió

Aplicació	Mida de porus	Pressió	Aplicacions
Microfiltració	> 50 nm	< 2 bar	Bactèries, partícules
Ultrafiltració	1 nm - 100 nm	1 - 10 bar	Virus, macromol·lècules
Nanofiltració	< 2 nm	10 - 25 bar	Ions bivalent, microsoluts
Osmosi inversa	< 2 nm	15 - 80 bar	Ions monovalents

Un dels models que defineix aquest mecanisme és la llei de Darcy (equació 2.12). El model relaciona la pèrdua de càrrega amb la velocitat a partir de la viscositat dinàmica i un terme de resistència hidràulica (α [m]). Aquest model es basa en les hipòtesis que el flux difusió és menyspreable i que no hi ha acceleració convectiva.

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\alpha} \vec{v} \quad (2.12)$$

Considerant que el flux (J) és el quocient entre el cabal (Q) i l'àrea de pas (i que això és precisament la velocitat), es pot obtenir l'equació 2.13 que defineix el flux a partir de la diferència de pressió transmembrana.

$$\vec{j} = -\frac{\nabla p \cdot \alpha}{\mu} \quad (2.13)$$

Cal tenir en compte que aquest model no considera les possibles reduccions de flux degut a fenòmens com l'embrutiment de la membrana o la polarització. L'embrutiment de la membrana és un fenomen molt usual i es produeix quan les partícules que es troben dissoltes en una solució, usualment objectes de la separació, obturen els porus de la membrana reduint per tant la porositat i conseqüentment, l'àrea de pas. L'obturbació pot ser produïda per fenòmens d'adsorció, bloqueig de porus, precipitació o formació de gels o crostes. Per evitar-ho, és essencial un bon disseny del mòdul. Si es produeix, la membrana es pot sotmetre a un procés de neteja hidràulica, mecànica o química. La polarització té a veure amb la concentració heterogènia de diversos soluts que conté el fluid a filtrar. A mesura que les partícules més petites travessen la membrana, les partícules més grosses es concentren damunt la mateixa. Això implica la formació d'una capa formada per aquestes partícules que actua com a resistència al transport.

En el grup en què la força impulsora és la diferència de concentració transmembrana, existeixen també diversos processos com la separació de gasos, la pervaporació, la diàlisi o els processos de transport en medi portador. Tots aquests processos es caracteritzen per usar membranes denses o excepcionalment, poroses amb una mida de porus molt petita. En aquests casos, el flux a través de la membrana segueix el model de Fick (equació 2.14), el qual es basa en el gradient de concentració i un paràmetre de difusió.

$$\bar{j} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.14)$$

3.- Programa informàtic IFME®² per a la interpretació de la caracterització morfològica de les membranes

En aquest capítol es presenta el programa informàtic IFME®, el qual s'ha desenvolupat específicament (però no únicament) per analitzar fotografies de membranes obtingudes amb microscopi electrònic d'escombratge (SEM). L'objectiu principal d'aquest programa és poder realitzar una anàlisi quantitativa, sistemàtica i ràpida de les esmentades fotografies. El programa permet una anàlisi simple (1 fotografia) o una anàlisi múltiple. Aquest darrer cas és especialment útil si es vol fer un estudi estadístic. Les fotografies poden ser de superfície o d'un tall transversal. En el primer cas, els resultats que s'obtenen són número i distribució de porus i regularitat; en el segon cas, els resultats són a més a més de les propietats anteriors, la simetria. El programa permet un arranament gràfic de la imatge per tal de poder realitzar una anàlisi òptima i detecta l'escala gràfica per tal de poder obtenir resultats dimensionals. El programa està disponible en català, castellà i anglès; disposa també d'un sistema interactiu d'ajuda.

3.1.- Introducció

El microscopi electrònic d'escombratge és un dels principals equips usats en l'àmbit de les membranes per tal de caracteritzar-les morfològicament [B7]. El SEM permet obtenir imatges de superfície i de talls transversals de les membranes de manera que és possible visualitzar l'estructura morfològica de la membrana. Pel cas de membranes poroses, els augments permeten veure porus de fins a l'ordre de centenars de nanòmetres i fins i tot en equips especials, es pot disminuir aquest ordre. A més a més, l'equip permet desplaçar-se per tota la superfície de la mostra de la membrana de manera molt senzilla i ràpida (en contraposició d'altres equips).

Tanmateix, sovint els problemes sorgeixen alhora d'interpretar les fotografies obtingudes. Usualment, aquesta interpretació es realitza d'una manera qualitativa i manual i alhora, el temps d'anàlisi és un clar inconvenient [P15, T3]. Per aquests motius, es fa evident la necessitat d'una mètode per tal de poder realitzar aquesta interpretació d'una manera sistemàtica, quantitativa i ràpida.

El programa que s'ha desenvolupat té per objectiu això mateix: establir un mètode per a interpretar aquest tipus de fotografies. Existeixen en el mercat diversos programes informàtics destinats a la interpretació d'imatges. Tanmateix, és molt difícil trobar –ne un específic per a l'àmbit de les membranes, el qual sigui capaç d'analitzar propietats específiques com la simetria o regularitat [W4, W5 i P20].

² Interpretació de fotografies de microscopi electrònic.

El programa s'ha desenvolupat usant l'entorn de Matlab[®]. Aquest versàtil paquet matemàtic ha estat especialment útil alhora de manipular gràfics en 2 i 3 dimensions i en la manipulació de matrius. Alhora, les seves funcions predefinides han permès agilitar la programació. Per tal d'executar la versió registrada d'IFME[®] cal que l'usuari tingui instal·lat el paquet de Matlab[®].

IFME[®] basa l'anàlisi de les imatges en els seus colors. L'anàlisi està basat en els porus que mostra la imatge. Els porus són cavitats que es troben en una superfície, i que per tant, es distingeixen d'aquesta en la profunditat. La profunditat es tradueix en la imatge en un enfosquiment, el qual és detectat i quantificat per IFME[®].

3.2.- Estructura i mòduls del programa

En aquesta secció es presenten els principis i l'arquitectura del programa IFME[®] així com els requisits de funcionament. En l'annex 1 d'aquest document es presenten diverses captures de pantalla a l'utilitzar IFME[®] en la interpretació d'un cas d'exemple.

IFME[®] treballa en entorn de Microsoft[®] Windows[®] i Mathworks[®] Matlab[®] 6.0 (R12). Malgrat que no s'han comprovat els requeriments mínims per al funcionament, és recomanable un processador amb velocitat mínima de 500 MHz i una disponibilitat mínima de memòria de 86 Mb. L'espai de disc dur mínim és de 1,5 Mb considerant els arxius que formen el programa i els que es generen en la seva execució.

IFME[®] ha estat construït seguint una programació modular dins de l'entorn de Matlab[®]. El programa conté un total de 10 mòduls, anomenats *scripts* (extensió .p, arxius de pseudo-codi de Matlab[®]), tal i com mostra la taula 3.1. En la figura 3.1 es mostra un diagrama de blocs d'operativa del programa. En els següents apartats es comenten cada un dels mòduls que conformen el programa.

Taula 3.1. Mòduls inclosos en el programa IFME[®]

Mòdul	Funció
ifme.p	Arrenca la interfície i coordina els altres mòduls del programa
modul1.p	Manipula la imatge i la transforma òptimament per l'anàlisi
modul2.p	Analitza la simetria de la membrana si és una imatge de secció
modul3.p	Analitza la regularitat i número i distribució de porus de cada grup de simetria si és imatge de secció
modul4.p	Analitza la regularitat i número i distribució de porus de la membrana si és una imatge de secció
modul5.p	Analitza la regularitat i número i distribució de porus de la membrana si és una imatge de superfície
modul6.p	Calcula resultats globals si s'analitzen diverses imatges
xequeig.p	Funció que controla els arxius de resultats que es creen
lang.p	Conté el text del programa en tres idiomes (català, castellà, anglès)
ajut.p	Conté l'ajuda disponible durant l'execució del programa

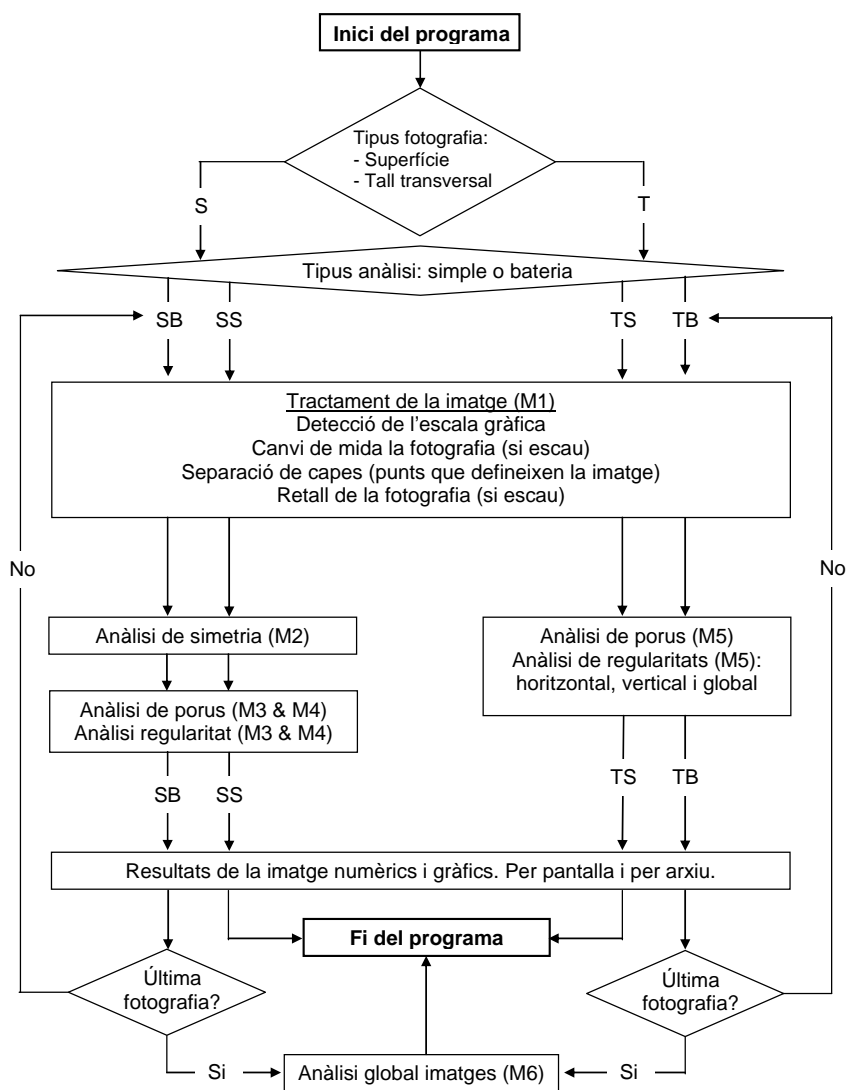


Figura 3.1. Diagrama de blocs del programa IFME®.

3.2.1.- Mòdul “ifme.p”

Aquest primer mòdul activa i controla el motor gràfic del programa i coordina els altres mòduls. En primer lloc, s’analitza la configuració de l’ordinador per adaptar-hi el programa i es selecciona l’idioma. El programa analitza el directori de treball per assegurar que no s’eliminin o es sobreescriguin altres arxius de resultats.

Els resultats que el programa proporciona es presenten de dues maneres: en finestres durant l'execució del programa i en arxius que són guardats en el disc dur. S'obtenen dos tipus d'arxius: gràfics (format jpg) i text (format ascii). Opcionalment, també es poden obtenir fitxers en format de Microsoft® Excel® (matriu que defineix la imatge). La taula 3.2 mostra els arxius que es generen en l'execució del programa.

Taula 3.2. Arxius de resultats generats

Arxiu	Contingut	Generat
resultats.txt	Resultats principals en format text	Sempre
matfin.xls	Matriu amb la interpretació numèrica de la imatge	Depèn de la selecció de l'usuari
distri.txt	Matriu numèrica de distribució de porus (número vs mida)	Sempre
distripor.jpg	Resultats gràfics de distribució de porus (número vs mida)	Sempre
resul1.jpg	Resultats gràfics (imatge transformada, regularitat, etc.)	Sempre
resul2.jpg...	Resultats gràfics (continuació de l'anterior arxiu)	Depèn del tipus d'anàlisi i resultats.
estat.jpg	Resultats gràfics globals de l'anàlisi de diversos arxius.	Depèn del nº de fotografies

En aquest mòdul es selecciona si s'analitza una fotografia de superfície o de secció transversal i el número de fotografies. El programa permet analitzar diverses fotografies d'una mateixa membrana per obtenir resultats representatius d'aquesta.

El programa també es pot iniciar en un mode que no utilitza gràfics en tres dimensions ja que Matlab®, utilitza unes instruccions especials per crear-los que en alguns processadors provoca una fallada en el sistema.

3.2.2.- Mòdul “modul1.p”

Aquest mòdul s'utilitza per transformar la imatge per tal d'obtenir-ne una altre d'adequada al posterior anàlisi. Primerament, es selecciona la/es imatge/s a analitzar i el/s seu/s format/s. Els formats acceptats són jpeg, pcx, tiff i bmp. Aquests són els principals formats gràfics i els que utilitza el propi microscopi. Matlab® llegeix la imatge i la converteix i tracta en endavant com una matriu. Per tant, tots els càlculs posteriors són càlculs algebraics de matrius.

El programa detecta si existeix una escala gràfica (molt sovint generada pel microscopi quan guarda la imatge) o també permet introduir-la manualment. En aquest cas els resultats s'obtenen en unitats de longitud o en cas contrari en tant per cent.

A continuació es determina la mida de la imatge. Un dels objectius del programa es obtenir resultats de manera ràpida, cas que la imatge sigui excessivament gran, el temps de computació és massa gran i el programa podria no funcionar correctament. En aquest cas, el programa determina un factor de reducció de la imatge.

Posteriorment, l'usuari ha de seleccionar els punts de la imatge que defineixen l'àrea dels porus. Una imatge digital, com s'ha esmentat anteriorment, és una matriu on cada element (pixel) té un valor numèric que defineix un color. En el cas de les imatges RGB³, tres matrius són usades per definir-la, cada una defineix el grau d'un dels principals colors. Pel cas de fotografies indexades (escala de grisos), hi ha només una matriu on cada element és un número que oscil·la entre 0 i 256. Així, quan la imatge és analitzada, l'interval numèric que defineix el color que forma l'àrea interna dels porus ha de ser seleccionada. Per a realitzar aquest procés, el programa proporciona dues eines: el refinament i l'addició d'interval. Amb el refinament, el programa permet que l'usuari seleccioni un interval i vegi gràficament els colors que aquest engloba. A partir d'aquí es pot seleccionar un altre interval dins de l'escala prèviament seleccionada, de manera que la precisió augmenta. Amb l'addició d'interval, el programa permet seleccionar intervals de colors discontinus. Aquesta eina és especialment útil si la fotografia està realitzada en una mostra que no es troba completament plana.

A continuació, hi ha l'opció d'eliminar la part de la fotografia que no correspongui a la membrana. Es poden eliminar seccions horitzontal i verticals. L'objectiu és que la imatge final a analitzar només contingui zones referents a la membrana, ja que en cas contrari, es podrien detectar falsos porus. El programa elimina files i/o columnes per tal de realitzar aquesta operació.

Finalment, el programa permet guardar la matriu de la imatge transformada en format Microsoft® Excel®. A partir d'aquí es procedeix amb l'anàlisi si la imatge ha estat correctament transformada; en cas contrari, el programa permet repetir el tractament o sortir.

3.2.3.- Mòdul “modul 2.p”

Aquest mòdul tant sols s'utilitza si s'analitza una fotografia d'una membrana corresponent a una secció transversal. En aquest cas, es quantifiquen el nombre de grups de simetria i el grau d'asimetria de la membrana (DA).

Per tal de definir el significat de grup de simetria, la diferència entre una membrana simètrica i asimètrica es pot observar en els exemples mostrats en la figura 3.2(a) i la 3.2(b). Les zones amb diferències de densitat de porus són identificades. Això es realitza comptant el número de punts que defineixen un porus per fila o columna de la matriu (depenent de l'orientació de la imatge). El resultat és un vector contenint punts d'inflexió que definiran els grups de simetria. Per exemple, la figura 2.2b conté en la part superior porus de mida diferent que en la inferior, per tant la densitat de porus en la part superior és més elevada que en la inferior. D'aquesta manera, l'asimetria de la membrana augmentarà si la diferència en densitat de porus entre cada grup de simetria augmenta.

³ Les imatges en colors es poden basar en diversos sistemes de colors. Per exemple, hi ha el sistema RGB (Red/Green/Blue) o CMYK (Cian/Magenta/Yellow/Black) on cada color està basat en una mescla d'aquests bàsics.

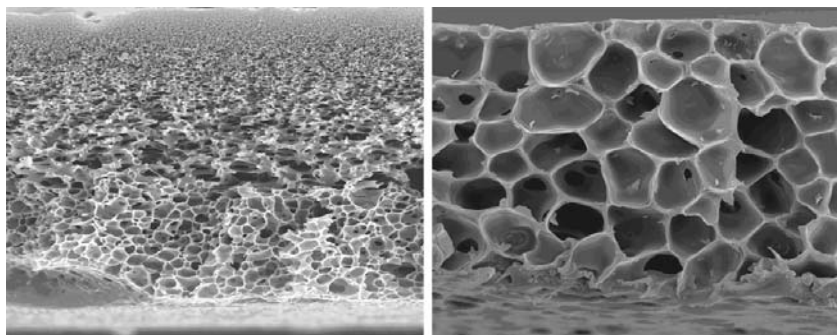


Figura 3.2. Fotografies de tall transversals d'una membrana simètrica (dreta) i d'una membrana asimètrica (esquerra).

Per tal de calcular el DA de la membrana, es calcula un factor (f_c) a cada grup de simetria. Aquest factor resulta al multiplicar la longitud del grup amb l'àrea d'aquest ocupat per porus. La diferència entre aquests dos factors determina el DA que es calcula segons l'equació 3.1., on g és el número de grups de simetria i F és el sumatori de f_c .

$$DA (\%) = \sum_{i=1}^g \left| \frac{\frac{100}{g} - \frac{f_{c_i}}{F} \times 100\%}{g} \right| \quad (3.1)$$

Aquesta expressió ha estat desenvolupada considerant els següents punts. En primer lloc, si les longituds i els nombre de porus en cada grup fossin iguals, f prendria el mateix valor per cada grup i el DA seria 0 (membrana perfectament simètrica). El número de grups (g) divideix el resultat de la diferència entre el factor de cada grup i el corresponent a una membrana perfectament simètrica. Això és justificat pel fet de que les membranes que contenen molt grups de simetria són aquelles que contenen molts porus i inversament, les membranes que tenen pocs grups de simetria són les que contenen menys porus i la diferència entre ells és més gran i perceptible. En el cas de tenir molt grups de simetria, el nombre de restes que considera l'expressió és també molt gran i això resulta en un DA injustificadament gran ja que és degut al fet de tenir molts grups de simetria i no per les diferències entre porus. Per altre banda, en el cas de tenir pocs grups, la diferència entre el factor de cada grup i el corresponent a una membrana simètrica és causa només de la diferència entre el porus.

Alguns exemples d'aplicar l'expressió per calcular el DA es mostren en la figura 3.3, els resultats es poden considerar com patrons. S'ha de constatar finalment, que la direcció de la imatge és important.

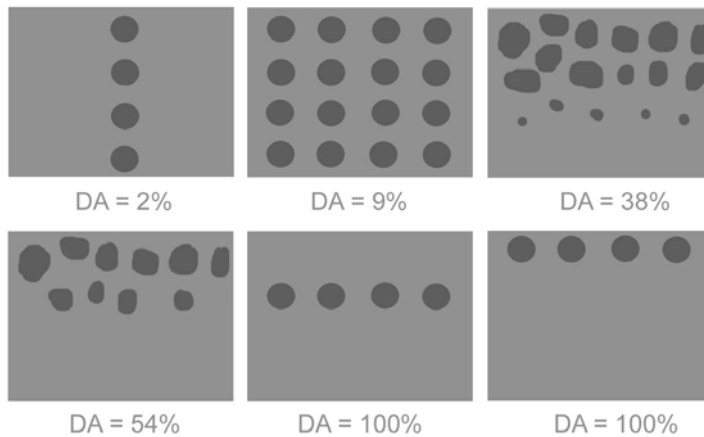


Figura 3.3. Grau d'asimetria de diverses membranes.

3.2.4.- Mòdul “modul3.p”

Aquest mòdul s’executa només quan l’anterior s’ha executat i l’usuari ha seleccionat realitzar una anàlisi per determinar la regularitat i el número i distribució de porus.

L’anàlisi de regularitat de la membrana es realitza en la direcció perpendicular del flux. Per exemple, en cas que el fluid circuli verticalment, l’anàlisi de regularitat es realitza horitzontalment analitzant les diferències en distribució de porus. La membrana ha de ser regular en aquest sentit, ja que independentment del punt per el qual el fluid traspassi la membrana, la distribució de porus ha de ser la mateixa. Els resultats s’expressen en termes de covariància i per tal de fer el resultats comparables, sempre es realitza aquest càlcul sobre valors normalitzats (entre 0-1). La covariància es calcula usant l’equació 3.2 [W3] tenint en compte que $\mu_1 = E \cdot x_1$ i que x_i és cada un dels valors i E l’expectació matemàtica.

$$\text{cov}(x_1, y_1) = E \cdot [(x_1 - \mu_1) \cdot (x_2 - \mu_2)] \tag{3.2}$$

L’algoritme per calcular la regularitat treballa de manera similar a l’anàlisi de simetria. En aquest cas, el vector es divideix en diversos sub-vectors i si el nombre de porus és el mateix en cada un, la membrana és regular. La irregularitat de la membrana augmenta amb l’augment d’aquesta diferència.

A continuació, el nombre de porus de cada grup de simetria és determinat i la mida mitjana de porus calculat així com el valor major i menor. Es calcula posteriorment la desviació estàndard (s) la qual ve definida per l’equació 2.3 [B2] on n és el número de mostres, x_i el valor de la mostra i \bar{x} la mitjana.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \tag{3.3}$$

El funcionament de l'algoritme consisteix en trobar les regions tancades dins de la matriu que defineixen un porus. La matriu és escanejada buscant un principi de porus (un punt extrem d'aquest) i quan és trobat, es realitza una anàlisi radial determinant la mida i comprovant que aquesta és més gran o igual que la mida de porus mínim que s'ha definit anteriorment per tal d'evitar soroll que hagi pogut quedar de la fase de transformació de la imatge. A continuació es marca el porus i l'anàlisi continua.

3.2.5.- Mòdul "modul4.p"

Aquest mòdul s'executa si s'analitza una fotografia de tall transversal i ha estat seleccionada l'opció d'anàlisi de regularitat de la imatge completa. Aquest mòdul realitza les mateixes operacions que el mòdul anterior i els resultats que dona són els mateixos. La diferència recau en que no fa l'anàlisi del grup de simetria sinó de tota la imatge.

3.2.6.- Mòdul "modul5.p"

Aquest mòdul s'executa si s'analitza una fotografia de superfície. En aquest cas, s'analitza la regularitat horitzontal i vertical i el valor global és calculat. El concepte de simetria no és aplicable i sí que ho és la regularitat en ambdues direccions, ja que el fluid circula per qualsevol punt de la superfície en direcció perpendicular. La regularitat es calcula igualment en termes de covariància en tots els casos.

A continuació, es calcula el nombre i la distribució de porus, la mida més gran, més petita i la mitjana. Finalment, també es determina la desviació estàndard per la distribució de porus.

3.2.7.- Mòdul "modul6.p"

Aquest mòdul s'executa en el cas que s'analitzin diverses imatges i es requereixin resultats globals de totes. Aquesta opció és adequada si es disposa de diverses imatges d'una mateixa membrana i es volen obtenir resultats representatius. Els valors mitjans que es calculen juntament amb l'interval de confiança (CI) en cada un d'ells són número i mida de porus, regularitat i simetria (si s'escau). Les desviacions estàndards de tots els paràmetres són també calculades. Els resultats es donen en format gràfic i numèric. El CI (equació 3.4) es defineix tenint en compte les condicions de les mostres, en aquest cas i considerant la referència [B2], la definició adequada ha d'usar la distribució t-Student. Es considera un nivell de confiança del 95%.

$$\left(\bar{x} - t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \right) \quad (3.4)$$

3.2.8.- Mòduls “*xequeig.p*,” “*lang.p*,” “*ajut.p*”

Aquests darrers mòduls contenen informació addicional que IFME® necessita per funcionar. El mòdul *xequeig.p* controla els arxius que es generen durant l'operació del programa i evita que es sobreescriguin arxius. *Lang.p* conté el text que usa el programa durant l'execució i el que usa en la generació d'arxius de resultats. El programa es pot executar en català, castellà i anglès. Finalment, el mòdul *ajut.p* conté el text d'ajuda disponible al llarg de l'execució, el qual també està disponible en els tres idiomes.

3.3.- Resultats i discussió

En aquesta secció, es mostren resultats obtinguts amb l'aplicació del programa en diverses fotografies de membranes representatives de la gamma de morfologies que hi ha, tant en superfície com tall transversal.

3.3.1.- Anàlisi d'una fotografia de superfície amb pocs i grans porus

En aquest exemple, es mostra l'anàlisi d'una fotografia de superfície (Figura 3.4) sense escala gràfica i amb resultats expressats en tant per cent. En aquest cas, els porus són grans i la quantitat baixa.

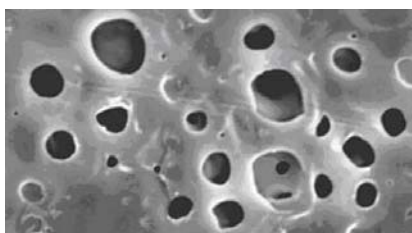


Figura 3.4. Superfície d'una membrana amb pocs i grans porus.

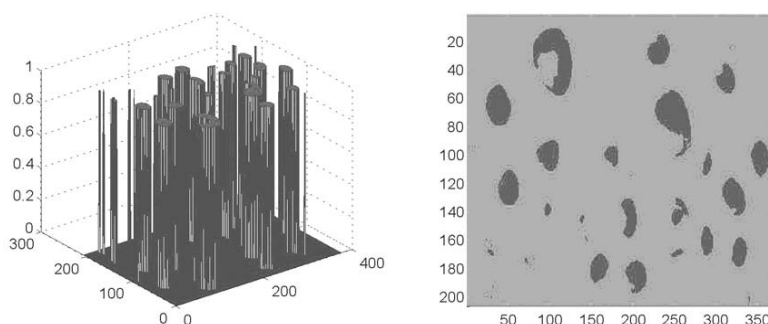


Figura 3.5. Imatge transformada de la superfície d'una membrana amb pocs i grans porus.

La imatge es transforma únicament seleccionant l'interval de colors que defineix els porus tal i com mostra la figura 2.5. A continuació es realitza l'anàlisi de regularitat i els resultats es mostren en la taula 2.3.

Taula 3.3. Resultats numèrics de l'anàlisi de la superfície de la membrana amb pocs i grans porus

Paràmetre	Resultat
Nombre total de porus	20
Valor mitjà de mida de porus	4,839% ⁴
Mida del porus més gran	10,160%
Mida del porus més petit	0,1376%
Desviació estàndard	0,2485
Irregularitat horitzontal	0,0051
Irregularitat vertical	0,0039
Irregularitat global	0,0045

Els porus detectats coincideixen amb els porus que es poden determinar manualment en la figura 3.4. És interessant analitzar el cas del porus més gran ubicat en l'extrem sud de la imatge que conté dos porus més petits en el seu interior. La profunditat del gran és prou petita per impedir a IFME® detectar-lo. La brillantor del porus és similar al de la part de la membrana que no conté porus i la capa no pot ser distingida. Aquest és un dels inconvenients del programa, que es basa en la diferència de color del porus relatiu a la resta de la superfície degut a una diferència de profunditat, a mesura que la diferència de profunditat tendeix a ser nul·la, la capacitat del programa de distingir el porus disminueix. Tanmateix, és possible detectar el porus realitzant una anàlisi centrada en ell, això significa triar l'interval en funció de la diferència particular d'aquest porus, malgrat afecti a la interpretació d'altres.

La figura 3.6 mostra els resultats de l'anàlisi de regularitat. Els resultats (tant numèrics com gràfics) indiquen que la membrana no és molt regular. Aquest resultat indica que els porus no estan distribuïts homogèniament i això tendeix a passar quan la imatge conté pocs porus. En aquest l'espaiat que hi ha entre ells és important. En cas contrari, quan la imatge conté molts porus, la importància de l'espaiat esdevé menys significativa.

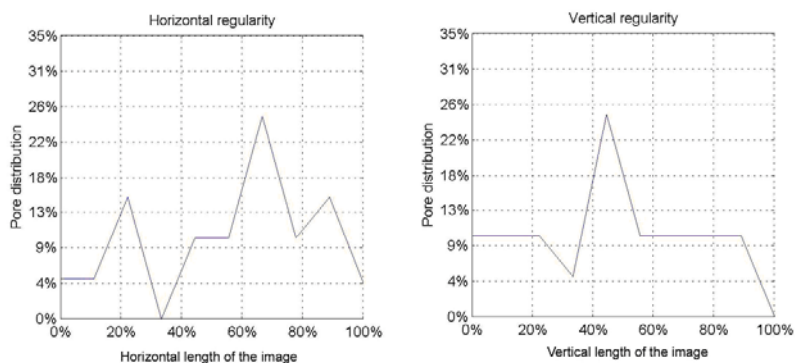


Figura 3.6. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat de la superfície d'una membrana amb pocs i grans porus.

⁴ Percentatge referit a la longitud total de la imatge.

3.3.2.- Anàlisi de la superfície d'una membrana amb molts petits porus

En aquest segon exemple (figura 3.7), s'analitza també la superfície d'una membrana però en aquest cas contenint molts porus i de mida més petita que l'anterior. En aquest cas hi ha escala gràfica (2 μm). A mesura que el número de porus augmenta en una imatge, l'anàlisi esdevé més complicat ja que la selecció de l'interval de color s'ha de fer més exhaustivament i hi ha porus que tendeixen a agrupar-se degut a la minimització del seu espaiat.

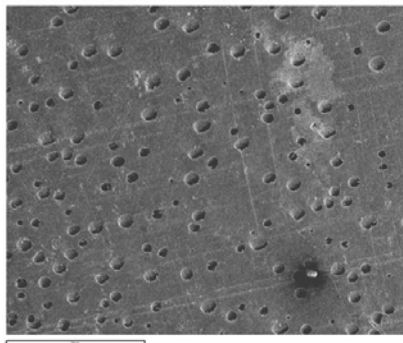


Figura 3.7. Superfície d'una membrana amb molts petits porus.

El programa detecta l'escala gràfica (2 mm en aquest cas) i la imatge es transforma adequant la seva mida, seleccionant l'interval de colors apropiat i posteriorment, es procedeix a l'anàlisi de regularitat i porus. La taula 3.4 mostra els resultats numèrics.

Taula 3.4. Resultats numèrics de l'anàlisi de la superfície de la membrana amb molts petits porus

Paràmetre	Resultat
Àrea de la imatge	26,5 mm ²
Nombre total de porus	140
Valor mitjà de mida de porus	78,81 μm
Mida del porus més gran	246,0 μm
Mida del porus més petit	52,94 μm
Desviació estàndard	0,0197
Irregularitat horitzontal	0,0006
Irregularitat vertical	0,0008
Irregularitat global	0,0007

En aquest cas i en contrast a l'anterior, el nombre de porus és gran. Aquest és un dels factors que provoca que per probabilitat la irregularitat disminueixi en un ordre de 10.

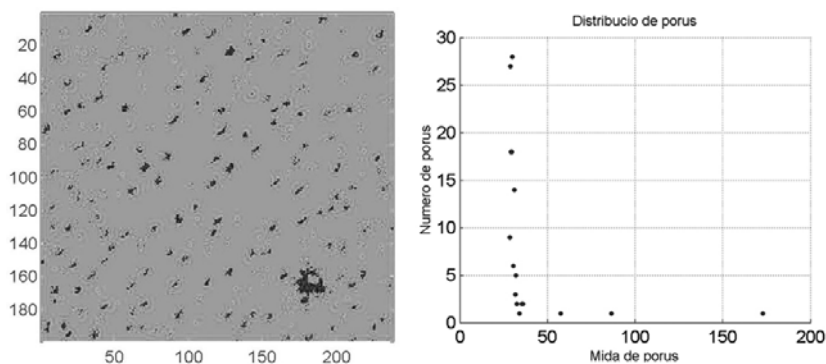


Figura 3.8. Imatge transformada de la superfície d'una membrana amb molts petits porus (a) i gràfic de distribució de porus (mida vs nombre).

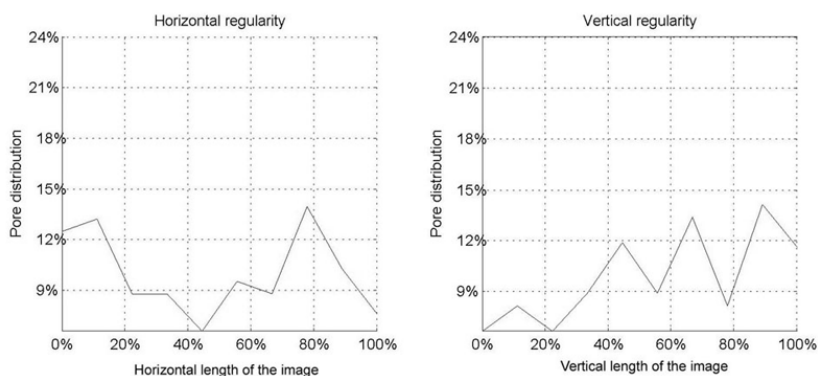


Figura 3.9. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat de la superfície d'una membrana amb molts petits porus.

3.3.3.- Anàlisi del tall transversal d'una membrana amb macroporus

La figura 3.10 mostra la fotografia del tall transversal d'una membrana de polisulfona que conté macroporus. L'escala gràfica també és present en aquest cas.

La imatge es transforma reduint la mida, seleccionant l'interval de colors que defineix l'àrea dels porus i es descarta la zona de la fotografia que no correspon a la membrana. La imatge transformada es mostra en la figura 3.11.

La simetria s'analiza i els resultats obtinguts es mostren en la figura 2.12 i en la taula 2.5. La presència de macroporus en aquest cas és determinant. Els grups de simetria que es distingeixen i el seu percentatge longitudinal ho demostren. Malgrat el nombre de porus en cada grup és similar, la longitud és prou diferent per produir un DA del 23%. Aquestes longituds estan directament determinades per la presència de macroporus.

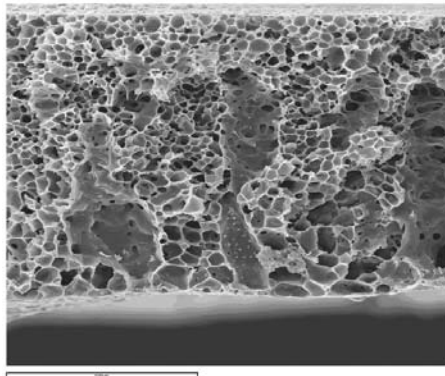


Figura 3.10. Tall transversal d'una membrana amb macroporus.

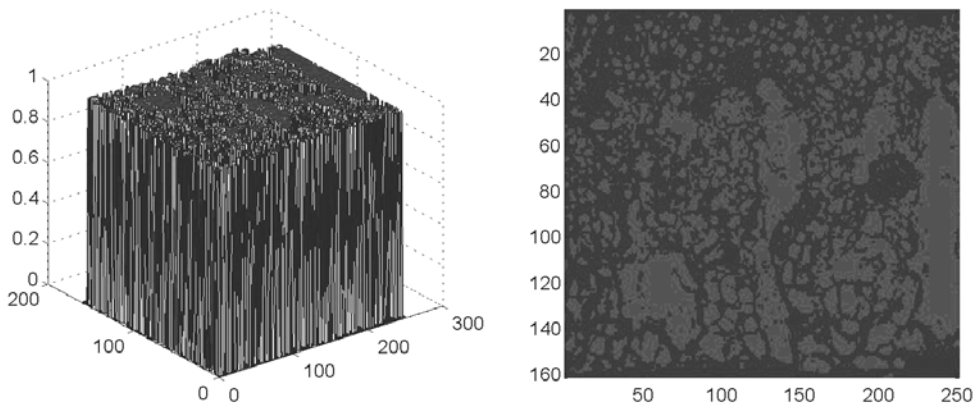


Figura 3.11. Imatge transformada del tall transversal d'una membrana amb macroporus.

Taula 3.5. Resultats numèrics de l'anàlisi de la simetria del tall transversal d'una membrana amb macroporus

Nombre de grups	5		
		Percentatge longitudinal per grup	Percentatge de porus per grup
Grup 1	11 %		15 %
Grup 2	39 %		20 %
Grup 3	17 %		21 %
Grup 4	28 %		23 %
Grup 5	6 %		21 %
Grau d'asimetria	23 %		

Tal i com la figura 3.12 mostra, el gràfic de simetria i els resultats numèrics mostren una bona correspondència amb la imatge. El grup 2 correspon a la zona del segon pic del gràfic, aquest està produït per la coincidència de diversos macroporus. Abans d'aquest, el grup 1 correspon a la zona de pocs porus sense macroporus. Després el grup 3 el defineix una zona densa en porus però amb només dos macroporus (pic més baix). A continuació un quart pic (el més alt) marca el grup 4 justificat per la presència de tres macroporus. Finalment el grup 5 és definit a partir d'un pic més baix degut a la no presència de macroporus.

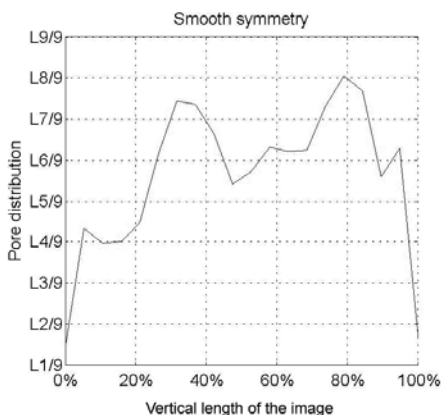


Figura 3.12. Resultats gràfics de l'anàlisi de simetria del tall transversal d'una membrana amb macroporus.

Taula 3.6. Resultats numèrics de l'anàlisi de regularitat del tall transversal d'una membrana amb macroporus

Paràmetre	Resultat
Àrea de la imatge	35629 μm^2
Nombre total de porus	340
Valor mitjà de mida de porus	6,8547 μm
Mida del porus més gran	22,594 μm
Mida del porus més petit	3,3855 μm
Desviació estàndard	0,1802
Irregularitat global	0,00031

Finalment, es realitza l'anàlisi de regularitat i de porus. Els resultats es mostren en la figura 3.13 i la taula 3.6. En aquest cas, la regularitat torna a ser alta.

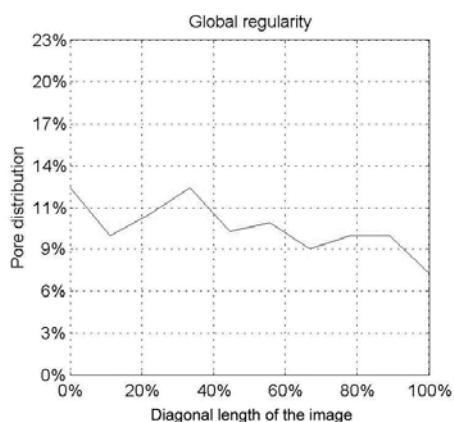


Figura 3.13. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat del tall transversal d'una membrana amb macroporus.

3.3.4.- Anàlisi del tall transversal de diverses fotografies d'una membrana

En aquest cas, es mostra l'anàlisi feta en tres fotografies corresponent al tall transversal d'una mateixa membrana. La figura 3.14 les mostra.

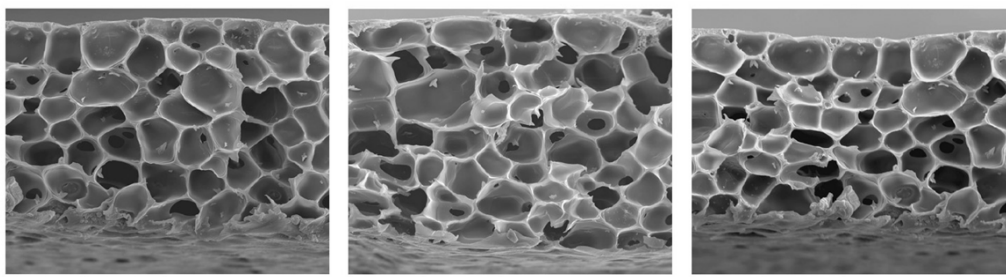


Figura 3.14. Tall transversal de tres fotografies d'una mateixa membrana.

Les imatges són primerament transformades. A continuació es detecten les escales gràfiques (50 μm) i les matrius són reduïdes. Es realitzen les seleccions de capes de color i s'eliminen les zones de les imatges que no formen part de la membrana. El resultat de les transformacions es pot veure en la figura 3.15.

A continuació es realitza l'anàlisi de simetria els resultats de les quals es mostren en la figura 3.16 i en la taula 3.7. El resultats són semblants en tots els casos, donant valors d'alta simetria per la membrana.

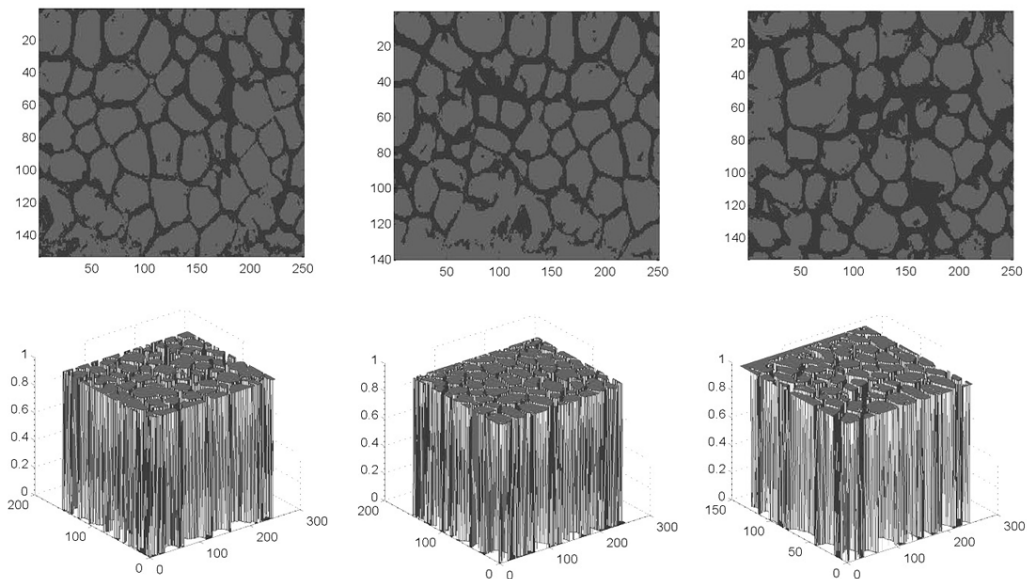


Figura 3.15. Fotografies transformades del tall transversal d'una mateixa membrana.

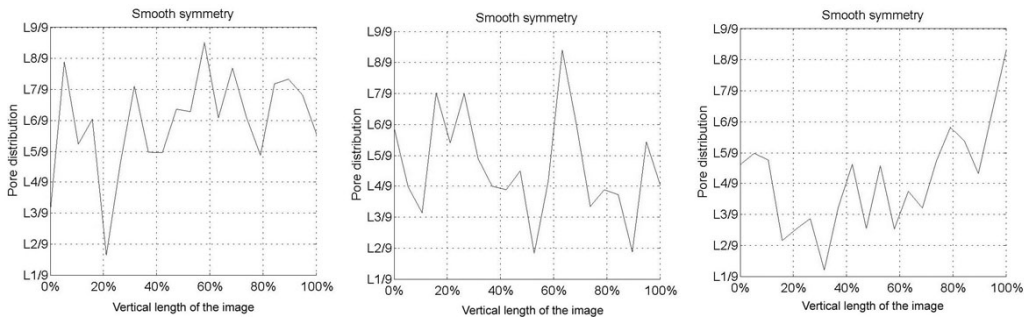


Figura 3.16. Resultats gràfics de l'anàlisi de simetria de talls transversal de tres fotografies d'una membrana.

Taula 3.7. Resultats numèrics de l'anàlisi de simetria de talls transversal de tres fotografies d'una membrana

Paràmetre	Fotografia 1	Fotografia 2	Fotografia 3
Número de grups de simetria	7	7	7
Grau d'asimetria	7 %	11 %	8 %

El següent pas és l'anàlisi de regularitat i de distribució de porus. La figura 3.17 i la taula 3.8 mostren el resultats.

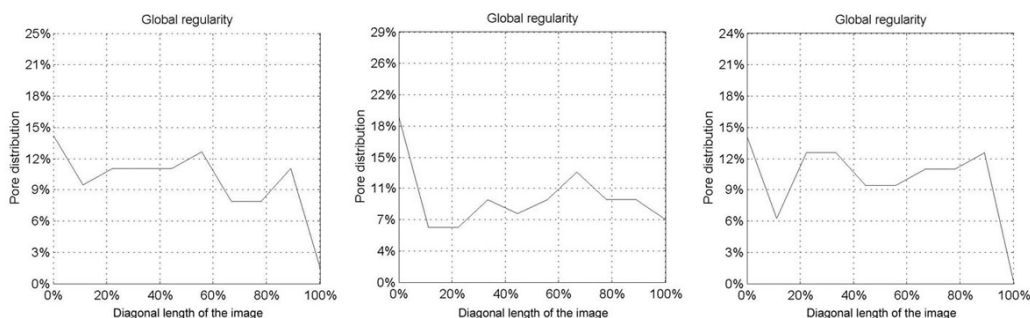


Figura 3.17. Resultats gràfics de l'anàlisi de regularitat de talls transversal de tres fotografies d'una membrana.

Taula 3.8. Resultats numèrics de l'anàlisi de regularitat de talls transversal de tres fotografies d'una membrana

Paràmetre	Fotografia 1	Fotografia 2	Fotografia 3
Àrea de la imatge	9404	7043	9649
Nombre total de porus	62	62	63
Valor mitjà de mida de porus	9.5917 µm	7.8527 µm	9.5032 µm
Mida del porus més gran	15.308 µm	15.689 µm	17.020 µm
Mida del porus més petit	5.2135 µm	4.2396 µm	5.2923 µm
Desviació estàndard	0.5953 µm	0.6449 µm	0.6115 µm
Irregularitat global	0.0013 µm	0.0015 µm	0.0017 µm

Es pot comprovar que els resultats són molts similars per totes les fotografies. Aquest fet queda quantificat en la figura 3.18 on es mostren els resultats globals de les tres imatges. Especialment, queda demostrat en els valors dels intervals de confiança i la desviació estàndard la qual és molt baixa.

RESULTATS GLOBAIS DE MEMBRANA

Número d'imatges analitzades: 3

Número mig de porus: 62±1

Desviació estàndard: 0,57735

Mida mitjana porus: 8,9825µm ± 2,4334µm

Desviació estàndard: 0,97948

Irregularitat mitjana: 0,0015±0,0006

Desviació estàndard: 0,0002

Asimetria mitjana: 8,7824% ± 21,818%

Desviació estàndard: 8,7824

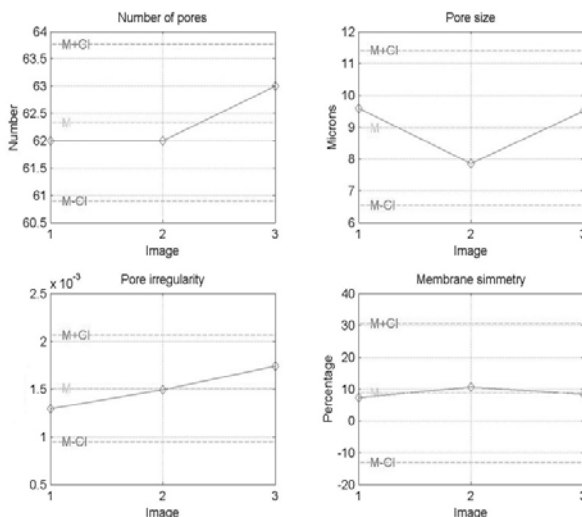


Figura 3.18. Resultats globals de l'anàlisi d'una membrana a partir de tres fotografies de talls transversal.

Les mides mitjanes de porus són similars en les tres fotografies. La mida mitjana més petita correspon a la segona fotografia degut a la seva mida: cal considerar que l'àrea de la imatge és també la més petita. En realitat, el quocient entre l'àrea de la imatge i la mida mitjana de porus per cada fotografia és respectivament 980, 897 i 1015. El fet que el quocient de la segona imatge sigui el més petit implica que la mida de porus és la més gran, i això està recolzat pel fet que la mida de porus més gran de la segona imatge és el més gran de les tres analitzades. Finalment, això es pot comprovar també per simple inspecció visual.

3.3.5.- Anàlisi de membranes amb variacions de la capa densa superior

En aquest cas, s'analitzen sis membranes les quals presenten variacions en la capa densa superior. El programa estableix una correlació entre la capa densa i les condicions de síntesi amb les quals es va produir cada membrana. Això permet la possibilitat de poder obtenir membranes amb característiques específiques. La figura 3.19 mostra les imatges originals.

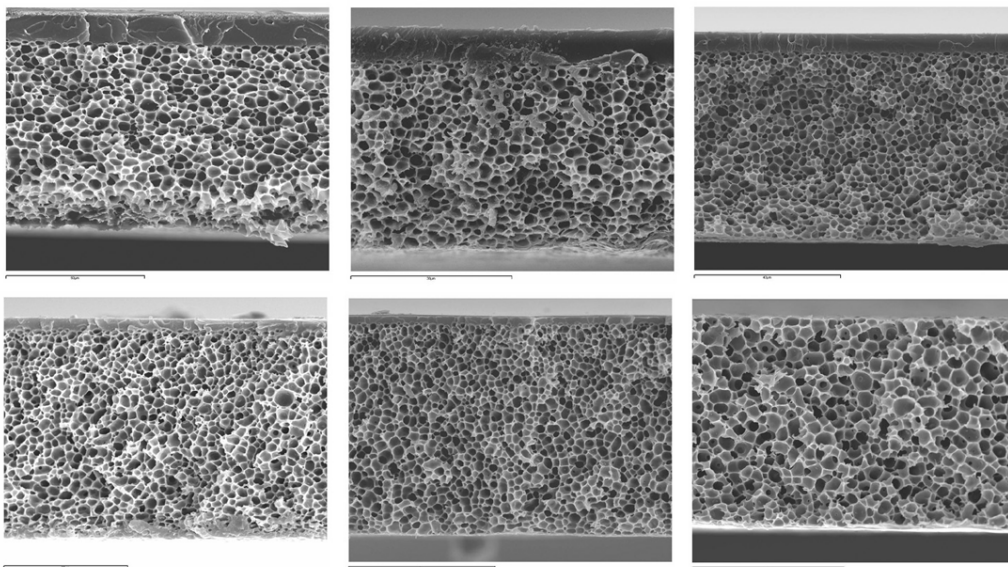


Figura 3.19. Fotografies originals de membranes amb variacions en la capa densa.

Les membranes van ser preparades usant polisulfona com a polímer (concentració del 20%) i dimetilformamida (DMF) com a solvent en la solució polimèrica. El bany de coagulació va estar compost per mesclades de iso-propanol (IPA) i DMF. Les proporcions van ser 100,0:1,0; 85,7:14,3; 75,0:25,0; 66,7:33,3; 54,4:45,5 i 42,8:57,2. La capa densa més gruixuda correspon al bany on no hi ha solvent. D'altre banda, la capa densa deixar-se formar-se quan la quantitat de no-solvent no està en més quantitat que el 42,8%.

Les anàlisis de les imatges amb IFME[®] permeten establir correlacions entre el percentatge de solvent present en el bany de coagulació i propietats com l'asimetria (altament influenciada per la capa densa), la densitat de porus i la seva mida (taula 3.9).

Taula 3.9. Resultats numèrics de membranes amb variacions de la capa densa

DMF (v)	Asimetria	Porositat	Mida de porus	Desv. est.	Irregularitat
00,0 %	16 %	0,205 p/ μm^2	1,47 μm	0,1493 μm	0,00030
14,3 %	17 %	0,156 p/ μm^2	1,72 μm	0,1118 μm	0,00016
25,0 %	18 %	0,087 p/ μm^2	2,30 μm	0,1088 μm	0,00034
33,3 %	12 %	0,115 p/ μm^2	1,99 μm	0,0864 μm	0,00018
45,5 %	08 %	0,084 p/ μm^2	2,44 μm	0,1181 μm	0,00032
57,2 %	05 %	0,059 p/ μm^2	3,15 μm	0,1611 μm	0,00045

En aquest cas, l'asimetria depèn de la capa densa superior: a mesura que aquesta decreix, la membrana esdevé més simètrica. A més, la mida de porus augmenta a mesura que la capa densa disminueix, la qual cosa implica que la porositat decreixi ja que degut a la disminució del número de porus. La desviació estàndard de la mida de porus i de la regularitat de les membranes és constant en totes les membranes.

La figura 3.20 mostra com les esmentades propietats, l'amplada de la membrana i la de la capa densa estan relacionades amb la variació del percentatge volumètric de DMF al bany de coagulació. Es pot veure com l'amplada de la membrana augmenta a mesura que la capa densa superior disminueix degut al balanç de massa. Degut a què la massa per unitat de superfície ha de ser la mateixa en ambdós casos, la reducció de la capa densa implica un augment de l'amplada de la membrana degut a què la capa porosa conté menys massa que la densa.

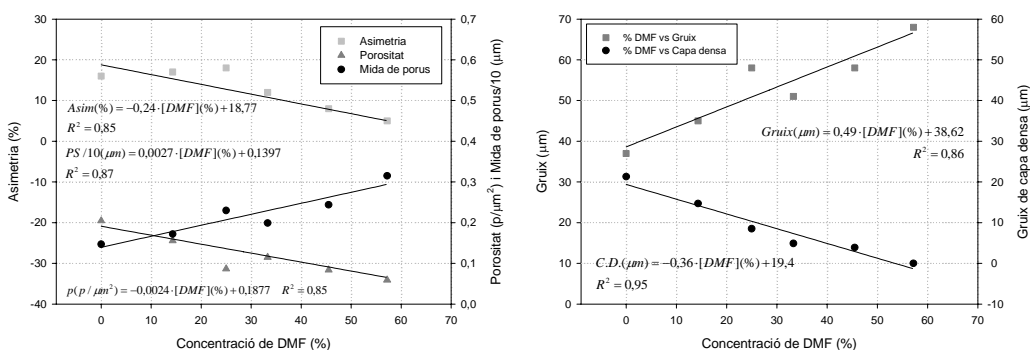


Figura 3.20. Correlacions entre la concentració de DMF i la porositat, mida de porus, asimetria, capa densa i gruix de membrana en l'estudi del cas de la variació de la capa densa superior.

Els factors de correlació varien entre 0,85 i 0,95, la qual cosa indica una clara tendència de les propietats estudiades en aquest cas. Això implica la possibilitat de poder obtenir membranes amb característiques específiques gràcies a les diverses correlacions obtingudes mitjançant IFME®.

3.3.6.- Anàlisi de membranes amb variacions morfològiques

Aquest exemple, com en el cas anterior, mostra la utilitat d'IFME[®] per correlacionar paràmetres que s'usen en la síntesi de membranes amb la morfologia que aquestes tenen. En aquest cas però, les diferències recauen en l'estructura porosa de les membranes. Aquest és un objectiu central del programa: conèixer quines han de ser les condicions exactes de síntesi per tal d'obtenir una membrana amb una morfologia determinada.

El cas analitzat està extret d'una obra bibliogràfica [T3]. En les pàgines 95-98 d'aquesta es mostra un estudi de la morfologia de diverses membranes obtingudes a partir de diferents banys de coagulació contenint aigua i alcohol (IPA). El polímer en aquest cas és polisulfona amb una concentració del 25% i el solvent N-metil pirrolidona (NMP).

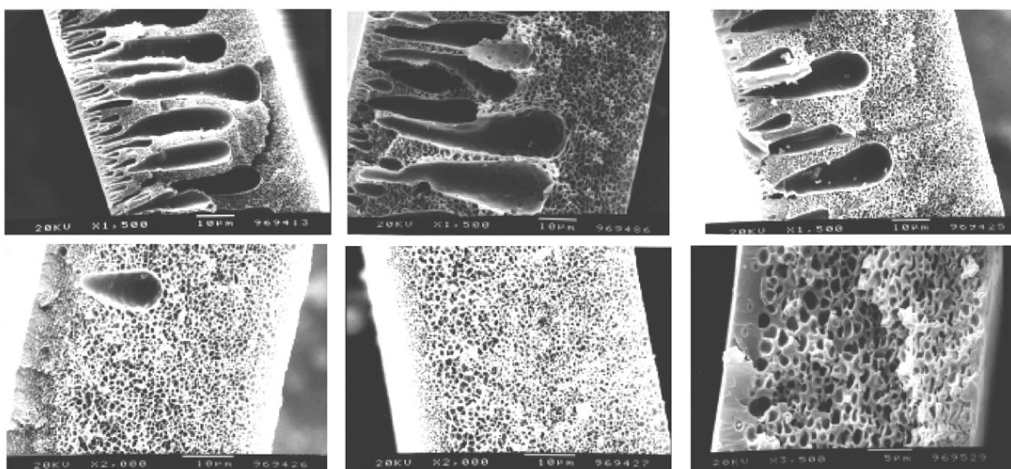


Figura 3.21. Fotografies de membranes de polisulfona obtingudes amb diversos banys de coagulació amb quocients volumètrics de 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 i 0:100 en aigua i IPA.

Autor: W.C. Kools. Amb permís.

La taula 3.10 i la figura 3.21 mostren els principals resultats obtinguts amb IFME[®] i la figura 3.22 les correlacions que s'han obtingut entre aquests resultats i els percentatge d'alcohol al bany.

Taula 3.10. Resultats d'anàlisi de diverses membranes obtinguts amb IFME[®]

IPA (v)	Asimetria	Porositat	Mida de porus	Desv. est.	Irregularitat
0 %	30 %	0,10 p/ μm^2	2,167 μm	0,8529 μm	0,0018
20 %	21 %	0,08 p/ μm^2	1,589 μm	0,4304 μm	0,0027
40 %	19 %	0,19 p/ μm^2	1,490 μm	0,4859 μm	0,0023
60 %	19 %	0,50 p/ μm^2	0,841 μm	0,1369 μm	0,0005
80 %	16 %	1,13 p/ μm^2	0,465 μm	0,0374 μm	0,0006
100 %	13 %	1,07 p/ μm^2	0,503 μm	0,0937 μm	0,0009

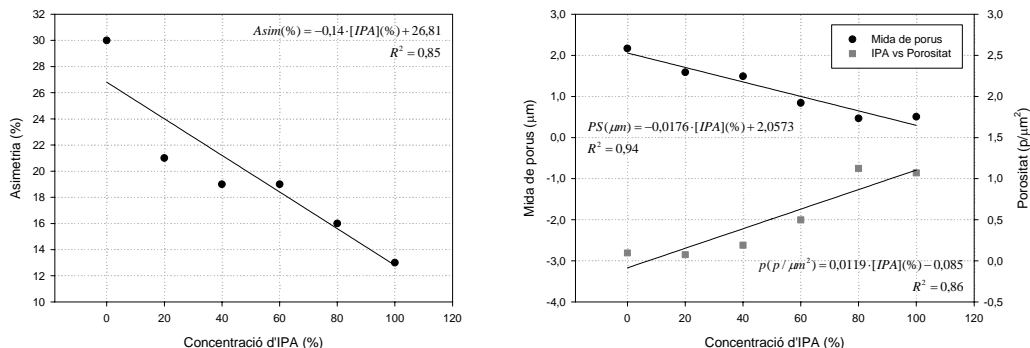


Figura 3.22. Correlacions entre la concentració d'IPA i la porositat, mida de porus i asimetria en l'anàlisi d'un cas bibliogràfic amb IFME®.

En aquest cas, les causes d'asimetria són els macroporus, i els banys rics en IPA propicien unes membranes amb mides de porus més grans i presència de capa densa límit. La porositat augmenta a mesura que disminueixen els macroporus, a excepció de l'última fotografia on la mida de porus és significativament més gran.

En aquest cas, la desviació estàndard de les mides de porus pren importància degut a la presència de macroporus. En les membranes que contenen macroporus s'obtenen resultats de mida de porus amb un gran interval, en canvi en les membranes que no n'hi ha, aquest interval decreix significativament i amb ell, la desviació estàndard. Finalment, hi ha dos nivells d'irregularitat, un per les membranes que contenen macroporus i un altre per les que no en contenen amb un disminució de l'ordre de magnitud, en aquestes darreres la regularitat és molt alta. En tots els casos, les tendències són clares amb factors de correlació entre 0,83 i 0,94.

3.4.- Conclusions

En aquest capítol s'ha presentat una eina desenvolupada per interpretar fotografies de membranes obtingudes amb microscòpia electrònica.

Les propietats que el programa quantifica són la simetria, la regularitat i la distribució de mida i número de porus. El mecanisme del programa està basat en els colors que defineixen la imatge, concretament en el particular color dels porus degut a la seva profunditat. Aquest mateix fet condiona les limitacions del programa, ja que a mesura que la qualitat o la definició de la fotografia disminueix, també ho fan els resultats de la interpretació.

Les conseqüències del programa són bàsicament dues. Primerament, és possible caracteritzar específicament una membrana tot i determinant numèricament les seves principals propietats morfològiques. En segon lloc, és possible dissenyar membranes definint les característiques morfològiques desitjades, i a partir de les correlacions d'aquestes amb les condicions de síntesi que es poden obtenir amb IFME®. D'aquesta manera és possible augmentar l'eficiència de les membranes quan estan directament relacionada amb la seva morfologia.

4.- Obtenció i caracterització morfològica de les membranes

En aquest capítol es detallen les diverses membranes polimèriques i compostes que s'han sintetitzat i s'aborda l'estudi de les distintes propietats morfològiques de les mateixes. Per això s'han utilitzat dues tècniques molt comunes com són la microscòpia electrònica d'escombratge i la de força atòmica, conjuntament amb el programa informàtic IFME® presentat en el capítol anterior. Les propietats determinades són regularitat i simetria de la membrana, així com número i distribució de porus. Les diverses variables considerades, han permès l'obtenció d'un ampli ventall de morfologies i la presència de carbó activat no les ha modificat significativament. Finalment, també es presenten els resultats corresponents a la mesura de l'angle de contacte de les diverses membranes.

4.1.- Introducció

El rendiment de les membranes depèn en general de les seves propietats físiques i químiques. En el cas de les membranes poroses on la força impulsora és la diferència de pressió transmembrana (que són les que corresponen a aquest treball), la morfologia, és a dir, la seva estructura porosa, condiona de manera important el citat rendiment, i és per això que cal determinar-la per poder predir quin comportament oferirà, però també per poder correlacionar condicions experimentals amb propietats morfològiques a fi i efecte de poder ser capaç d'obtenir una membrana amb unes propietats determinades.

Per tal de determinar les propietats morfològiques de les membranes, s'han utilitzat les dues tècniques comunament més usades [B7]: el microscopi de força atòmica i l'electrònic d'escombratge. El primer és especialment adequat per caracteritzar l'estructura nanoporosa de la membrana, mentre que el segon ho és per la microporosa, malgrat pot servir també per la nanoporosa (veure capítol 2). Tanmateix, aquestes tècniques serveixen per obtenir una caracterització qualitativa, i per tant s'ha utilitzat també el programa informàtic IFME® per tal d'obtenir-la també quantitativament (a partir de les imatges dels microscopis i segons està detallat en el capítol 3 d'aquest treball).

Aquest capítol està dividit en tres parts. En primer lloc, s'enuncien i es descriuen les diverses membranes que s'han obtingut i utilitzat a partir de les variables considerades i la seva justificació. A continuació, es mostren els resultats de la seva caracterització morfològica obtinguts amb el microscopi electrònic d'escombratge i el programa informàtic IFME®, i en la tercera es mostren els obtinguts amb el microscopi de força atòmica i el mateix programa informàtic.

4.2.- Obtenció de membranes polimèriques i membranes compostes

L'abast d'aquest secció contempla l'obtenció de membranes polimèriques selectives a partir de la tècnica de precipitació per immersió (inversió de fases), tècnica detallada en el capítol 2 d'aquest treball. Aquestes membranes corresponen en primer lloc a polimèriques, sintetitzades íntegrament amb polímer, i a compostes, sintetitzades a partir de les polimèriques anteriors, però amb l'addició de carbó activat, fet que les converteix en membranes compostes.

L'addició de carbó activat respon a dues motivacions. En ambdós casos tanmateix, és l'agent que ha de donar una selectivitat específica a les membranes, més enllà de la que tenen les precursors polimèriques. En primer lloc, es pretén immobilitzar carbó per poder usar les seves propietats adsorbents directament en aplicacions genèriques (l'objectiu en aquest cas, és immobilitzar el carbó i estudiar com afecta a les diverses propietats de la membrana precursora polimèrica). En segon lloc, es pretén immobilitzar carbó per poder usar-lo específicament com a suport per a enzims per tal de poder obtenir un reactor de membrana, és a dir, per tal de sintetitzar un material o una unitat de procés, que sigui capaç de dur a terme dos processos alhora: separació i reacció: intensificació de processos. Cal dir que en la recerca actual, la intensificació de processos és una de les principals línies de recerca.

Paral·lelament, s'han usat diverses membranes comercials a fi i efecte de comparar-les amb les obtingudes. La taula 4.1 llista les membranes comercials usades, indicant la procedència, el material amb què han estat obtingudes i les principals característiques quan al seu rendiment (dades del fabricant).

Taula 4.1. Membranes comercials usades

Fabricant	Model	Material	Permeabilitat ⁵	Tall
NADIR Filtration GmbH	UF-PES-050H	Poliètersulfona	83-167 L/m ² /h/bar	50kDa
A/G Technology Corp.	UFP 5E3A	Polisulfona	50 L/m ² /h/bar	5kDa
A/G Technology Corp.	UFP 10E3A	Polisulfona	75 L/m ² /h/bar	10kDa
Osmonics Desal Ind.	G-Series, GE	TFM [®]	0,92-1,54 L/m ² /h/bar	1 kDa ⁶
Osmonics Desal Ind.	G-Series, GH	TFM [®]	2,46-4,11 L/m ² /h/bar	2,5 kDa ⁵
Osmonics Desal Ind.	G-Series, GM	TFM [®]	9,23-15,38 L/m ² /h/bar	8 kDa ⁵

En les dues següents seccions, s'especifiquen els materials i els instruments usats per a la síntesi de les diverses membranes.

4.2.1.- Materials

Per tal de sintetitzar les membranes polimèriques, es necessiten un mínim de tres compostos: el polímer, el solvent i el no-solvent (d'acord amb el detallat al capítol 2). L'abast del treball considera l'ús d'un únic polímer i la variació del solvent i la composició del bany de coagulació (que conté el no-solvent).

⁵ En tot el treball, s'entén que permeabilitat fa referència només a aigua desionitzada.

⁶ Mesurat amb polietilenglicols.

El polímer usat ha esta la polisulfona, PSf, (un dels més utilitzats en la producció de membranes poroses). Aquest, va ser adquirit a Sigma-Aldrich Química, S.A., en forma de lleties transparents (número de producte 42,830-2).

Taula 4.2. Propietats fisico-químiques de la polisulfona

Propietat	Polisulfona [W1]
Estructura molecular	
Pes molecular	16.0 g/mol
Densitat	1,24 g/ml (20 °C)
Viscositat	0.38 dL/g (0.2% w/v in CHCl3, 25 °C)
Mòdul elàstic	2.48 GPa
Estirament màxim	50-100 %

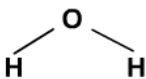
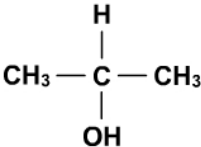
Els solvents utilitzats van ser la dimetilformamida (DMF), la n-metilpirrolidona (NMP) i el cloroform. El DMF va ser adquirit a Panreac S.A., producte número 1.03053.2500, en qualitat PA-ACS-ISO (99,8% puresa). El NMP va ser adquirit a Panreac S.A., producte número 163080, en qualitat PS (99% puresa). Finalment, el triclorometà (cloroform) va ser adquirit a Panreac S.A., producte número 133101, en qualitat PA-ACS (99,8% de puresa), estabilitzat amb 50 ppm d'amilè. L'elecció dels solvents es va realitzar segons el següent criteri. L'elecció del solvent és un dels condicionants de la morfologia de la membrana obtinguda. Tanmateix, Altena [P2] afirma que l'efecte del solvent utilitzant polisulfona és petit. Degut això es va reduir el número de solvents a utilitzar elegint només casos representatius. Aquests venen donats per la interacció del solvent amb el polímer, definits bibliogràfica amb els paràmetres d'interacció de Flory-Huggins (explicats en la introducció). El DMF presenta una alta interacció amb la PSf (0,48), mentre que amb el cloroform i el NMP és baixa (valors respectius de 0,37 i 0,39).

Taula 4.3. Propietats fisico-químiques dels solvents utilitzats

Propietat	DMF [B4]	NMP [B4]	Cloroform [B4]
Estructura molecular			
Pes molecular	73,09 g/mol	99,1 g/mol	119,38 g/mol
Punt d'ebullició	152,8 °C (1 atm)	202,0 °C (1 atm)	61,2 °C (1 atm)
Punt de fusió	-61,0 °C (1 atm)	-24,0 °C (1 atm)	-63,55 °C (1 atm)
Densitat del líquid	0,953 g/ml (17 °C)	1,03 g/ml (20 °C)	1,485 g/ml (20 °C)
Viscositat	No disponible	1,70 cP (20 °C)	0,57 cP (20 °C)

Finalment, els no-solvents utilitzats van ser l'isopropanol i l'aigua. El 2-propanol (IPA) va ser adquirit a Fluka (Riedel-de-Haën) del grup Sigma-Aldrich Química, S.A., número de producte 24137, en qualitat designada com a puríssima. L'aigua utilitzada va ser aigua destil·lada la qual provenia de la xarxa de la universitat.

Taula 4.4. Propietats fisico-químiques dels no-solvents utilitzats

Propietat	Aigua [B4]	Iso-propanol [B4]
Estructura molecular		
Pes molecular (número)	18 g/mol	75 g/mol
Punt d'ebullició	100,0 °C (1 atm)	82,4 °C (1 atm)
Punt de fusió	0,0 °C (1 atm)	-86,0 °C (1 atm)
Densitat del líquid	1,000 g/ml (20 °C)	0,7863 g/ml (20 °C)
Viscositat	1,002 cP (20 °C)	2,1 cP (20 °C)

Per tal de sintetitzar les membranes carbonoses, es va utilitzar carbó activat comercial de Norit Americas Inc. Concretament, es va utilitzar el producte Norit Darco® 12X40. El carbó procedeix de carbó de lignit i està activat amb vapor i rentat posteriorment en bany àcid. L'àrea superficial és de 650 m²/g i el volum total de porus és de 0,93 ml/g (font: Norit Darco 12X40 Datasheet, Norit Americas Inc.).

4.2.2.- Equips i instruments

Els instruments utilitzats durant aquest treball per tal de sintetitzar les membranes van ser dos. Primerament es van utilitzar una barres amb espirals tal i com es mostra en la figura 4.1. Se'n disposava de dues per tal de produir films de dos gruixos: 150 i 250 µm. Les barres van ser adquirides a Neurtek Instruments, model 0235100.

L'instrument consisteix en una barra cilíndrica envoltada per un serpentí de secció circular. Quan la barra es desplaça per damunt d'una superfície, produeix un film de gruix proporcional a l'espaiat que roman en cada volta del serpentí.



Figura 4.1. Barres amb espirals Neurtek Instruments 0235100.

Dites barres, es feien rodolar damunt un suport de vidre manualment. Un mànec estava subjectat a les barres per cada un dels extrems de la mateixa.

Aquest instrument no va resultar molt eficaç perquè produïa films freqüentment amb defectes i la seva neteja era laboriosa, tenint en compte que l'espaiat havia de romandre perfectament net per tal d'evitar modificar el gruix del film. Cal considerar especialment, que el fet de fer rodolar la barra manualment provocava que la velocitat no fos uniforme, tingués discontinuïtats, fet que repercutia negativament en el film produït.

El segon instrument que es va utilitzar va ser una barra pel·liculadora com mostra la figura 4.2(a). Aquesta barra consisteix en un cub rectangular buit per dins. Les dues parets més curtes (laterals) mesuren una determinada alçada, més gran que les altres dues frontals. Les frontals tenen un rebaix diferent cada una, la qual cosa permet tenir quatre diferents possibilitats. La solució polimèrica es diposita a l'interior de la barra i a mesura que aquesta és arrossegada damunt del suport, va deixant un film del mateix gruix que el rebaix.

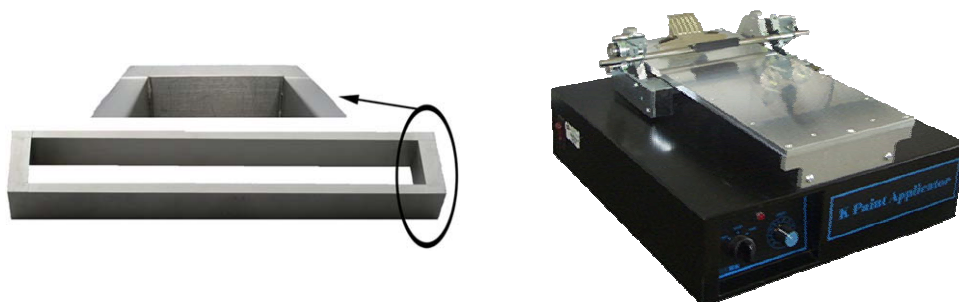


Figura 4.2.- (a) Barra pel·liculadora per la síntesi de membranes i (b) Aplicador K-101P Coater Applicator (R.K. Print Coat Instruments Ltd.).

A més a més, la barra s'utilitza conjuntament amb un aplicador (figura 4.2b), el qual arrastra la barra a una velocitat constant i ajustable (entre 2 i 15m/min). L'instrument va ser adquirit a R.K. Print Coat Instruments Ltd. Model K-101P Coater Applicator.

Aquesta barra produeix films lliures de defectes (majoritàriament) i la seva neteja és molt fàcil.

4.2.3.- Membranes sintetitzades

4.2.3.1.- Membranes polimèriques

Tal i com s'ha comentat anteriorment, dels components que intervenen en el procés de síntesi de membranes es van elegir com a variables el solvent i el no-solvent. El polímer usat sempre va ser el mateix. Tanmateix, sí que es van considerar diverses concentracions de polímer en la seva mescla amb el solvent. Així doncs, la taula 4.5 mostra els casos abordats.

Taula 4.5. Disseny d'experiments quan a la síntesi de membranes

Variable	Casos
Concentració de polímer	10, 15, 20 i 30%
Tipus de solvent	Dimetilformamida (DMF) Triclorometà N-metilpirrolidona (NMP)
Tipus de no solvent	Aigua Isopropanol Aigua + isopropanol (diverses concentracions) Aigua + DMF (diverses concentracions) Isopropanol + DMF (diverses concentracions)

En primer lloc, es van fer els experiments considerant la concentració de polímer i fixant un tipus de solvent (DMF) i un tipus de no-solvent (aigua). A partir d'aquí es va seleccionar la concentració de polímer més adient (justificat en les següents seccions). De la mateixa manera es va procedir amb l'elecció del solvent. I finalment, es van fer un estudi més detallat i complert considerant només com a variable la composició de no-solvent.

D'aquesta manera, mentre que la caracterització morfològica de les membranes per SEM es va realitzar amb totes les variables establertes inicialment, la caracterització morfològica per AFM, la caracterització mecànica i el rendiment de les membranes es va realitzar tenint en compte només la composició del no-solvent.

4.2.3.2.- Membranes compostes

Les membranes compostes van ser obtingudes després d'usar carbó activat en la matriu polimèrica, tal i com s'ha comentat anteriorment i de dues maneres diferents.

En primer lloc, van ser obtingudes agregant el carbó en la mescla polimèrica des de l'inici (que contenia doncs polímer, solvent i carbó), deixant en agitació durant 24h segons el procediment normal i posteriorment obtenint el film (quedant el carbó agregat a la matriu polimèrica). D'aquesta manera, la membrana conté una sola capa homogènia.

En segon lloc, unes altres membranes van ser obtingudes agregant el carbó a la superfície del film polimèric ja obtingut, però abans de dipositar-ho al bany de coagulació, i per tant, abans de la formació de la membrana. Així, s'aconsegueix que el carbó quedi atrapat a la part superior del film en el procés de formació del film sòlid degut a la inversió de fases. Cal dir que aquest procés no és trivial ja que no qualsevol partícula queda retinguda pel polímer, i si no ho fa, usualment deixa un forat en el seu lloc que causa defectes a la membrana. Amb el carbó això no succeeix degut a la interacció entre aquest i el solvent. D'aquesta manera, la membrana conté dues capes: una primera polimèrica i una segona carbonosa.

4.3.- Caracterització de l'angle de contacte

Existeixen diversos equips comercials destinats a caracteritzar els angles de contacte de les membranes. Desgraciadament, no se'n va disposar de cap. Tanmateix, es va dissenyar un sistema en el laboratori per tal de mesurar-lo. Malgrat el sistema no fos molt precís, va ser suficient per tal de conèixer els resultats aproximats.

El sistema experimental va consistir en disposar d'un portamostres i sobre aquest, enganxar cinta aïllant negra (per tal d'evitar reflexes i tenir un bon contrast amb la membrana). A continuació es va fixar la membrana amb l'ús de cinta adhesiva de doble capa, procurant que romangués ben plana. Això es disposava es un lloc pla, amb suficient llum, i es dipositava una gota d'aigua destil·lada mitjançant l'ús d'una pipeta "pasteur". Un cop la gota quedava damunt la membrana, es realitzaven fotografies mitjançant un càmera digital NIKON 4300, la qual donava prou resolució per fotografiar i enfocat suficientment la gota.

Les imatges obtingudes es van analitzar mitjançant el programa informàtic Adobe® Photoshop®. En primer lloc es tractaven les imatges adequadament per tal de visualitzar la zona interessant, i posteriorment, s'aplicava un filtre el qual transformava la imatge en perfils de dicromia. La figura 4.3 mostra un exemple d'una fotografia abans i després de filtrar. Finalment i amb el mateix programa es determinava l'angle de contacte, mitjançant una eina especial per realitzar aquest tipus de mesura.



Figura 4.3. (a) Imatge d'una gota sobre la superfície d'una membrana obtinguda amb 20% de PSf en DMF i amb un bany de coagulació (b) Mateixa imatge filtrada per determinar l'angle de contacte.

La taula 4.6. mostra els resultats obtinguts per a cada membrana testada (totes obtingudes amb 20% de PSf en DMF). Els resultats mostren que no existeixen diferències significatives entre les diverses membranes, a excepció de la polimèrica obtinguda amb 100% d'aigua al bany de coagulació, on l'angle de contacte és inferior. Tanmateix, aquest valor coincideix amb valors trobats a la bibliografia per el mateix tipus de membrana [P15]. La mitjana dels angles de contacte i l'interval de confiança al 95% per les membranes carbonoses és de $45,75^{\circ} \pm 4,80^{\circ}$. Per les polimèriques (sense tenir en compte l'obtinguda amb 100% d'aigua) els valors són $46,43^{\circ} \pm 3,03^{\circ}$, fet que indica valors més exactes. Tanmateix, si tenim en compte tots els valors (menys l'obtinguda amb 100% d'aigua), els valors són de $46,04^{\circ} \pm 2,37^{\circ}$, fet que indica que els resultats són molt semblants.

Taula 4.6. Angles de contacte per diverses membranes compostes i polimèriques

Composició al bany de coagulació	Polimèriques	Compostes
100% H ₂ O	33,7°	47,0°
50% H ₂ O – 50% DMF	46,4°	45,0°
25% H ₂ O – 75% DMF	48,1°	49,6°
50% H ₂ O – 50% IPA	44,8°	41,4°

4.4.- Caracterització morfològica per microscopi electrònic d'escombratge

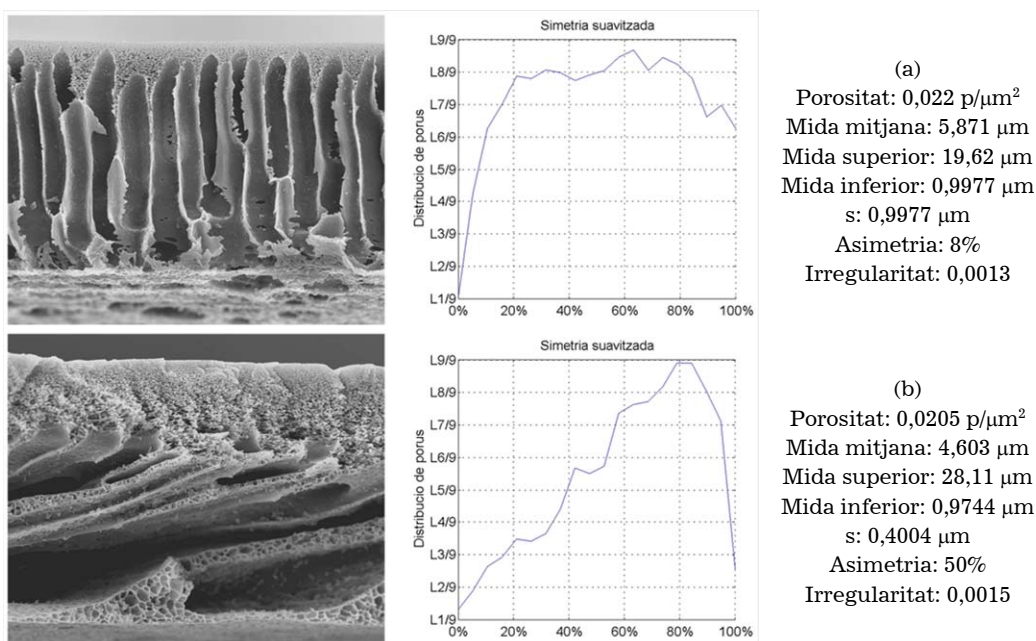
En aquesta secció s'aborda l'estudi morfològic de les membranes mitjançant el microscopi electrònic d'escombratge i la posterior anàlisi amb el programa informàtic IFME®. La secció està dividida en tres apartats segons el disseny experimental mostrat en la taula 4.5. En el primer es considera la variable de la concentració de polímer, en el segon la de tipus de solvent i en el tercer la composició del bany de coagulació.

En el capítol 2 d'aquesta tesi, s'explica detalladament els fonaments del microscopi electrònic d'escombratge. Esmentar aquí que l'aparell utilitzat va ser un Jeol JSM-6400 Scanning Microscopy, treballant sempre amb un voltatge de 15 kV.

4.4.1.- Membranes polimèriques

4.4.1.1.- Variació de la concentració de polímer

En aquest estudi, es van considerar quatre percentatges de polímer en la mescla polimèrica, corresponents a 10, 15, 20 i 30% de PSf en DMF. La figura 4.4 mostra les fotografies de membranes obtingudes amb un bany de coagulació d'aigua pura i utilitzant DMF com a solvent en la solució polimèrica amb diverses concentracions. També es mostren els resultats de la interpretació de les mateixes realitzades amb el programa informàtic IFME®.



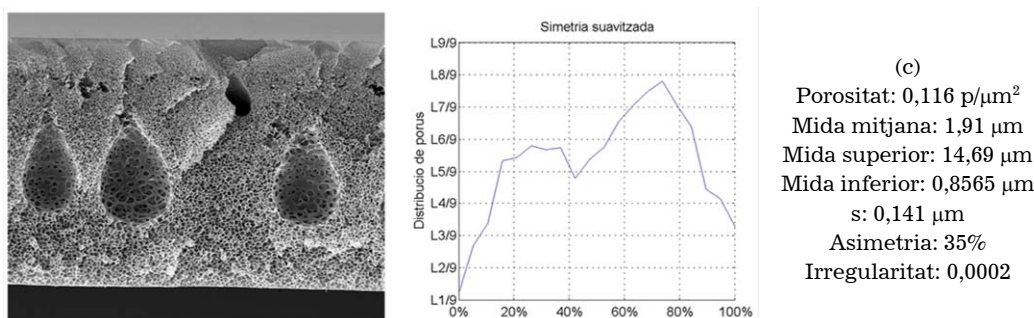


Figura 4.4. Resultats de SEM de membranes preparades amb diverses concentracions de polímer: (a) 10%, (b) 15% i (c) 20%. 100% d'aigua en el bany de coagulació.

El resultat més immediat es va obtenir amb la concentració més alta de polímer, amb la qual la formació de membranes no va ser possible degut a l'excessiva viscositat de la mescla polimèrica que provocava que la barra pel·liculadora no pogués formar el film.

Els resultats indiquen dues grans evidències. En primer lloc, a mesura que disminueix la concentració de polímer en la mescla polimèrica, la membrana esdevé més oberta, fins el punt que en el cas de 10% de polisulfona ja no podem parlar de porus sinó de canals cilíndrics que s'ubiquen a través de la membrana. D'altre banda, la presència de macroporus i la seva mida augmenta també amb la disminució de la concentració de polímer. Aquest fet sembla contradir la base bibliogràfica detallada en el capítol dos, tanmateix, cal distingir entre els macroporus i els canals que es formen degut a la poca quantitat de polímer.

Dels resultats numèrics que s'obtenen, hi ha dues dades que correlacionen d'una manera molt clara, malgrat només es disposa de tres punts. Aquestes són la mida mitjana de porus i la desviació. Per inspecció visual de les fotografies, també s'observa aquest fet. La figura 4.5 mostra aquestes correlacions.

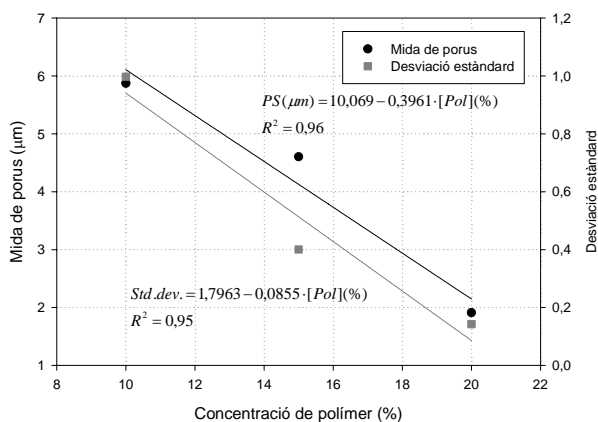


Figura 4.5. Correlació entre la concentració de polímer i la mida de porus i desviació estàndard.

Quan a l'ús de les membranes, les obtingudes amb una concentració del 10% w PSf no són adequades per les aplicacions de micro, ultra i nanofiltració ja que tenen canals suficientment grans per no oferir selectivitat. S'ha comprovat que això continua passant variant els altres paràmetres com el no solvent. I de fet, els canals es fan encara més grans i la membrana és molt més oberta. Això es pot veure en la figura 4.6.

D'altra banda, la de 15%w en PSf ofereix una resistència mecànica baixa degut a la formació de macroporus de grans dimensions que ocupen més d'un 60% del volum de la membrana. Aquest fet facilita l'augment del flux de la membrana malgrat que això provoca també una disminució del tall de la mateixa.

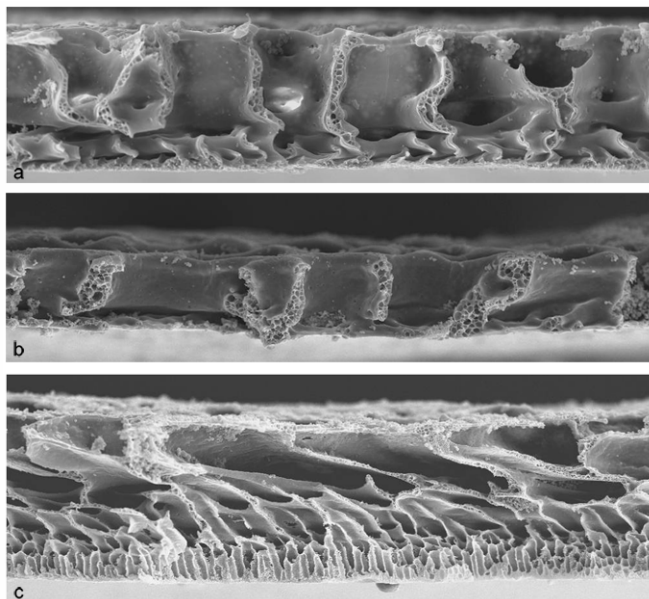


Figura 4.6. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 10% PSf i DMF. Diversos banys de coagulació: (a) 100%IPA, (b) 67%IPA+33%DMF i (c) 50%IPA+50%H₂O.

Amb aquests resultats i tenint en compte els objectius del present treball, les membranes més adequades són les obtingudes amb un 20% de polisulfona ja que són les que ofereixen una mida de porus més petita, i per tant un tall també més baix. En contra, també es d'esperar que el flux disminueixi. Cal dir en aquest punt, que les membranes comercials fetes amb polisulfona, acostumen a contenir un percentatge més baix de polímer per tal de tenir un flux alt, i a fi i efecte de disminuir el tall afegeixen un fina capa d'un altre material, el qual es converteix en la capa selectiva (es tracta llavors d'una membrana composta) [B5].

4.4.1.2.- Variació en l'elecció del solvent

Els solvents testats van ser cloroform, DMF i NMP. Mentre el DMF té una interacció alta amb el polímer, el cloroform i el NMP la tenen baixa. Els experiments fets amb el cloroform van demostrar que malgrat la interacció existent entre aquest i el polímer, el procés de descomposició no té lloc degut a la no miscibilitat del cloroform amb l'aigua.

Es van realitzar diversos experiments amb els sistemes PSf/NMP i PSf/DMF amb diversos banys de coagulació. La taula 4.7 mostra el disseny d'aquests.

Taula 4.7. Disseny d'experiments per l'estudi del solvent com a variable

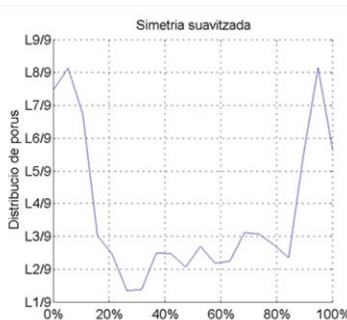
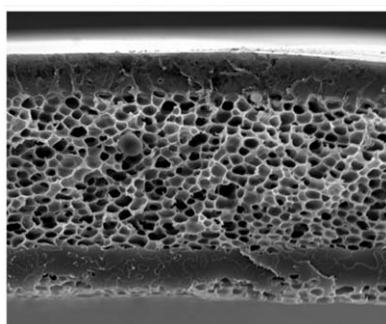
Sistema polímer/solvent	Bany de coagulació		
	No solvent 1	No solvent 2	Solvent
PSf + NMP	100% v. IPA		
	40% v. IPA		60% v. NMP
	100% v. H ₂ O		
	25% v. H ₂ O		75% v. NMP
	50% v. H ₂ O	50% v. IPA	
PSf + DMF	100% v. IPA		
	40% v. IPA		60% v. DMF
	100% v. H ₂ O		
	25% v. H ₂ O		75% v. DMF
	50% v. H ₂ O	50% v. IPA	

El fet que el NMP tingui una interacció baixa amb la PSf, causa que el procés de descomposició i formació de la membrana sigui més lent, és a dir, les diferències en potencial químic són més reduïdes i la difusió és menor i més lenta.

D'aquesta manera, alguns dels experiments anteriors van resultar en una membrana amb la qual no es podia treballar (perquè resultava inestable) o simplement, no va ser possible obtenir-la. És per exemple el cas de l'experiment amb un bany de coagulació del 40% vol d'IPA i 60% vol de NMP. Com està comentat en l'apartat següent, l'IPA té una interacció baixa amb la PSf i així, tan el solvent com el no solvent tenen una interacció baixa amb el polímer, fet que causa que no es formi la membrana. En els propers apartats, s'analitzen les diferència per cada experiment.

a) Bany de coagulació amb 100% v. d'IPA

Dels resultats mostrats en la figura 4.7, la diferència més important recau en el fet que en el cas de NMP (cas 1) com a solvent es van produir dues capes denses (una inferior i una de superior) mentre que en el cas del DMF com a solvent (cas 2), només n'apareix una superior. En tots dos casos, la mida de la capa densa respecte al gruix de la membrana és similar.



(a)

Porositat: 0,099 p/μm²
 Mida mitjana: 2,002 μm
 Mida superior: 6,636 μm
 Mida inferior: 1,053 μm
 s: 0,138 μm
 Asimetria: 8%
 Irregularitat: 0,00036

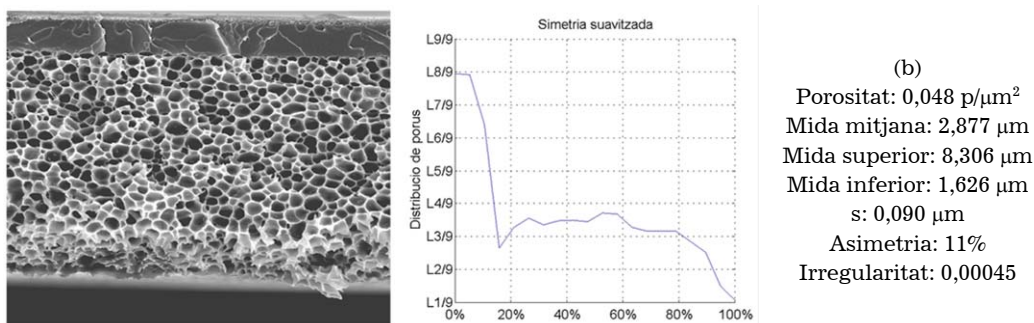
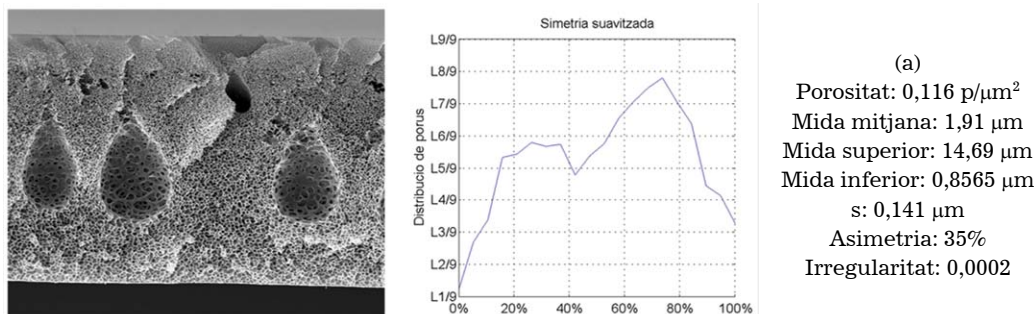


Figura 4.7. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 100% IPA al bany de coagulació i 20% PSf i (a) 80% NMP i (b) 80% DMF en la mescla polimèrica.

El gruix de la membrana difereix molt entre els dos casos. Aquest fet està en relació directa amb l'anterior. La quantitat de solució polimèrica utilitzada per sintetitzar les dues membranes va ser la mateixa, per tant, cas que la densitat de matèria (mg polímer / μm^3) fos la mateixa, el volum també seria el mateix. De les tres dimensions que formen el volum, l'amplada i la llargada són aproximadament iguals en ambdues membranes (ja que la síntesi es va produir en les mateixes condicions), de manera que la dimensió variable és el gruix. Tanmateix, en el cas 2 hi ha dues capes denses, això són dues zones on no hi ha porus (o hi ha nanoporus); per tant, en aquesta zona, la densitat és molt més elevada, i per la llei de conservació de la matèria i d'acord amb l'explicat anteriorment, el gruix en aquest cas ha de disminuir proporcionalment. En quan a la mida de porus, els resultats mostren una lleugera diferència en la formació de la membrana. Primerament es pot constatar visualment que els porus del cas 1 són més grans que els del cas 2. També la membrana del cas 1 és més gran, els resultats numèrics així ho indiquen. Una anàlisi més detallada, mostra que els porus en el cas 2, han crescut més que en el cas 1. Això ho demostra el fet que la relació entre la mida mitjana dels porus i la mida de la membrana és pel cas 1 de $3,40 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2$, mentre que pel cas 2 és de $5,13 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2$. Finalment, notar que en els dos casos l'asimetria de la membrana és baixa.

b) Bany de coagulació amb 100% v. d'aigua

En aquest cas, malgrat tenir una estructura diferent, els resultats mostren semblances entre les dues membranes. De fet, gairebé tots els resultats numèrics són similars exceptuant la simetria (figura 4.8).



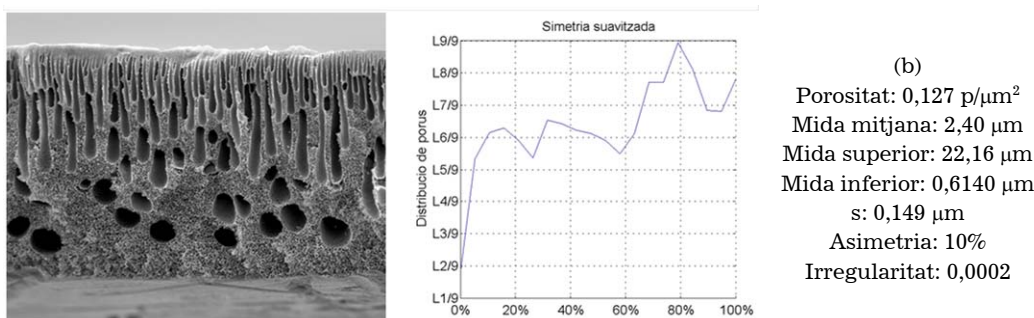


Figura 4.8. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 100% v. d'aigua al bany de coagulació i 20% de PSf i (a) 80% DMF i (b) 80% de NMP a la mescla polimèrica.

La diferència més gran (que s'aprecia visualment) es troba en la geometria i disposició dels porus. Mentre que en el cas 1 (en què es va utilitzar DMF com a solvent) hi ha grans macroporus que es troben localitzats en el centre de la membrana, en el cas 2 (en què es va utilitzar NMP com a solvent) també hi ha una mateixa franja central de macroporus, malgrat que en aquest cas són més abundants però de mida menor. A més, n'hi ha tota una altre bateria de forma allargada i estreta on es distribueixen des de la part superior fins a la zona central. Tanmateix, els resultats numèrics (tant en mides com en distribucions estàndard) indiquen que la superfície total de macroporus és similar en ambdues membranes. I de fet, la diferència en quan a dispersió d'aquests, es veu reflectida en els resultats en termes de simetria, ja que mentre que en el cas 1 és del 35%, en el cas 2 disminueix fins al 11% degut precisament a què els macroporus, ocupen quasi tot el gruix de la membrana.

D'altra banda, la porositat és gairebé la mateixa en els dos casos, cosa que confirma que la diferència entre les dues membranes es redueix al diferent creixement dels macroporus. Per tant, és d'esperar que la incorporació d'aigua (no solvent) en la mescla polimèrica, faria que s'obtinguessin membranes molt semblants, ja que la incorporació de no solvent a la mescla polimèrica redueix o elimina típicament els macroporus [T3].

c) Bany de coagulació amb 25% v. d'aigua i 75% v. de solvent (DMF i NMP)

Les membranes en aquest cas tenen una morfologia semblant. Però com en l'anterior cas, quan el solvent és NMP (cas 2), la membrana presenta més estructures macroporoses tot i que ara són més grans. Això condiciona també que aquesta sigui més gruixuda i l'asimetria més gran. Numèricament, es comprova l'augment de la mida de macroporus en el cas 2 respecte al 1 (amb DMF com a solvent) en el fet que la relació entre la mida més gran de porus (corresponent als macroporus) i la mida mitjana és de 3,67 pel cas 2 respecte a 2,77 respecte al cas 1.

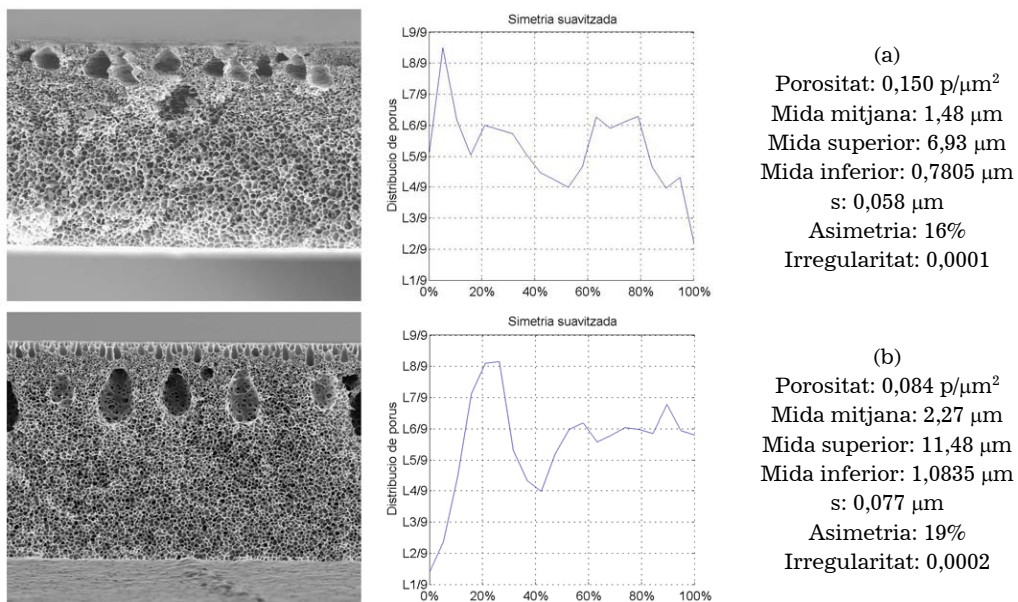
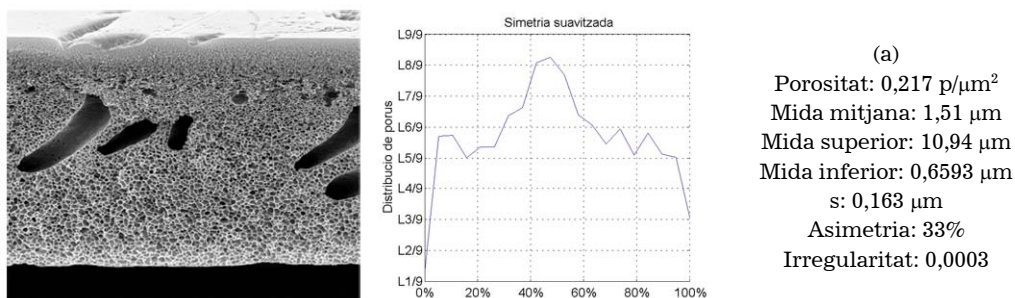


Figura 4.9. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 25% v. d'aigua i 75% v. de solvent al bany de coagulació i 20% PSf i (a) 80% de DMF i (b) 80% de NMP en la mescla polimèrica.

En quan a la porositat, en el cas 2 és menor ja que malgrat té més porus, l'increment no és proporcional a l'augment de la mida de la membrana.

d) Bany de coagulació amb 50% v. d'aigua i 50% v. d'IPA

Malgrat les geometries són diferents els resultats numèrics indiquen una certa similitud.



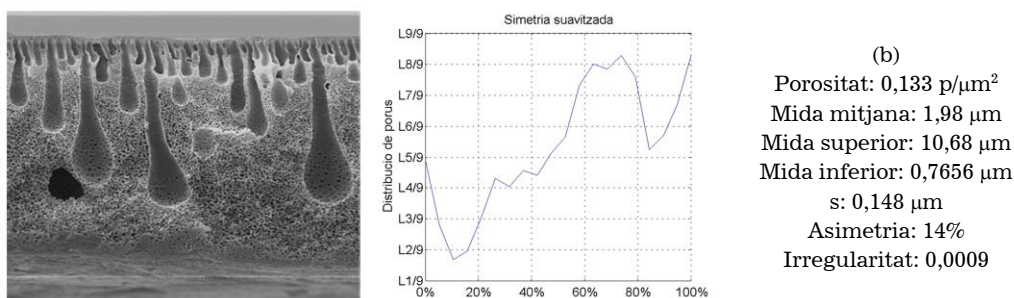


Figura 4.10. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 50% v. d'aigua i 50% v. d'IPA al bany de coagulació i 20% PSf i (a) 80% de DMF i (b) 80% de NMP en la mescla polimèrica.

En quan als macroporus, en el cas 2 (NMP com a solvent) n'hi ha una presència més gran. Són els que corresponen a la part superior de la membrana i en mida petita. Tanmateix, els grans macroporus presents en ambdues membranes tenen mides similars, tal i com indica el valor de mida superior de porus. Aquests dos fets condicionen que la mida mitjana és lleugerament superior pel cas degut als petits macroporus del cas 2. Tanmateix, en aquest cas i degut a aquesta poca diferència, la mida de la membrana és molt semblant. La diferència en la geometria dels macroporus provoca que en el cas 2, l'asimetria sigui menys gran. Els macroporus més llargs són més amples a la part inferior, però aquest fet es veu compensat pel macroporus més curts presents a la part superior.

4.4.1.3.- Variació en la composició del bany de coagulació

Els components utilitzats com a no solvents van ser l'aigua (H₂O) i el 2-propanol (IPA). En tots els casos la concentració de polímer del 20%w i el solvent utilitzat va ser el DMF. La composició del bany de coagulació, estava format en tots els casos per un o diversos no solvents, i en alguns casos, també per solvent. La taula 4.8 mostra el disseny d'experiments.

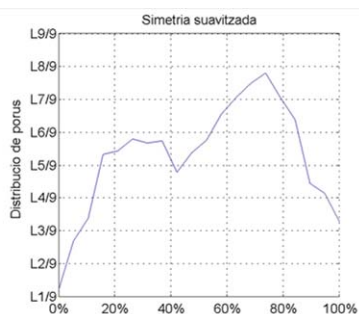
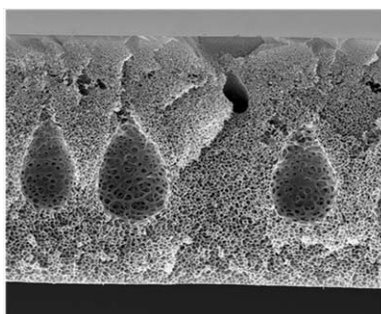
Taula 4.8. Disseny d'experiments per l'estudi de la variació del bany de coagulació

Bany de coagulació	No solvent 1	No solvent 2	Solvent
H ₂ O + DMF			100% v. DMF
	25% v. H ₂ O		75% v. DMF
	40% v. H ₂ O		60% v. DMF
	50% v. H ₂ O		50% v. DMF
	63% v. H ₂ O		37% v. DMF
	70% v. H ₂ O		30% v. DMF
	85% v. H ₂ O		15% v. DMF
	95% v. H ₂ O		5% v. DMF
	100% v. H ₂ O		
H ₂ O + IPA		100% v. IPA	
	10% v. H ₂ O	90% v. IPA	
	20% v. H ₂ O	80% v. IPA	
	30% v. H ₂ O	70% v. IPA	
	40% v. H ₂ O	60% v. IPA	
	50% v. H ₂ O	50% v. IPA	
	63% v. H ₂ O	37% v. IPA	

	75% v. H ₂ O	25% v. IPA	
	100% v. H ₂ O		
IPA + DMF	43% v. IPA		57% v. DMF
	54% v. IPA		46% v. DMF
	67% v. IPA		33% v. DMF
	75% v. IPA		25% v. DMF
	86% v. IPA		14% v. DMF
	100% v. IPA		

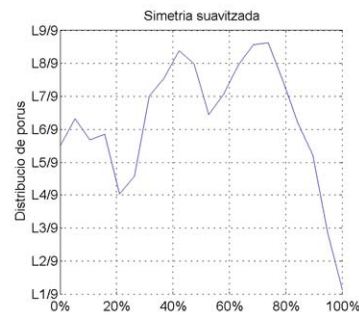
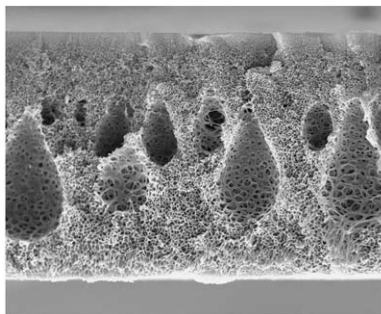
a) Bany de coagulació amb aigua i solvent

Tal i com mostren els resultats, l'efecte principal d'addició de solvent en el bany de coagulació compost per aigua és la reducció dels macroporos. Val a dir que a partir d'una fracció de solvent en el bany, ja no es van poder obtenir membranes. Tal i com està explicat anteriorment, això és degut a que la diferència de potencials químics en el procés de difusió és ja suficientment baix per impedir la descomposició.



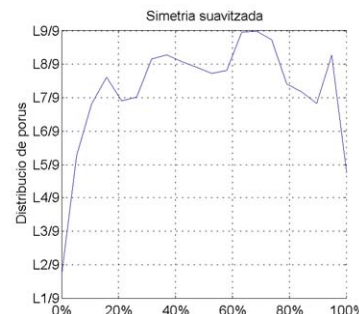
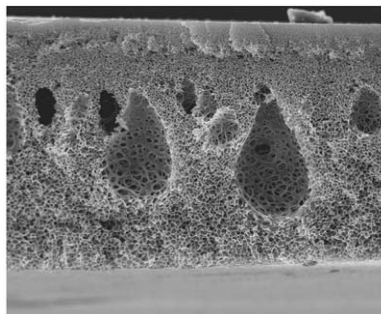
(a)

Porositat: 0,116 p/ μm^2
 Mida mitjana: 1,91 μm
 Mida superior: 14,69 μm
 Mida inferior: 0,8565 μm
 s: 0,1415 μm
 Asimetria: 35%
 Irregularitat: 0,00017



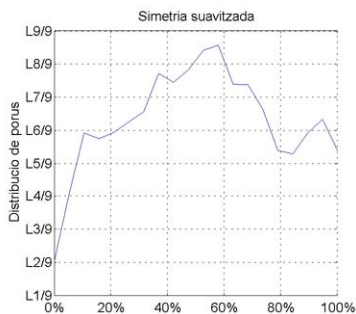
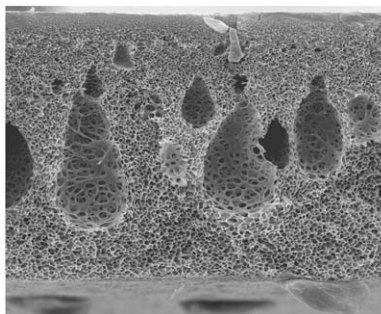
(b)

Porositat: 0,138 p/ μm^2
 Mida mitjana: 1,90 μm
 Mida superior: 25,72 μm
 Mida inferior: 0,6140 μm
 s: 0,1338 μm
 Asimetria: 30%
 Irregularitat: 0,00048



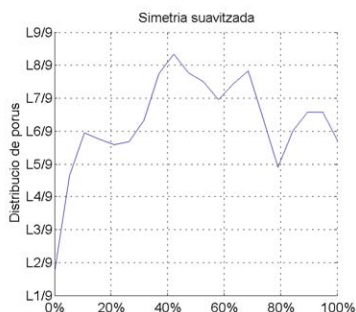
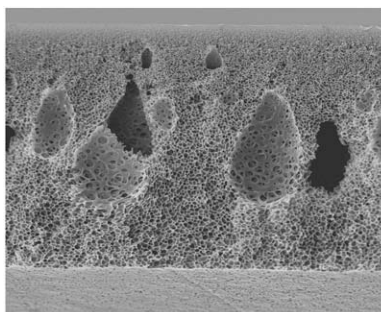
(c)

Porositat: 0,141 p/ μm^2
 Mida mitjana: 1,74 μm
 Mida superior: 22,38 μm
 Mida inferior: 0,6140 μm
 s: 0,0873 μm
 Asimetria: 27%
 Irregularitat: 0,00024



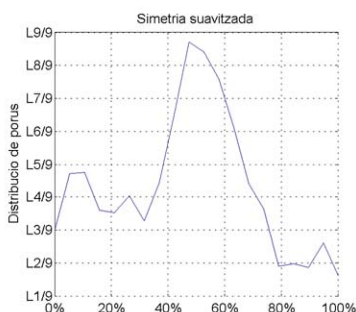
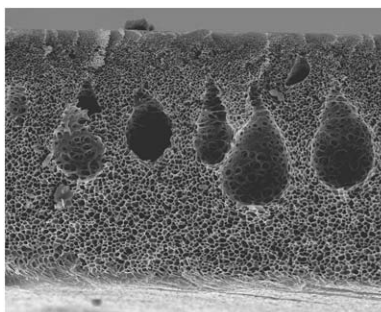
(d)

Porositat: 0,095 p/μm²
 Mida mitjana: 1,75 μm
 Mida superior: 11,56 μm
 Mida inferior: 0,9455 μm
 s: 0,0959 μm
 Asimetria: 27%
 Irregularitat: 0,00038



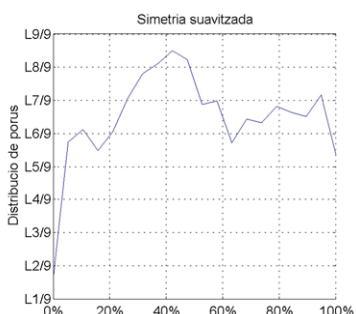
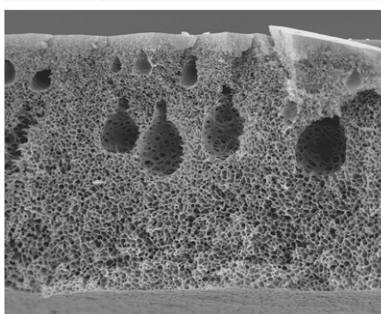
(e)

Porositat: 0,069 p/μm²
 Mida mitjana: 1,75 μm
 Mida superior: 13,20 μm
 Mida inferior: 0,9736 μm
 s: 0,0913 μm
 Asimetria: 22%
 Irregularitat: 0,0002



(f)

Porositat: 0,131 p/μm²
 Mida mitjana: 1,83 μm
 Mida superior: 11,29 μm
 Mida inferior: 0,8565 μm
 s: 0,0983 μm
 Asimetria: 28%
 Irregularitat: 0,0003



(g)

Porositat: 0,309 p/μm²
 Mida mitjana: 1,34 μm
 Mida superior: 11,03 μm
 Mida inferior: 0,4228 μm
 s: 0,0839 μm
 Asimetria: 17%
 Irregularitat: 0,0003

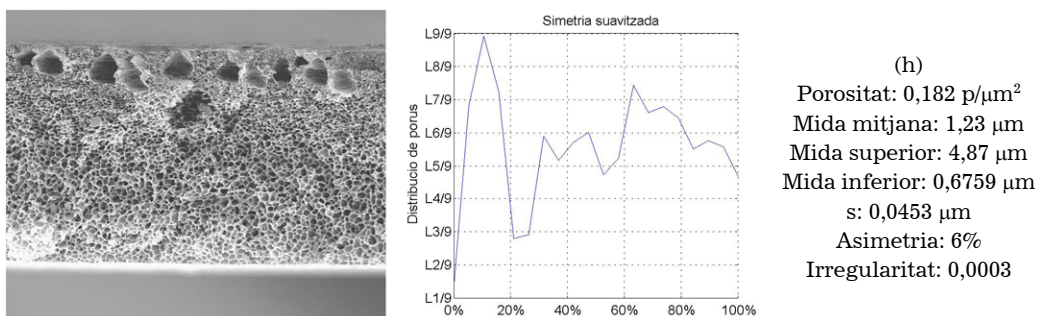


Figura 4.11. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i diversos banys de coagulació: (a) 100% H₂O, (b) 95% H₂O i de 5% DMF, (c) 85% H₂O i de 15% DMF, (d) 70% H₂O i de 30% DMF, (e) 63% H₂O i de 37% DMF, (f) 50% H₂O i de 50% DMF, (g) 40% H₂O i de 60% DMF i (h) 25% H₂O i de 75% DMF.

El cas de la membrana obtinguda amb només aigua al bany de coagulació, es produeix instantàneament i la formació de macroporus és important. Això és degut a l'alta interacció entre el no solvent i el polímer. Tanmateix, el fet d'afegir solvent al bany de coagulació provoca una reducció dels potencials químics i un progressiu retardament del procés d'inversió de fases. Aquest fet, tal i com les imatges mostren, causa bàsicament que la formació de macroporus, tant en nombre com en mida, disminueix. En segon lloc, es té la hipòtesi que la capa nanoporosa superior també pateix algun efecte, però que és indeterminable degut a la resolució del microscopi.

A partir dels resultats i de la seva anàlisi amb el programa IFME[®] s'ha pogut establir correlacions entre el tant per cent de solvent que es va addicionar i les propietats principals de la membrana. Aquestes correlacions (figura 4.12) permeten l'optimització de la síntesi de membranes ja que es pot definir abans la morfologia que es desitja i a partir d'aquí determinar les condicions de síntesi. Els paràmetres que han correlacionat són la mida de porus i la simetria. La regularitat i desviació estàndard no presenta cap tendència sinó una linealitat.

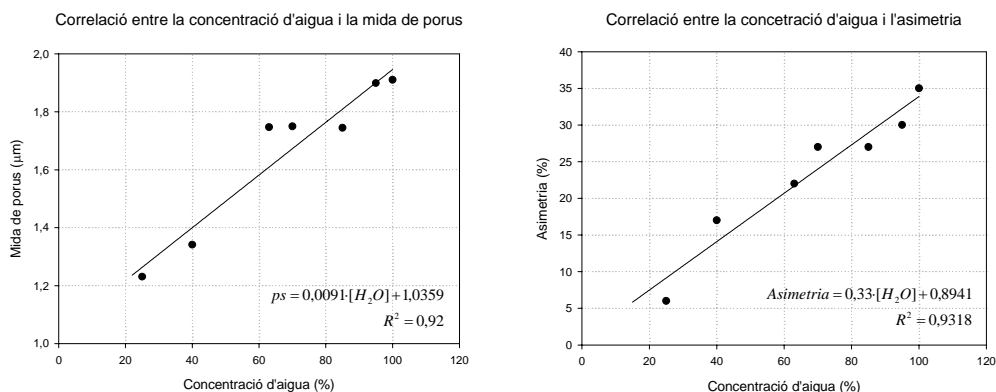
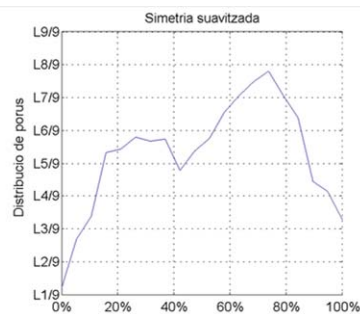
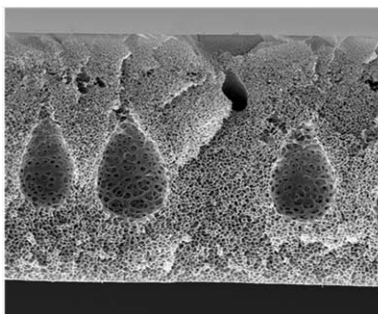


Figura 4.12. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb aigua i solvent.

Les tendències en els dos paràmetres són en gran part a causa del mateix: la disminució del volum ocupat per macroporus. La mida mitjana dels porus disminueix, això és degut directament a la disminució i reducció dels macroporus. L'asimetria disminueix degut també a l'efecte dels macroporus: l'espai que ocupaven aquests, l'ocupen porus (de mida similar i homogenis en tota la membrana).

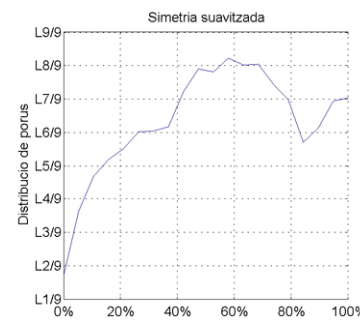
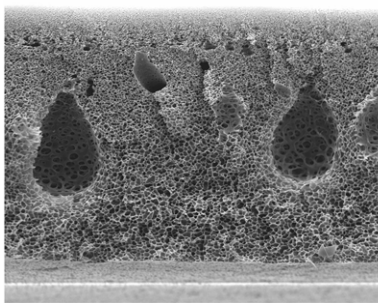
b) Bany de coagulació amb aigua i 2-propanol

En aquest cas, es considera la mescla de dos no solvents en el bany de coagulació. Els resultats indiquen que les morfologies que es van obtenir són desviacions de les obtingudes amb banys de no solvents purs. Tanmateix, es pot apreciar que les variacions no són proporcionals a les concentracions. Per exemple, la capa densa es va eliminar completament quan el bany contenia un 90% d'IPA, però els macroporus no es van deixar de formar fins que l'aigua només va ser present en un 10% en volum.



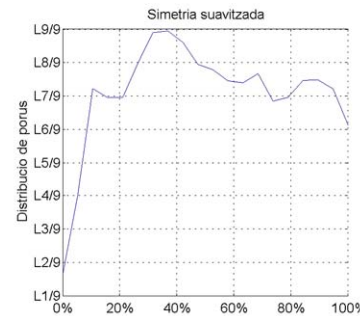
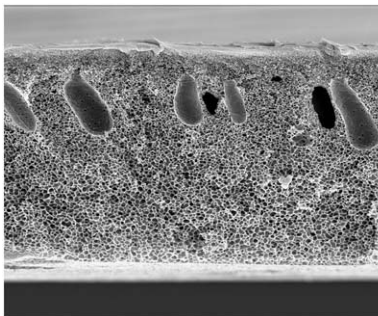
(a)

Porositat: 0,116 p/μm²
 Mida mitjana: 1,91 μm
 Mida superior: 14,69 μm
 Mida inferior: 0,8565 μm
 s: 0,1415 μm
 Asimetria: 35%
 Irregularitat: 0,0002



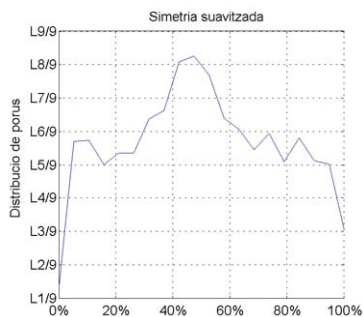
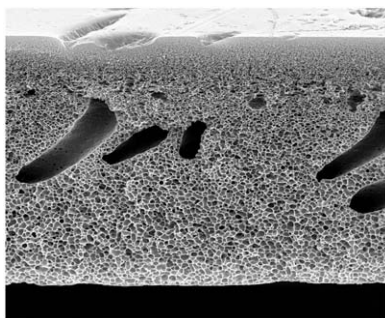
(b)

Porositat: 0,211 p/μm²
 Mida mitjana: 1,50 μm
 Mida superior: 14,91 μm
 Mida inferior: 0,5139 μm
 s: 0,0955 μm
 Asimetria: 25%
 Irregularitat: 0,0002



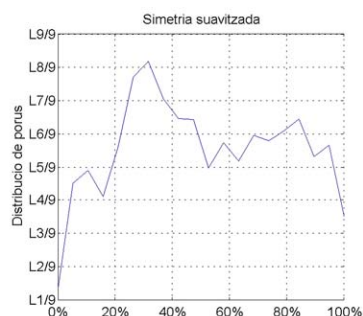
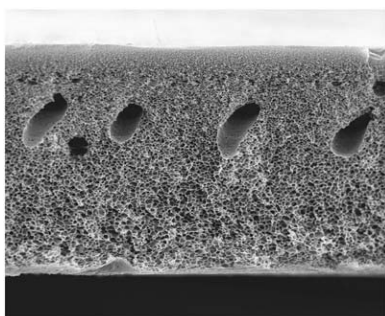
(c)

Porositat: 0,273 p/μm²
 Mida mitjana: 1,31 μm
 Mida superior: 8,40 μm
 Mida inferior: 0,4630 μm
 s: 0,0577 μm
 Asimetria: 29%
 Irregularitat: 0,0002



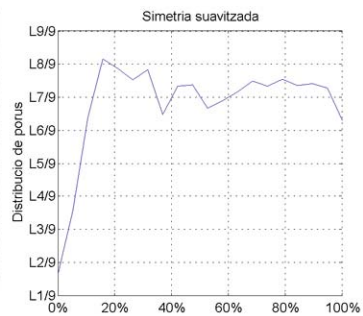
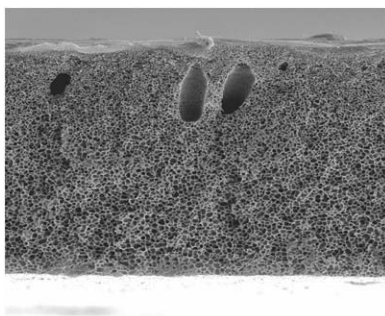
(d)

Porositat: $0,217 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $1,51 \mu\text{m}$
 Mida superior: $10,94 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $0,6593 \mu\text{m}$
 $s: 0,1632 \mu\text{m}$
 Asimetria: 33%
 Irregularitat: 0,0003



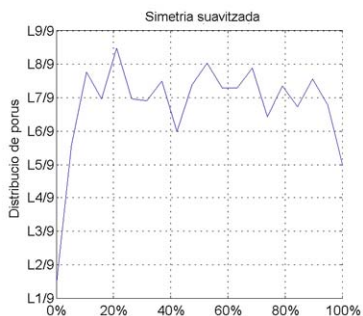
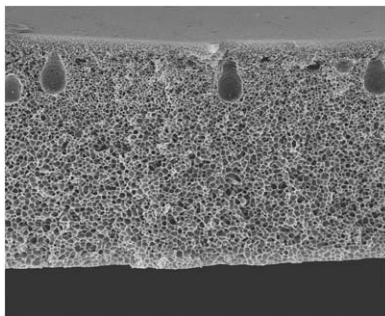
(e)

Porositat: $0,090 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $1,75 \mu\text{m}$
 Mida superior: $9,48 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $0,9736 \mu\text{m}$
 $s: 0,0754 \mu\text{m}$
 Asimetria: 17%
 Irregularitat: 0,0004



(f)

Porositat: $0,110 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $1,81 \mu\text{m}$
 Mida superior: $8,99 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $0,9259 \mu\text{m}$
 $s: 0,0634 \mu\text{m}$
 Asimetria: 14%
 Irregularitat: 0,0002



(g)

Porositat: $0,115 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $2,05 \mu\text{m}$
 Mida superior: $8,50 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $0,9368 \mu\text{m}$
 $s: 0,0895 \mu\text{m}$
 Asimetria: 6%
 Irregularitat: 0,0002

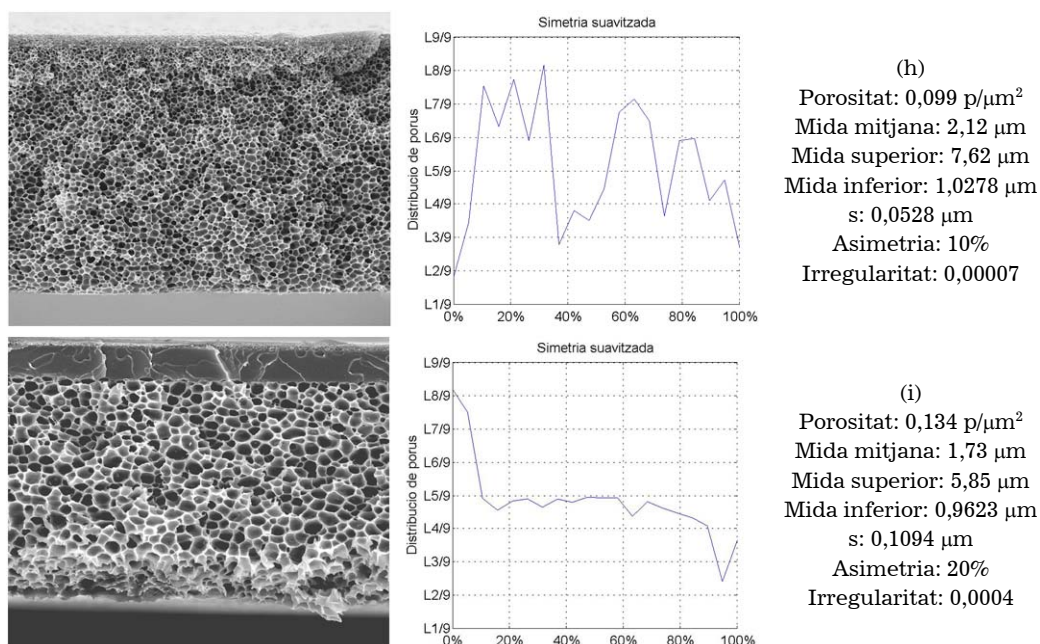


Figura 4.13. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i diversos banys de coagulació: (a) 100% H₂O, (b) 75% H₂O i 25% IPA, (c) 63% H₂O i 37% IPA, (d) 50% H₂O i 50% IPA, (e) 40% H₂O i 60% IPA, (f) 30% H₂O i 70% IPA, (g) 20% H₂O i 80% IPA, (h) 10% H₂O i 90% IPA i 100% IPA.

D'aquesta manera, l'efecte que té l'IPA sobre l'aigua és que redueix fins a eliminar els macroporus (en aquest sentit actua de manera semblant a l'addició de solvent; això està provat que passa en els casos en què la interacció entre els dos no solvents és baixa, fet que té els mateixos efectes que disminuir la concentració del no solvent, i en aquest cas la interacció entre l'aigua i el 2-propanol és 0 [T3]). D'altra banda, l'efecte de l'aigua sobre l'IPA és eliminar la capa densa tot i conservant l'estructura simètrica en els casos en què la fracció d'IPA continua sent molt elevada.

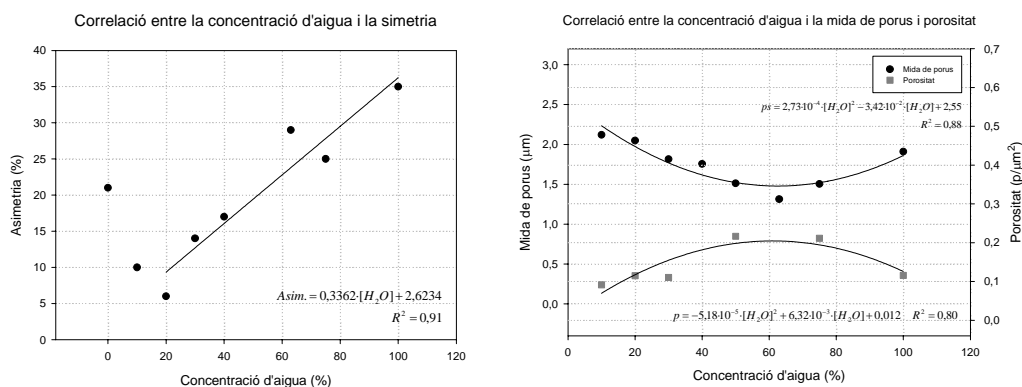


Figura 4.14. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb aigua i 2-propanol.

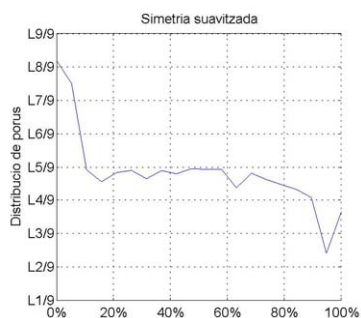
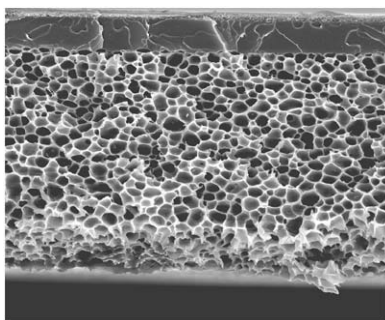
Les tendències (figura 4.14) no són en cap cas lineals. Això és degut a l'efecte de més d'un paràmetre. Pel cas de l'asimetria, existeixen tres factors: els macroporus, l'estructura porosa de la membrana i la capa densa superior. La membrana obtinguda amb 100% d'IPA al bany de coagulació té una capa densa que provoca una asimetria important (21%), la resta d'estructura porosa és totalment simètrica. Un cop s'introdueix una mínima quantitat d'aigua al bany, la capa densa desapareix i l'asimetria esdevé molt baixa, això demostra el pes específic de l'aigua i la molt alta interacció que té amb el polímer: el fet que la capa densa desapareix, indica un canvi substancial en el procés de formació de la membrana: es passa d'un procés de formació retardat a un procés de formació instantani. A partir de la presència d'aigua en el bany en més d'un 20%, els macroporus comencen a aparèixer i progressivament, l'asimetria augmenta. Aquest fet també es suporta pel fet que l'estructura porosa de la membrana també esdevé cada cop més asimètrica (amb l'increment de la concentració d'aigua).

Quan a la mida de porus i la porositat, l'anàlisi és semblant. Aquí es tenen en compte dos factors: la mida dels propis porus i la presència de macroporus. En el cas de la membrana obtinguda amb 100% d'IPA al bany de coagulació, no hi ha macroporus però la mida de porus és gran. A mesura que s'afegeix aigua al bany de coagulació però abans que assoleixi una concentració del 50%, la mida de porus disminueix degut a què, en més mesura, els porus localitzats a la part superior disminueixen en mida (la membrana esdevé més asimètrica), a partir del 50%, la mida de porus torna a augmentar (la mitja) degut a la forta presència dels macroporus (però en cap cas degut als propis porus, que la seva mida continua disminuint).

Aquests fets provoquen que les correlacions que s'obtenen tenen un mínim o un màxim en algun punt entremig, cosa que indiquen les expressions de segon grau que s'obtenen.

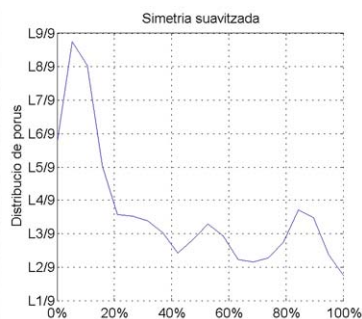
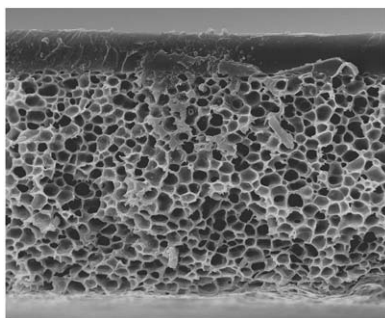
c) Bany de coagulació amb 2-propanol i solvent

Finalment en aquest cas darrer cas, es considera la mescla entre el no solvent amb baixa interacció amb el polímer i el solvent.

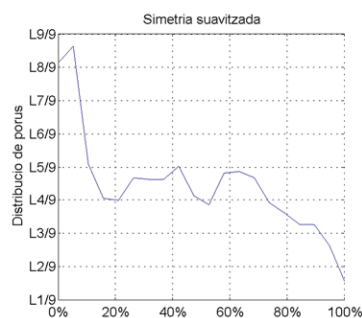
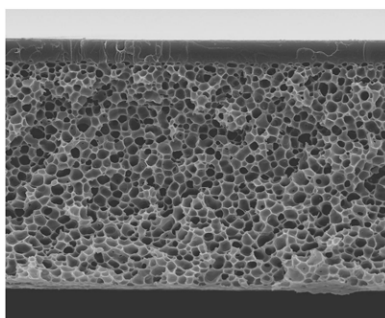


(a)

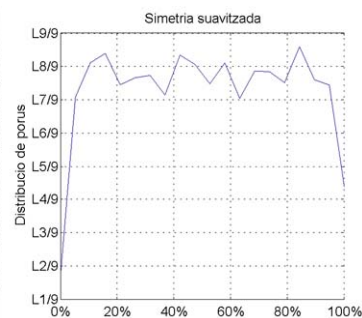
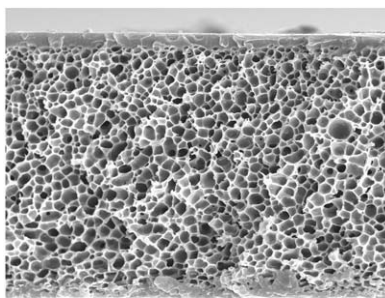
Porositat: $0,134 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $1,73 \mu\text{m}$
 Mida superior: $5,85 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $0,9623 \mu\text{m}$
 $s: 0,1094 \mu\text{m}$
 Asimetria: 20%
 Irregularitat: 0,0004



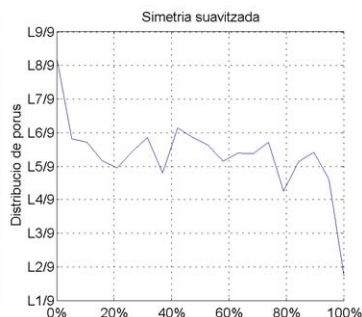
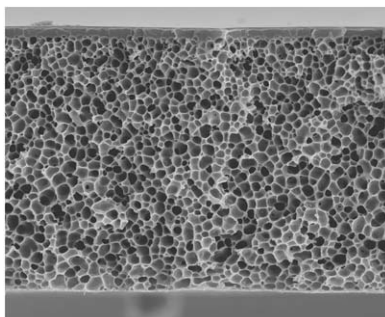
(b)
 Porositat: $0,154 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $1,82 \mu\text{m}$
 Mida superior: $7,31 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $0,8671 \mu\text{m}$
 $s: 0,112 \mu\text{m}$
 Asimetria: 13%
 Irregularitat: 0,0003



(c)
 Porositat: $0,088 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $2,30 \mu\text{m}$
 Mida superior: $9,22 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $1,215 \mu\text{m}$
 $s: 0,091 \mu\text{m}$
 Asimetria: 13%
 Irregularitat: 0,0002



(d)
 Porositat: $0,106 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $1,93 \mu\text{m}$
 Mida superior: $4,75 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $1,100 \mu\text{m}$
 $s: 0,079 \mu\text{m}$
 Asimetria: 8%
 Irregularitat: 0,0001



(e)
 Porositat: $0,084 \text{ p}/\mu\text{m}^2$
 Mida mitjana: $2,31 \mu\text{m}$
 Mida superior: $6,95 \mu\text{m}$
 Mida inferior: $1,282 \mu\text{m}$
 $s: 0,084 \mu\text{m}$
 Asimetria: 8%
 Irregularitat: 0,0003

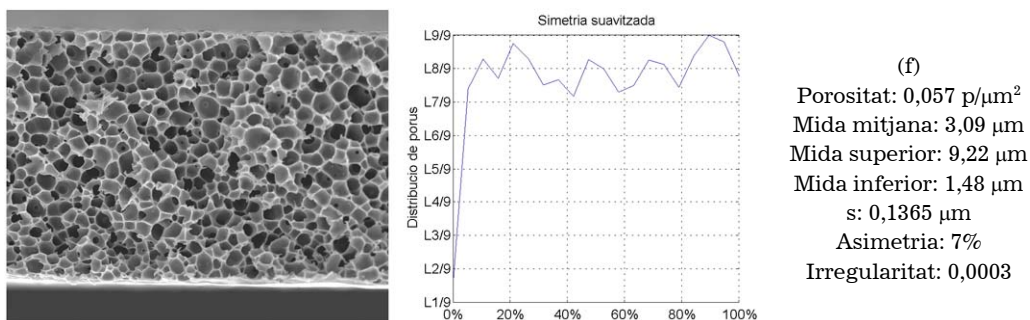


Figura 4.15. Resultats de SEM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i diversos banys de coagulació: (a) 100% IPA, (b) 86% IPA i 14% DMF, (c) 75% IPA i 25% DMF, (d) 67% IPA i 33% DMF, (e) 54% IPA i 46% DMF i (f) 43% IPA i 57% DMF.

Els resultats obtinguts en aquesta sèrie d'experiments mostren que l'efecte de l'addició de solvent redueix fins a eliminar la capa densa que es forma quan el bany de coagulació conté IPA en un 100%. Quan una mescla polimèrica s'introdueix en un bany de coagulació que conté un no solvent amb un coeficient d'interacció baix amb el polímer, la concentració de polímer en la interfície entre el bany i la mescla augmenta considerablement formant la capa densa. Tanmateix, l'addició de solvent al bany, provoca un canvi en l'equilibri de les dues fases el qual impedeix que augmenti la concentració de polímer [T3].

A efectes d'operació, l'addició de solvent al bany va dificultar progressivament la formació de la membrana i la posterior estabilitat. Degut a la baixa interacció entre el polímer i el no solvent, la descomposició és retardada ja que la diferència de potencials químics es redueix i per tant també els fluxos i la difusió. I l'addició de solvent al bany, va accentuar més aquest fenomen degut a la menor diferència de concentracions. Conseqüentment, l'asimetria també disminueix amb l'addició de solvent. Això es pot veure de manera molt clara en els gràfics de distribució de porus en funció del gruix de la membrana (qualitativament).

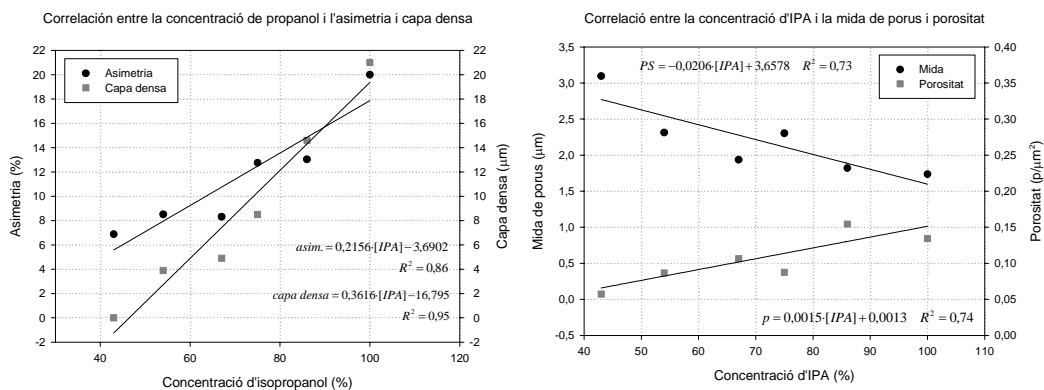


Figura 4.16. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb 2-propanol i solvent.

La figura 4.16 mostra les correlacions obtingudes per aquests dos paràmetres (capa densa i asimetria). En aquests casos les tendències són molt clares amb coeficients de correlació que mostren una bona linealitat.

També en el cas de la mida de porus i porositat s'observa una tendència lineal. Els resultats mostren que el nombre de porus és gairebé constant en totes les membranes. Tanmateix, l'àrea de la membrana augmenta a mesura que disminueix la capa densa (per balanç de masses: la quantitat de polímer és la mateixa, però la densitat és molt menor ja que no hi ha capa densa o s'ha reduït). Per tant, això provoca que la mida de porus augmenti en aquest sentit (i la porositat, que correspon al nombre de porus per unitat d'àrea, disminueixi).

4.4.2.- Membranes compostes

Com està indicat en apartats anteriors, es van sintetitzar dos tipus de membranes carbonoses: aquelles en què el carbó activat es va afegir inicialment en la mescla polimèrica (i que per tant, el carbó forma part de tota la membrana formant una sola capa homogènia) i aquelles en què el carbó es va afegir un cop el film polimèric estava sintetitzat (però abans de formar la membrana) en la part superior, obtenint llavors dues capes. A partir d'aquesta diferenciació, es divideix aquesta secció en dos apartats. Tanmateix, es mostra primerament una breu caracterització del carbó activat i de la seva interacció amb el solvent.

4.4.2.1.- Caracterització del carbó activat

La morfologia del carbó activat es va caracteritzar amb el microscopi electrònic d'escombratge i amb un analitzador d'àrea superficial d'adsorció de gasos (Micromeritics ASAP 2020), figura 4.17.



Figura 4.17. BET Micromeritics ASAP 2020.

Es van analitzar una mostra de partícules originals així com partícules moltes amb un rang de mida d'entre 30 i 60 μm . Això es va fer perquè en posteriors estudis es va tenir en compte la mida de partícula com a variable. La taula 4.9 mostra els principals resultats, així com els subministrats pel fabricant.

Taula 4.9. Resultats de la caracterització de carbó activat per BET

	Partícula original (fabricant)	Partícula original	Partícula molta (30-60 µm)
Area superficial (m ² /g)	650	578 ±6	584±5
Volum total de porus (ml/g)	0,93	N/A	N/A
Volum total de microporus (ml/g)	N/A	0,14	0,13

Els resultats indiquen una lleugera divergència entre els resultats mesurats i els subministrats pel fabricant (entre el 9 i el 12%), atribuïble a errors degut a l'aparell, etc. Considerant la partícula original i la partícula molta, els resultats indiquen que la diferència no és significant (entre el 0 i 3%), i per tant, es pot concloure que no hi ha diferències físiques en les partícules de mida diferent.

Quan als resultats de SEM, la figura 4.18(a) mostra una partícula de carbó molta. Es va estudiar també l'efecte del solvent sobre el mateix. Això es va realitzar deixant en agitació un volum determinat de carbó amb solvent per tal de veure si això provocava alguna diferència quan a la morfologia de la membrana. La figura 4.18(b) mostra la partícula després d'aquest experiment. Es pot comprovar clarament com la partícula sofreix un trencament en la seva estructura.

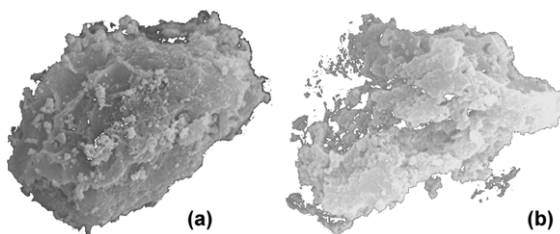


Figura 4.18. Partícula de carbó (a) abans i (b) després d'estar en contacte amb DMF.

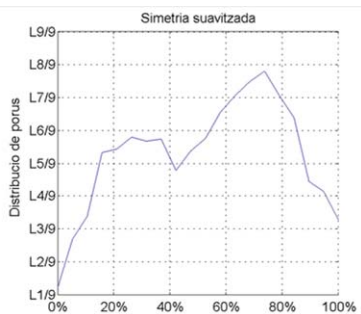
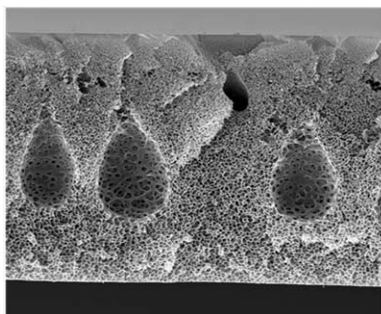
4.4.2.2.- Membranes compostes d'una sola capa

En aquest tipus de membranes compostes, on el carbó activat es va addicionar en la mescla polimèrica, es van considerar dues variables: la quantitat de carbó a afegir i la mida mitjana de les partícules de carbó. En tots els casos, es va utilitzar una concentració de polímer del 20%, DMF com a solvent i aigua en el bany de coagulació. A partir d'aquí, la taula 4.10 mostra el disseny d'experiments.

Taula 4.10. Disseny d'experiments per membranes carbonoses d'una capa

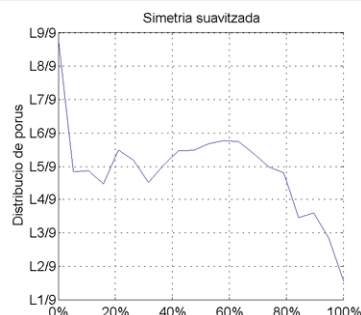
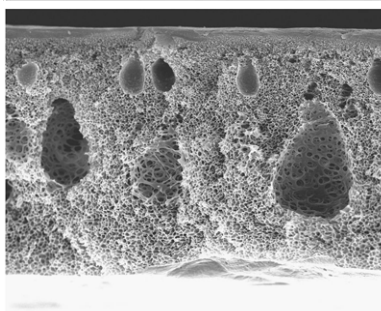
Sistema	Càrrega de carbó	Mida de partícula de carbó
PSf/DMF/CA	0,5%	8 µm
	0,5%	45 µm
	4,1%	8 µm
	4,1%	45 µm

La figura 4.19 mostra els resultats obtinguts amb el SEM així com els obtinguts després d'interpretar les imatges amb el programa informàtic IFME®.



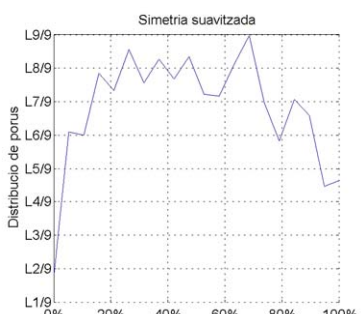
(a)

Sense carbó
 Porositat: 0,116 p/ μm^2
 Mida mitjana: 1,91 μm
 Mida superior: 14,69 μm
 Mida inferior: 0,8565 μm
 s: 0,1415 μm
 Asimetria: 35%
 Irregularitat: 0,0002



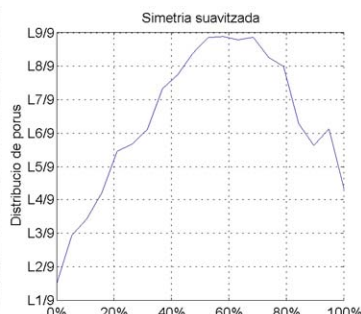
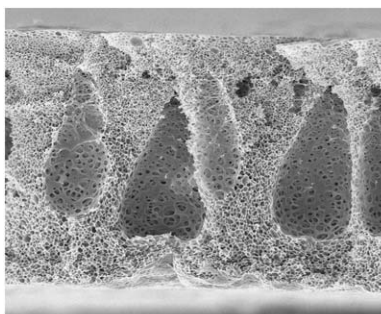
(b)

0,5% i 8 μm
 Porositat: 0,072 p/ μm^2
 Mida mitjana: 2,19 μm
 Mida superior: 14,98 μm
 Mida inferior: 1,0352 μm
 s: 0,1709 μm
 Asimetria: 32%
 Irregularitat: 0,0009



(c)

4,1% i 8 μm
 Porositat: 0,115 p/ μm^2
 Mida mitjana: 1,64 μm
 Mida superior: 5,72 μm
 Mida inferior: 0,9259 μm
 s: 0,0382 μm
 Asimetria: 7%
 Irregularitat: 0,0001



(d)

0,5% i 45 μm
 Porositat: 0,044 p/ μm^2
 Mida mitjana: 3,50 μm
 Mida superior: 18,43 μm
 Mida inferior: 1,373 μm
 s: 0,1744 μm
 Asimetria: 42%
 Irregularitat: 0,0005

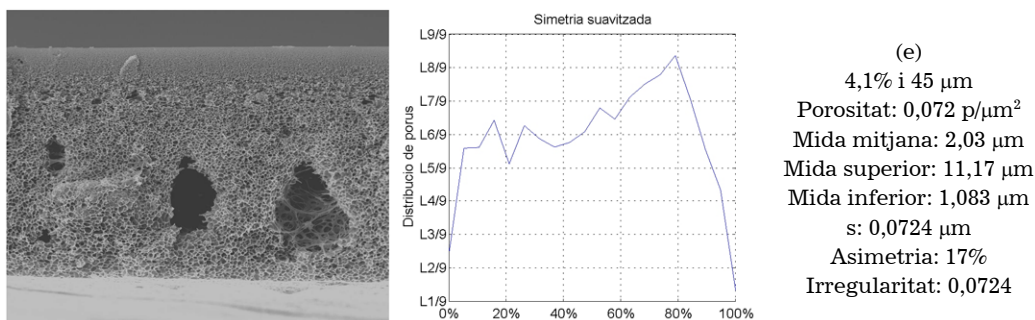


Figura 4.19. Resultats de SEM de membranes carbonoses d'una capa: (a) sense carbó, (b) 0,5% i 8 μm, (c) 4,1% i 8 μm, (d) 0,5% i 45 μm i (e) 4,1% i 45 μm.

Les molècules surfactants en la solució polimèrica redueixen la tensió superficial entre el macroporus i la mescla polimèrica que l'envolta donant lloc a una disminució del número i mida de macroporus [T7]. El carbó activat actua en aquest sentit. Les interaccions hidrofòbiques entre el polímer i el carbó fan variar les propietats de la mescla polimèrica de manera que a mesura que la concentració de carbó augmenta, la formació de macroporus disminueix. L'efecte de la mida de partícula en la morfologia de la membrana no és tant important com l'efecte de la concentració. L'augment de la mida disminueix l'efecte del carbó sobre la mescla polimèrica, disminuint d'aquesta manera l'efecte reductor en el número i mida de macroporus. Per aquest motiu, l'asimetria i la mida mitjana de porus de les membranes que contenen carbó de mida 45 μm és més elevada que les que en tenen de mida 8 μm. En aquest sentit, la membrana que conté una mínima càrrega de carbó i de mida grossa, té unes característiques molt semblants a la membrana polimèrica sense carbó obtinguda amb les mateixes condicions. Finalment, els altres paràmetres no presenten alteracions significatives.

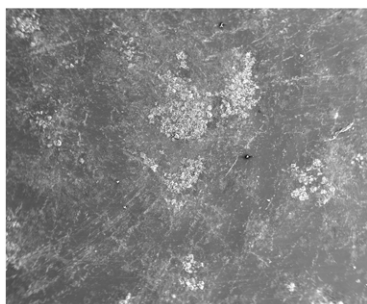
Deixant de banda l'anàlisi anterior, el carbó com a component diferenciat de la polisulfona, no es detecta. Tanmateix existeixen evidències que la membrana conté carbó. La figura 4.20 mostra una fotografia de dues membranes, una de polimèrica i una de carbonosa, on es pot veure clarament una diferència significativa.



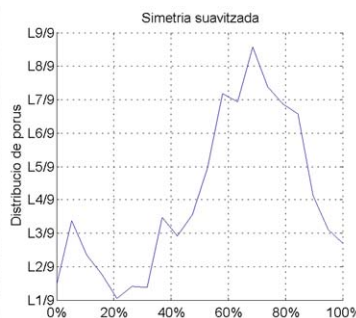
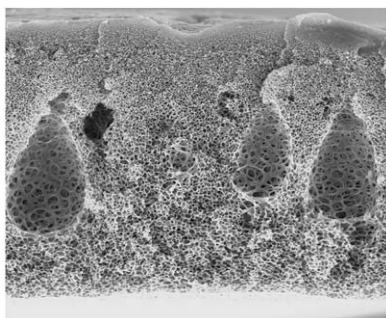
Figura 4.20. Fotografia d'una membrana polimèrica i d'una membrana composta d'una capa.

4.4.2.3.- Membranes compostes de dues capes

El segon mètode d'obtenció de membranes compostes va consistir en dispersar carbó sobre la mescla polimèrica una vegada s'havia format el film amb la barra pel·liculadora. Per fer aquest tipus de membranes, no es disposava d'un instrument adequat per tal de controlar la quantitat de carbó que es diposita així com aconseguir una dispersió homogènia. Tanmateix, els resultats són suficients per tenir constància de la morfologia i rendiment de les membranes. La figura 4.21 mostra els resultats obtinguts per SEM i IFME® per a una membrana obtinguda amb una concentració de polímer del 20%, DMF com a solvent i aigua en el bany de coagulació.



Superfície superior
 Porositat: 0 p/μm²
 Mida mitjana: 0 μm
 Mida superior: 0 μm
 Mida inferior: 0 μm
 s: 0 μm
 Asimetria: N/A
 Irregularitat: N/A



Tall transversal
 Porositat: 0,080 p/μm²
 Mida mitjana: 1,89 μm
 Mida superior: 7,03 μm
 Mida inferior: 1,0278 μm
 s: 0,0474 μm
 Asimetria: 20%
 Irregularitat: 0,0002

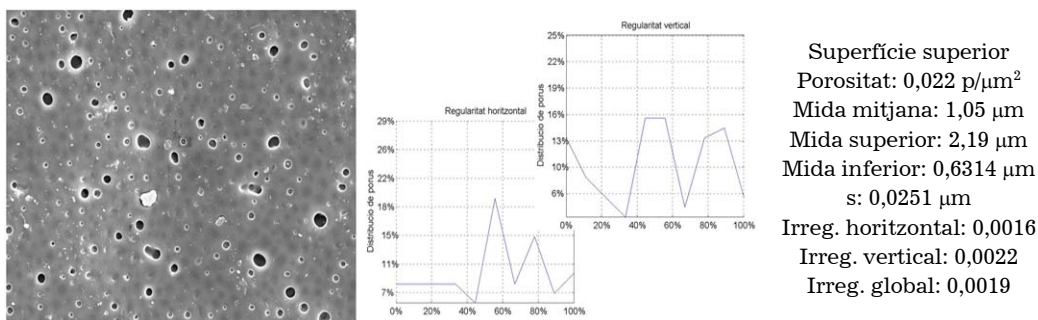


Figura 4.21. Fotografia d'una membrana carbonosa de dues capes (a) i resultats de SEM de membranes carbonoses de dues capes, (b) Superfície superior, (c) Tall transversal i (d) Superfície inferior.

Els resultats obtinguts mostren en primer terme una independència entre la capa polimèrica i la capa carbonosa. La matriu polimèrica que es va obtenir té unes característiques morfològiques sense diferències significatives amb la membrana obtinguda sense carbó en anteriors experiments. En aquest sentit, les fotografies mostren la capa inferior de la membrana amb porus de mida mitjana al voltant del micròmetre, i la capa superior nanoporosa. Aquesta estructura correspon a l'asimetria que s'obté quan es sintetitzen membranes amb aigua en el bany de coagulació (o un no solvent amb alta interacció amb el polímer).

D'altra banda, en la capa superior, es pot veure el carbó dispersat. Això va ser comprovat mitjançant una anàlisi de raig x com mostra la fotografia.

4.5.- Caracterització morfològica per microscopi de força atòmica

Tal i com està explicat en el capítol 2 d'aquest treball, el microscopi de força atòmica (AFM) permet obtenir imatges amb més augments que el SEM, les quals permeten caracteritzar millor la capa nanoporosa de les membranes. A continuació es presenta l'estudi fet sobre les mateixes membranes anteriors, però en aquest cas, considerant només una variable: la composició del bany de coagulació. Així, les membranes objectes de l'estudi corresponen a les de l'apartat 4.4.1.3. de la secció anterior.

La tècnica d'AFM, a partir del seu principi d'acció, dona com a resultat 2 tipus d'imatges: la imatge de fase (associable als canvis químics) i la imatge topogràfica (associable a la profunditat de la mostra). Tradicionalment i per l'estudi morfològic, s'usen les imatges topogràfiques (que es poden obtenir en 2 i 3 dimensions), tanmateix l'autor considera més apropiat l'ús de la de fase o ambdues complementàriament. En primer lloc, les imatges de fase s'obtenen amb més definició que les topogràfiques. En segon lloc, l'aparent avantatge de les topogràfiques és que es pot obtenir la imatge 3D i això permet estudiar la variació de l'àrea seccional dels porus amb l'alçada (figura 4.22). Tanmateix, això presenta un problema no ben resolt: en general, el perfil d'un porus en els plans vertical (z) i un d'horitzontal (x o y) correspon a una tipologia de conus. El problema recau en què donat un pla xy, el nivell de profunditat de cada porus és aleatori, de manera que per cada un d'aquests plans, l'àrea seccional de cada porus no guarda cap relació amb els altres.

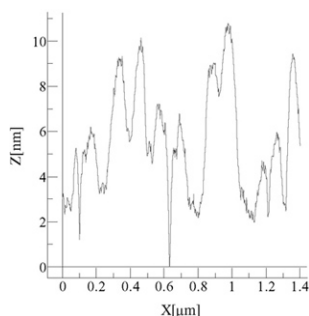


Figura 4.22. Exemple dels perfils de porus en un pla zx d'una imatge topogràfica d'AFM.

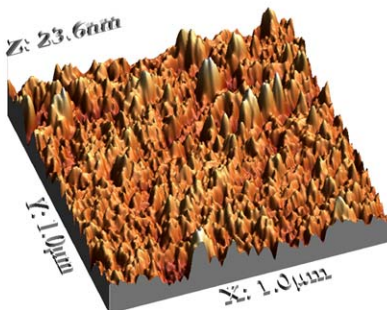
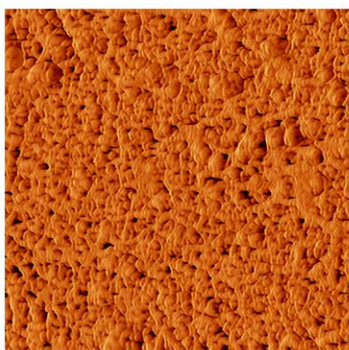
Cal comentar també l'anàlisi quantitatiu que es pot realitzar de les imatges obtingudes. A diferència del SEM, els microscopis AFM porten incorporat un programa informàtic que permet fer aquesta anàlisi. Concretament, es pot determinar la mida i distribució de porus. Tanmateix, el programa requereix seleccionar un pla vertical d'acord amb l'explicat anteriorment. Això per tant, presenta dos inconvenients: l'aleatorietat d'haver d'elegir un pla (el qual no correspondrà en cap cas a un criteri global) i la poca definició que en general ofereixen les imatges. Cal considerar en aquest punt la poca coherència física d'aquests càlculs (en opinió de l'autor), ja que essent impossible en molts casos de determinar els límits dels porus (molt sovint es tracta només d'ombres), s'obtenen resultats amb precisió de centenars de nanòmetres. Per tant, en aquest treball s'han obtingut els resultats numèrics a partir del programa informàtic IFME[®], el qual considera en tots els casos el pla superior. També s'ha utilitzat el programa Nanotec[®] [W5] per al tractament de la imatge. Les imatges que es mostren en els resultats corresponen a la de fase i la topogràfica en 3D.

L'aparell utilitzat va ser de l'empresa Digital Instruments, model 3400 Series, treballant amb "tapping mode". Aquest treball es va realitzar al Departament de Tecnologia Forestal (Laboratori de Tecnologia del Paper) de la Universitat Tecnològica de Helsinki en una estada de recerca.

4.5.1.- Membranes polimèriques

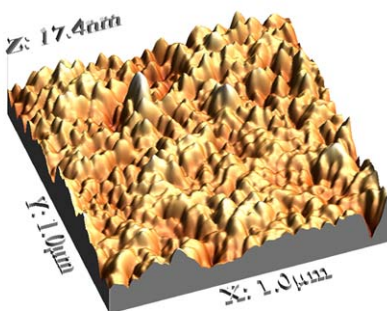
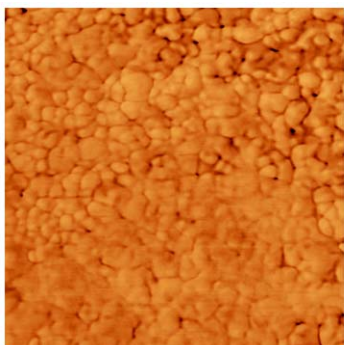
a) Bany de coagulació amb aigua i solvent

La figura 4.23 mostra els resultats obtinguts amb AFM i IFME[®] de les membranes obtingudes amb aigua i solvent al bany de coagulació.



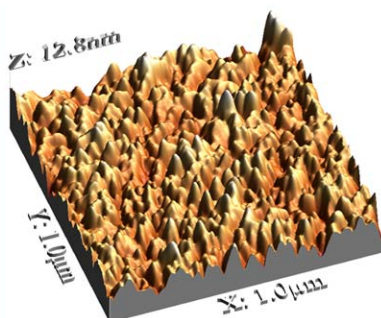
(a)

Porositat: 202 p/μm²
 Mida mitjana: 14 nm
 Mida superior: 32 nm
 Mida inferior: 10 nm
 s: 13 nm
 Irregularitat: 0,0004
 Rugositat: 2,092



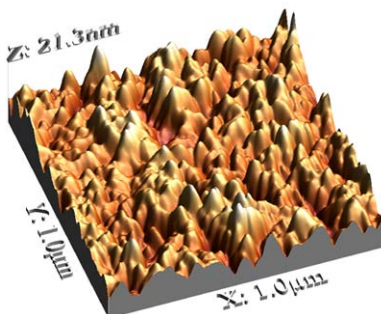
(b)

Porositat: 25 p/μm²
 Mida mitjana: 8 nm
 Mida superior: 21 nm
 Mida inferior: 1 nm
 s: 12 nm
 Irregularitat: 0,012
 Rugositat: 1,722



(c)

Porositat: 22 p/μm²
 Mida mitjana: 11 nm
 Mida superior: 33 nm
 Mida inferior: 2 nm
 s: 23 nm
 Irregularitat: 0,032
 Rugositat: 1,492



(d)

Porositat: 26 p/μm²
 Mida mitjana: 33 nm
 Mida superior: 50 nm
 Mida inferior: 25 nm
 s: 44 nm
 Irregularitat: 0,0054
 Rugositat: 2,772

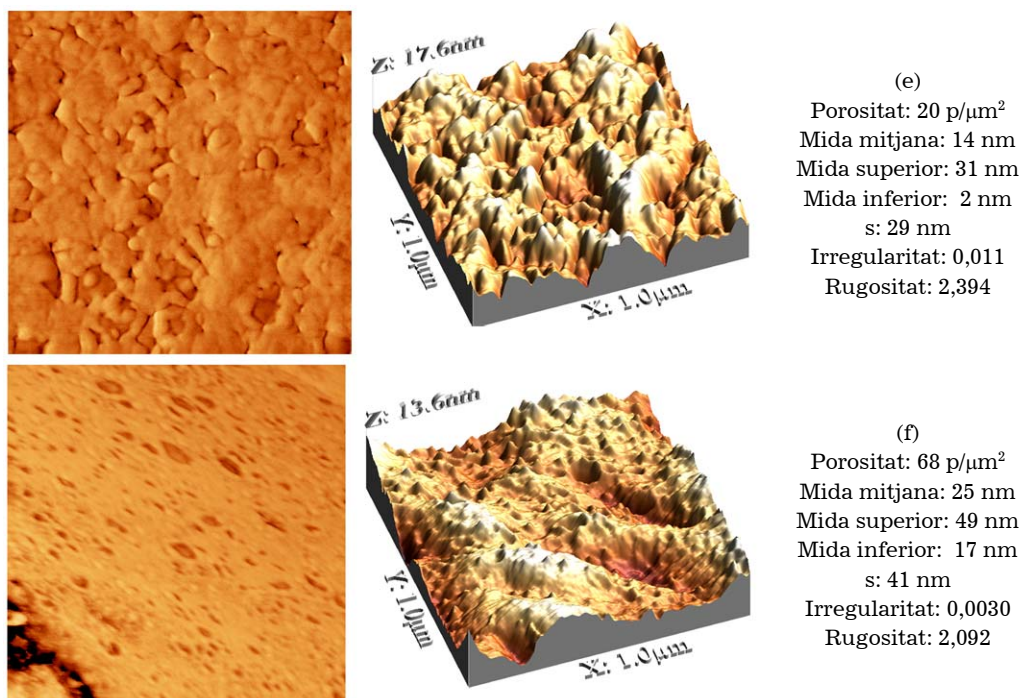


Figura 4.23. Resultats d'AFM de membranes obtingudes amb 20% de PSf en DMF i diversos banys de coagulació: (a) 100% H₂O, (b) 70% H₂O i 30% DMF, (c) 62% H₂O i 38% DMF, (d) 50% H₂O i 50% DMF, (e) 40% H₂O i 60% DMF i (f) 25% H₂O i 75% DMF.

Les imatges de fase permeten veure molt clarament els grànuls de polímer que conformen la membrana. A partir d'aquests, hom pot identificar els nanoporus. Aquests nanoporus corresponen a l'espaiat que roman entre els esmentats grànuls. D'aquesta manera, es pot fer una clara distinció conceptual entre els microporus (mostrats per les imatges de SEM) i els nanoporus (mostrats per les imates d'AFM). Mentre que en el cas dels microporus es tracta d'estructures que es formen durant la síntesi de la membrana, en el cas dels nanoporus, es tracta d'espais que romanen entre els esmentats grànuls.

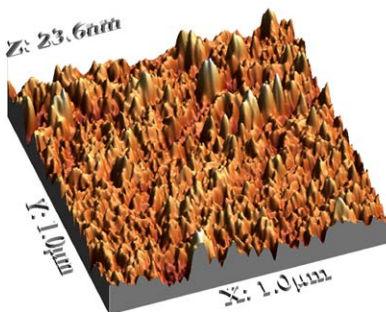
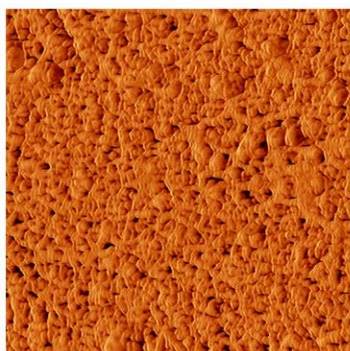
Les imatges topogràfiques mostren també amb claredat el perfil cònic dels porus amb l'eix vertical (z). A més a més, hi ha casos en què la superfície de la membrana no és plana (a part de la pròpia rugositat provocada pels grànuls) i això implica un agreujament en l'anàlisi de la mida de porus segons un determinat pla vertical.

Considerant les diverses membranes obtingudes al variar la proporció de solvent en l'aigua, no s'observen correlacions amb qualsevol de les seves propietats (mida de porus, porositat, etc.). En tot cas i deixant a banda les dues membranes extremes, s'observa una certa igualtat entre les diverses propietats. Cal considerar, que l'obtenció de les imatges no és procés senzill i que algunes poden tenir defectes d'obtenció, cosa molt menys habitual en fotografies de SEM. Aquests defectes poden tenir causa diversa com el gastament de la punta de sílice que oscil·la, possibles impureses damunt la mostra, etc. A més a més, hi ha casos que és difícil d'identificar-los.

Finalment, s'ha de considerar que també a l'inrevés del SEM, el procés d'obtenció d'una imatge és lent i per tant, la possibilitat d'obtenir-ne varies per tal de realitzar una anàlisi de repetibilitat és més complexa.

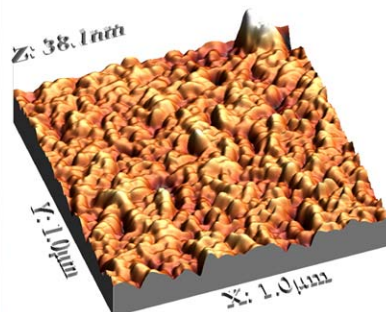
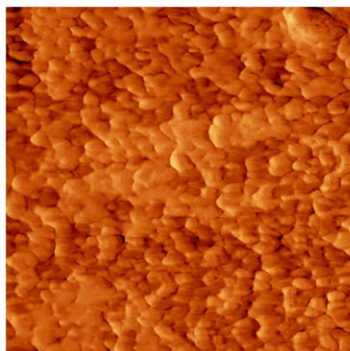
b) Bany de coagulació amb aigua i 2-propanol

La figura 4.24 mostra els resultats obtinguts amb AFM i IFME® de les membranes obtingudes amb aigua i IPA al bany de coagulació.



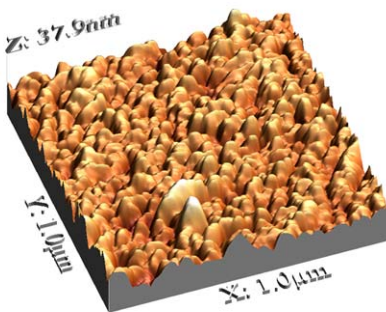
(a)

Porositat: 202 p/µm²
 Mida mitjana: 14 nm
 Mida superior: 32 nm
 Mida inferior: 10 nm
 s: 13 nm
 Irregularitat: 0,0004
 Rugositat: 2,092



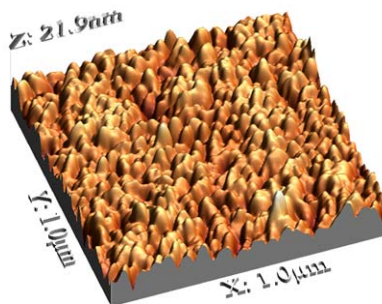
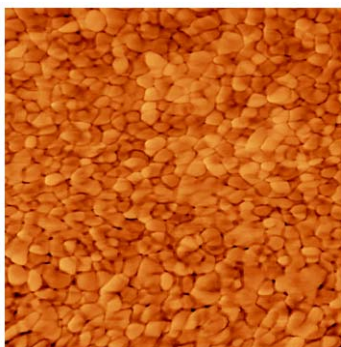
(b)

Porositat: 162 p/µm²
 Mida mitjana: 15 nm
 Mida superior: 38 nm
 Mida inferior: 10 nm
 s: 19 nm
 Irregularitat: 0,002
 Rugositat: 2,739



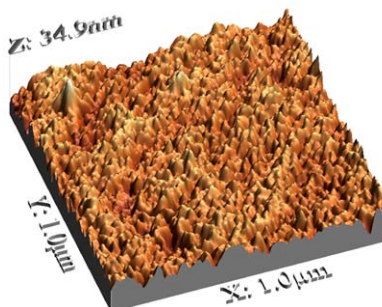
(c)

Porositat: 119 p/µm²
 Mida mitjana: 13 nm
 Mida superior: 21 nm
 Mida inferior: 10 nm
 s: 7 nm
 Irregularitat: 0,00064
 Rugositat: 4,036



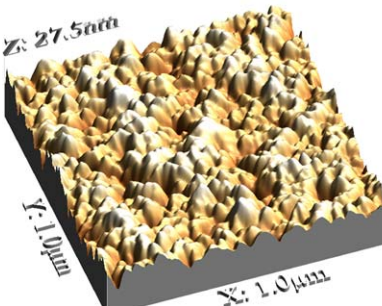
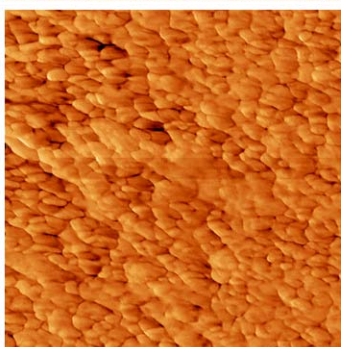
(d)

Porositat: 68 p/µm²
 Mida mitjana: 23 nm
 Mida superior: 43 nm
 Mida inferior: 17 nm
 s: 28 nm
 Irregularitat: 0,0018
 Rugositat: 2,181



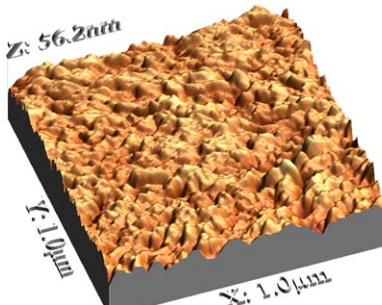
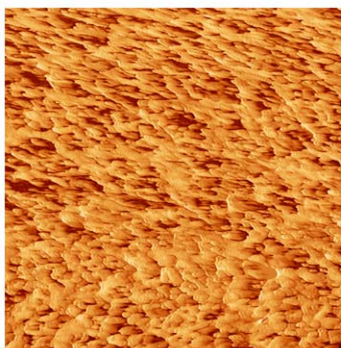
(e)

Porositat: 37 p/µm²
 Mida mitjana: 11 nm
 Mida superior: 15 nm
 Mida inferior: 10 nm
 s: 3 nm
 Irregularitat: 0,0026
 Rugositat: 3,26



(f)

Porositat: 46 p/µm²
 Mida mitjana: 23 nm
 Mida superior: 38 nm
 Mida inferior: 17 nm
 s: 21 nm
 Irregularitat: 0,0034
 Rugositat: 3,01



(g)

Porositat: 48 p/µm²
 Mida mitjana: 22 nm
 Mida superior: 42 nm
 Mida inferior: 18 nm
 s: 22 nm
 Irregularitat: 0,0029
 Rugositat: 4,239

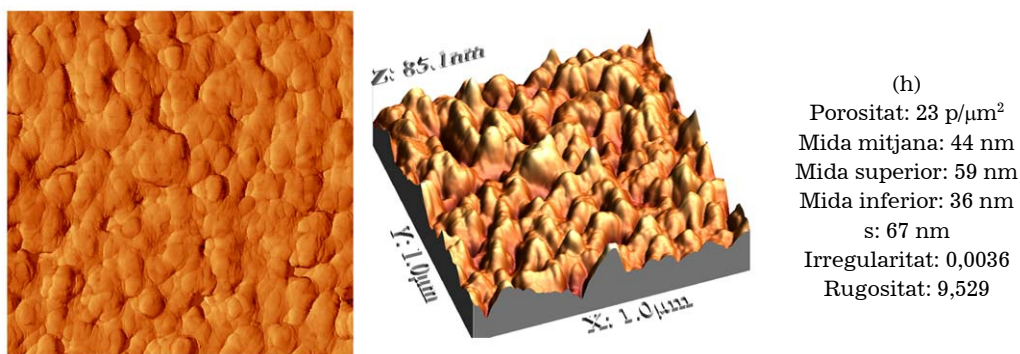


Figura 4.24. Resultats d'AFM de membranes obtingudes amb 20% de PSf amb DMF i diversos banys de coagulació: (a) 100% H₂O, (b) 75% H₂O i 25% d'IPA, (c) 62% H₂O i 38% d'IPA, (d) 50% H₂O i 50% d'IPA, (e) 40% H₂O i 60% d'IPA, (f) 30% H₂O i 70% d'IPA, (g) 20% H₂O i 80% d'IPA i (h) 10% H₂O 90% d'IPA.

Les imatges, igual que en el cas anterior, proporcionen una visió clara dels grànuls que conformen la membrana i els nanoporus (espais que romanen entre els mateixos). En aquest cas, sí que s'ha observat una certa tendència en diverses propietats com la rugositat, la mida de porus i la porositat. La figura 4.25 mostra aquestes relacions.

Quan a la rugositat, s'observa com tendeix a disminuir a mesura que augmenta la concentració d'aigua. La tendència s'aproxima a una corba potencial, essent el valor corresponent a la membrana obtinguda amb menys aigua el que, significativament, és més elevat. Aquest fet és d'esperar, ja que la mida de partícula en els casos en què la rugositat és més elevada, també és més gran: el volum de les partícules és superior i la quantitat menor. Aquest fet, també es veu bastant reflectit en la regularitat. En els casos en què hi ha menys partícules, la regularitat és més baixa, ja que estadísticament, els efectes de compensació són menys importants.

Efectivament, s'observa una clara tendència respecte a la mida de les partícules. A mesura que la concentració d'IPA augmenta, la mida de partícula també augmenta. Aquest resultat està totalment d'acord amb els resultats obtinguts per SEM, on la mida mitjana de porus també augmentava amb l'augment de la concentració d'IPA. El fet que la mida de porus augmenta, implica que el número disminueixi, i per tant, també ho faci la porositat, cosa que resulta també clara en la correlació de punts entre la concentració d'aigua i la porositat.

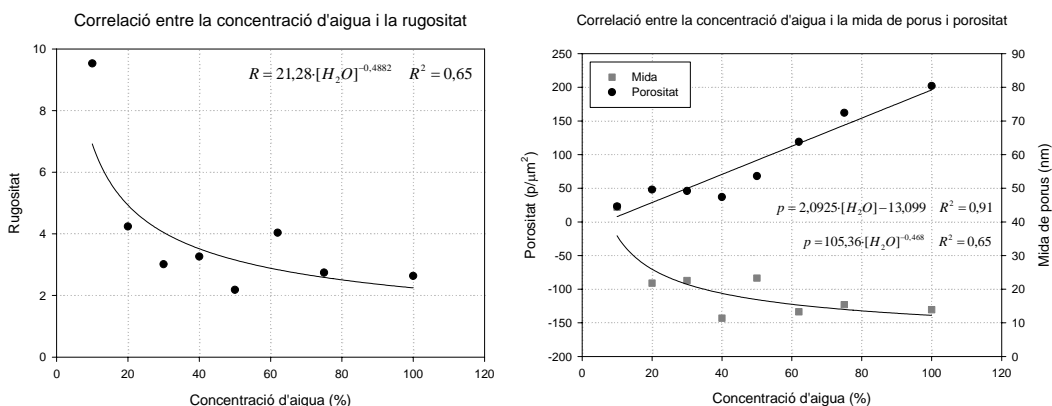
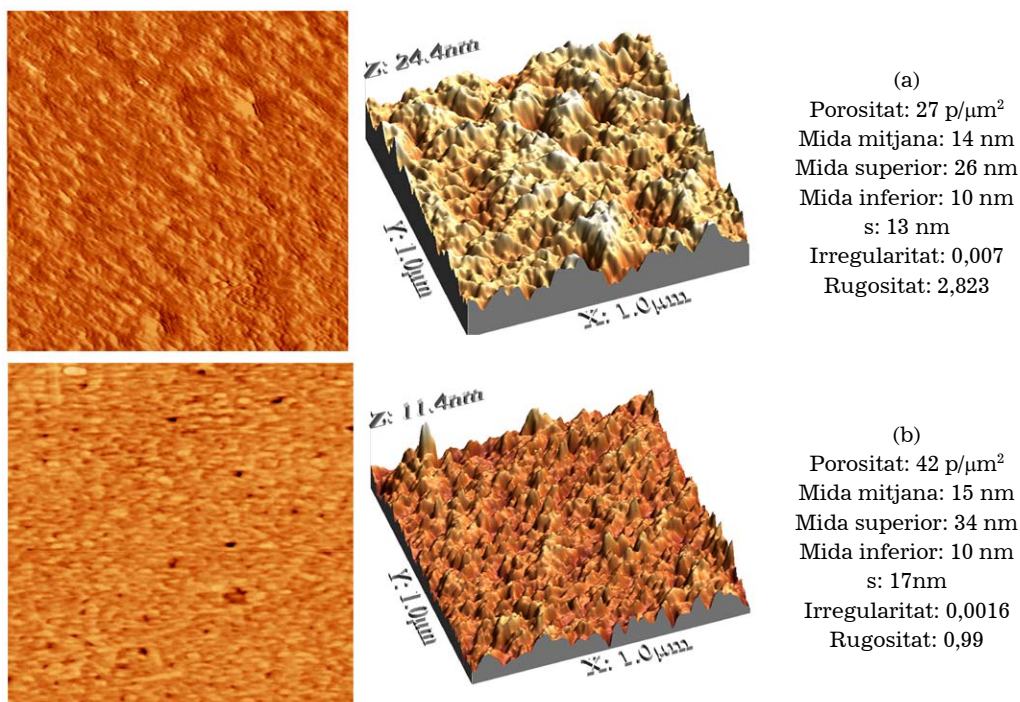


Figura 4.25. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb 2-propanol i solvent.

c) Bany de coagulació amb 2-propanol i solvent

La figura 4.26 mostra els resultats obtinguts amb AFM i IFME® de les membranes obtingudes amb IPA i solvent al bany de coagulació.



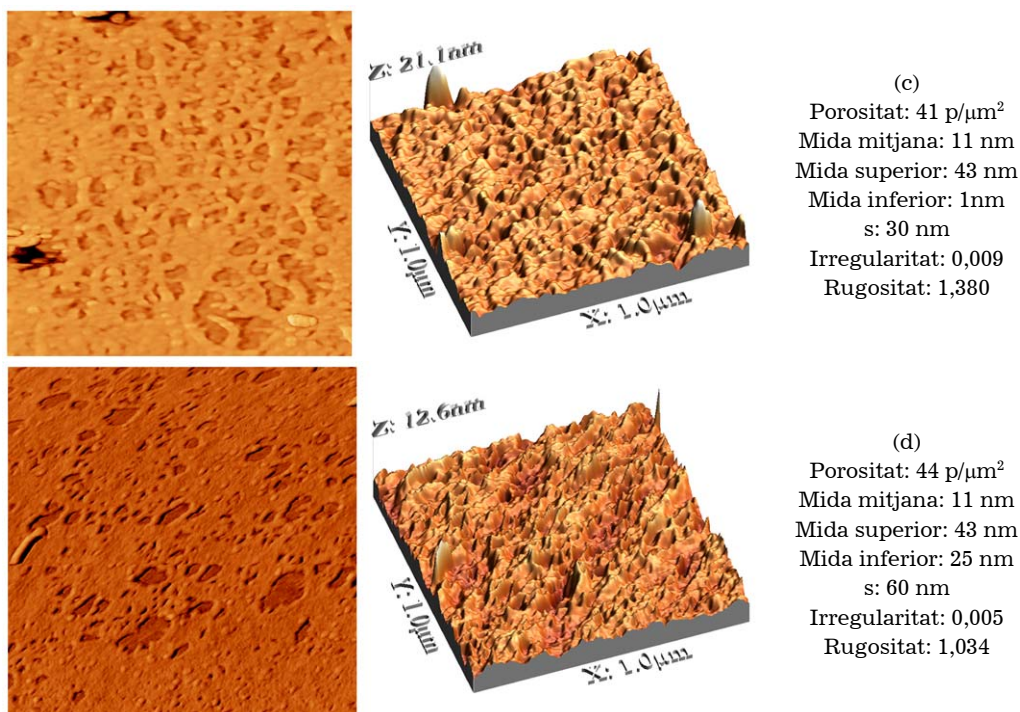


Figura 4.26. Resultats d'AFM de membranes obtingudes amb 20% de PSf i DMF i amb diversos banys de coagulació: (a) 86% IPA i 14% DMF, (b) 66% IPA i 34% DMF, (c) 55% IPA i 45% DMF i (d) 43% IPA i 57% DMF.

Els resultats en aquest cas mostren algunes tendències clares (figura 4.27). És el cas de la porositat, la mida de porus i rugositat. Existeix una clara tendència lineal de reducció de la porositat a mesura que augmenta la concentració d'IPA, fet que coincideix que en el mateix sentit, la capa densa és cada cop més gruixuda. Respecte a la mida de porus, la tendència és en el mateix sentit: a mesura que augmenta la capa densa, els porus són cada cop més petits. Per tant, aquests resultats indiquen que la membrana que tindria un tall més baix correspondria a l'obtinguda amb la més alta quantitat d'IPA al bany de coagulació.

Pel que fa a la rugositat, s'observa que aquesta augmenta a mesura que també ho fa la concentració d'IPA. Per tant, aquests resultats indiquen que malgrat el número de porus disminueixi, i també la mida, no és condició suficient perquè la membrana sigui més plana (menys rugosa).

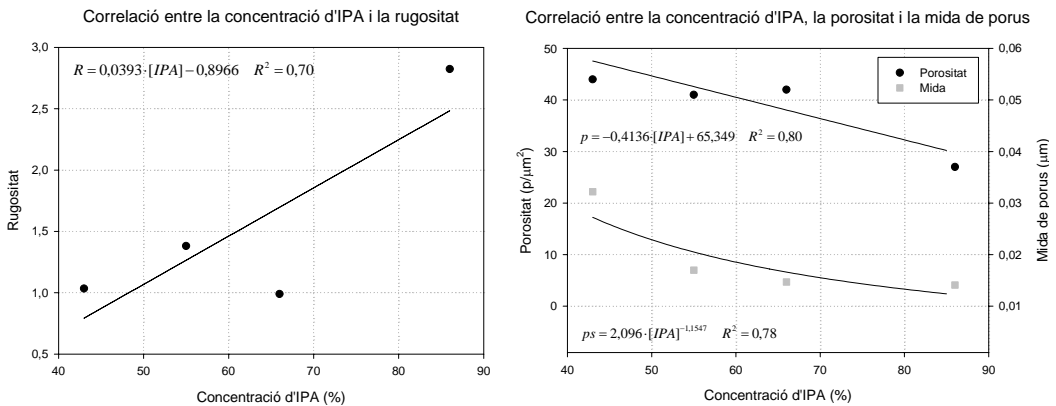
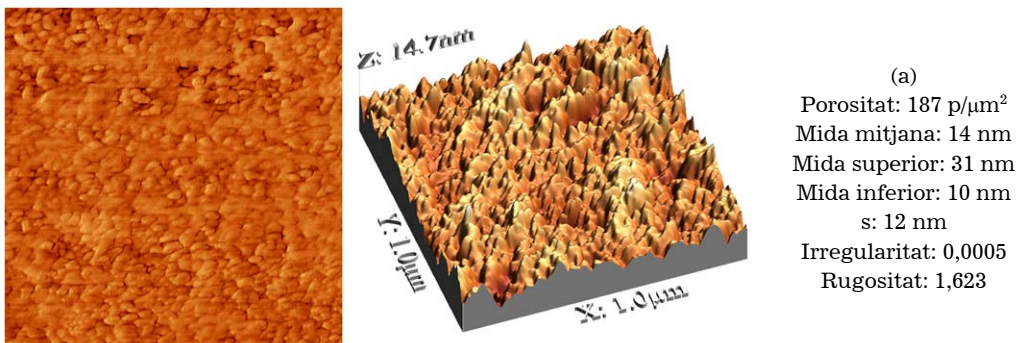


Figura 4.27. Correlacions entre propietats de les membranes i les seves condicions de síntesi per les obtingudes en banys de coagulació amb 2-propanol i solvent.

Cal comentar que en les imatges corresponents a les membranes obtingudes amb la més alta concentració de solvent (tant amb el cas de l'aigua com en el de l'IPA), aquestes tenen una morfologia diferent, en el sentit que no es poden apreciar els grànuls de polímer que sí es veuen en les altres imatges. Aquests casos corresponen amb els que el procés de transferència de massa és més lent, i això sembla causar una superfície més plana.

4.5.2.- Membranes compostes

Les membranes compostes que es van estudiar mitjançant el microscopi de força atòmica són les corresponents a les monocapa (amb una mida de partícula baixa i una càrrega del 0,5%). És a dir, en aquelles en què es va incorporar el carbó activat en la mescla polimèrica. La figura 4.28 mostra els resultats per tres de membranes, l'obtinguda amb 100% d'aigua al bany de coagulació, amb 90% d'IPA i 50% d'aigua i 50% de solvent (representatives dels altres casos).



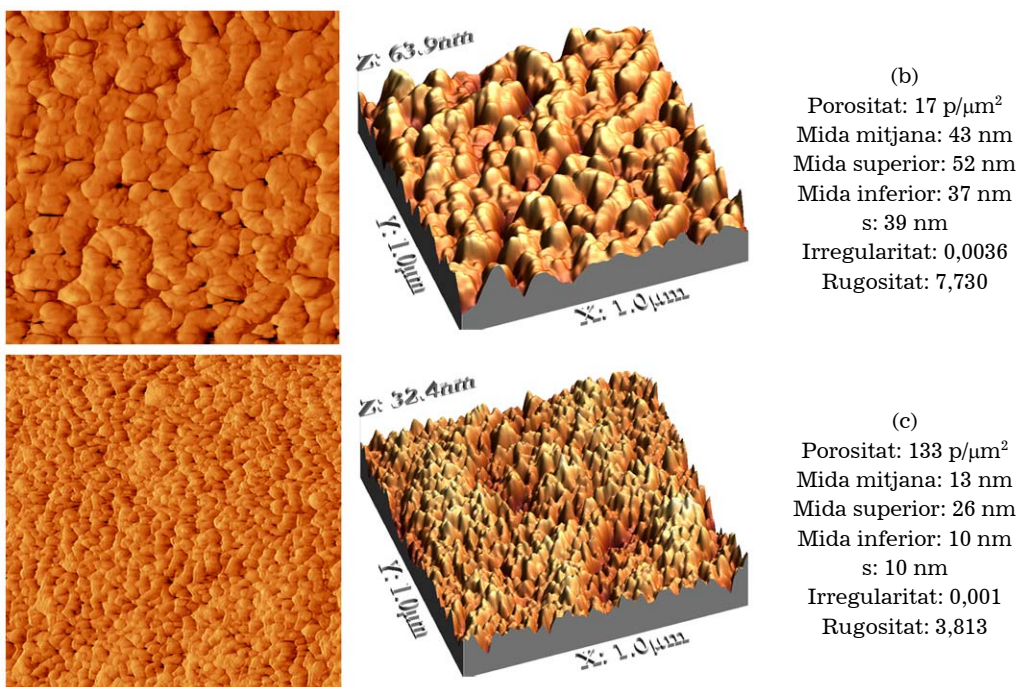


Figura 4.28. Resultats d'AFM de membranes carbonoses obtingudes amb 20% de PSf i DMF en diversos banys de coagulació: (a) 100% H₂O, (b) 90% IPA i 10% H₂O i (c) 50% H₂O i 50% DMF.

Si es comparen els resultats de les carbonoses amb les polimèriques (figura 4.23, 4.24 i 4.26) es pot observar com els resultats són molt semblants. Només en el cas de la membrana obtinguda amb 50% de DMF s'observen diferències significatives. En tot cas i en general, no s'observen diferències entre les membranes polimèriques i compostes. Aquest fet doncs, s'observa tant en els resultats obtinguts per AFM com en els obtinguts per SEM.

4.6.- Conclusions

A fi i efecte de realitzar un estudi sobre les possibilitats morfològiques d'obtenció de membranes polimèriques (polisulfona) s'han considerat diverses variables com la concentració de polímer en la mescla polimèrics, el tipus de solvent i la composició del bany de coagulació.

D'entre les diverses concentracions de polímer possibles, la corresponent a un 20% de polisulfona correspon a l'òptima per processos d'ultrafiltració, ja que és la que ofereix una estructura porosa més tancada (malgrat això impliqui també una reducció de flux). A mesura que es disminueix la concentració, la membrana i la seva estructura porosa esdevé més oberta i per tant, menys selectiva. D'altre banda, gairebé no és possible augmentar més la concentració ja que la mescla polimèrica esdevé massa viscosa per tal de poder obtenir la membrana.

Considerant el tipus de solvent, s'ha pogut comprovar com aquest factor no és el més determinant per tal de variar la morfologia de la membrana. És a dir, tenint en compte altres paràmetres, es poden obtenir morfologies més diverses.

La composició del bany de coagulació ha estat la variable que ha permès obtenir un ventall més ampli de morfologies en les membranes. La interacció entre el polímer i el no solvent és un factor clau per tal d'obtenir-ne una de determinada. Quan la interacció és alta, el procés de transferència de matèria és molt ràpid i s'obtenen estructures asimètriques, porus de mida petita i presència de macroporus. D'altra banda, quan la interacció és baixa el procés és més lent, s'obtenen estructures simètriques, porus de mida més gran i s'evita la formació de macroporus; tanmateix es facilita la formació d'una capa densa superior. En tots els casos, quan s'addiciona solvent, es provoca que la diferència de potencial químic entre les dues fases es redueixi i el procés sigui més lent. En el cas de l'aigua com a no solvent, la presència de solvent implica la reducció fins a la desaparició dels macroporus sense una gran afectació a l'estructura porosa. En el cas de l'IPA, la presència de solvent implica bàsicament a la desaparició de la capa densa.

Per tant, donat el gran número de variables que existeixen i la possibilitat de combinacions, l'estratègia més adequada consisteix en fixar la concentració de polímer i el tipus de solvent i variar la composició del bany de coagulació per tal d'obtenir una morfologia determinada.

S'ha obtingut dos tipus de membranes compostes: les d'una capa (on el carbó activat conforma la membrana conjuntament amb la polisulfona) i les de dues capes (on el carbó s'addiciona damunt el film polimèric). Respecte a les membranes compostes d'una capa, la presència de carbó activat té un efecte divers segons les condicions d'aquest, quan a la mida de partícula i a la càrrega. Bàsicament, a baixes càrregues de carbó, la morfologia de la membrana no és modificada. D'altra banda, quan la càrrega és alta, la formació de macroporus disminueix dràsticament però l'estructura porosa no canvia significativament. Això implica que des d'un nivell físic, les condicions òptimes d'addició de carbó corresponguin a una baixa càrrega, ja que si fos alta, les membranes tindrien un flux més baix sense un augment de la selectivitat. Quan a les membranes compostes de dues capes, aquestes permeten conservar les mateixes característiques de la capa polimèrica i disposar de carbó activat dispersat i atrapat damunt la membrana el qual també conserva el seu estat original. Aquesta manera d'obtenir les membranes pot resultar avantatjosa respecte la primera segons les aplicacions, ja que permet obtenir una membrana composta formada per una matriu polimèrica i una capa de carbó, independent l'una de l'altra. Això possibilita definir per una banda quin ús ha de tenir la membrana i definir a partir d'això la morfologia, sense possibilitat que el carbó interfereixi en el paper de la membrana ni en les seves característiques (d'hidrofobicitat, morfològiques, etc.), i d'altra banda, disposar del carbó activat, en estat original, que també pot actuar sense estar afectat per la matriu polimèrica. I tot això, garantint una bona unió entre les dues capes.

Finalment, i gràcies al programa informàtic IFME® que permet quantificar els resultats obtinguts amb els diversos microscopis, s'han pogut establir diverses correlacions entre les variables de síntesi de les membranes amb les seves propietats morfològiques. D'aquesta manera, és possible optimitzar el procés de síntesi i poder obtenir membranes amb unes característiques morfològiques molt determinades.

5.- Caracterització mecànica de les membranes

Aquest capítol aborda la caracterització del comportament de les membranes usades en aquest treball quan estan exposades a tensió. Les membranes han estat sotmeses a un procés d'estirament per tensió per tal de determinar les seves propietats elàstiques i plàstiques. S'ha avaluat les diferències mecàniques de les diverses membranes a partir de les condicions de síntesi, així com de la presència o no de carbó. Alhora, el comportament mecànic permet establir un altre nivell de classificació de les membranes.

5.1.- Introducció

En la caracterització de materials, les propietats mecàniques són de gran interès sobretot degut a la possibilitat de conèixer el seu comportament a l'hora d'usar-los o de poder conèixer quins són els seus límits d'operació. Existeixen un gran nombre de tests mecànics, però un dels principals és el test de tensió. Amb aquest test, es determina la relació entre la tensió i l'allargament de la mostra fins al seu trencament (zona elàstica i zona plàstica). Mitjançant aquestes dades, és possible conèixer propietats de la mostra com la resistència, la rigidesa o la fragilitat.

La resistència, terme més general, es pot definir com la capacitat que té un material en suportar esforços externs sense trencar-se, deformar-se, etc. La rigidesa es pot definir com la capacitat que té un sòlid elàstic d'oposar-se a una deformació; és a dir, un material és molt rígid quan es trenca havent-se deformat molt poc. La fragilitat es pot definir com la facilitat (en termes de força) d'un material en trencar-se; un material és fràgil quan es trenca aplicant-li poca tensió.

Les membranes són materials no rígids i usualment fràgils. És per aquest motiu que gairebé mai es fan servir sense un suport que els redueix la fragilitat (normalment, no teixits). En aquest estudi, s'ha volgut determinar si les condicions de síntesi de les membranes afecten significativament a les propietats de tensió de la membrana, així com determina en el mateix sentit, l'efecte de l'addició de carbó en la matriu polimèrica. En segon lloc, també s'ha volgut determinar si el comportament mecànic de cada membrana permet classificar-les, i per tant, disposar d'un altre mètode d'identificació.

Les nocions teòriques sobre les propietats mecàniques es poden trobar en el capítol 2.3.5 d'aquesta tesi.

5.2.- Metodologia experimental

Les membranes que van ser testades mecànicament es citen a continuació. Les diferències entre aquestes venen donades per les condicions en que van ser sintetitzades i per la presència o no de carbó activat. En tots els casos, les membranes van ser obtingudes per immersió per precipitació, usant una mescla polimèrica amb una concentració de polisulfona del 20% i variant la composició del bany de coagulació. Les condicions són les mateixes que les del capítol 3 d'aquesta tesi (veure-ho per més referències).

Les diverses composicions del bany de coagulació es mostren en la figura 5.1. Els no solvents usats van ser l'H₂O i l'IPA i el solvent el DMF (el mateix usat en la mescla polimèrica).

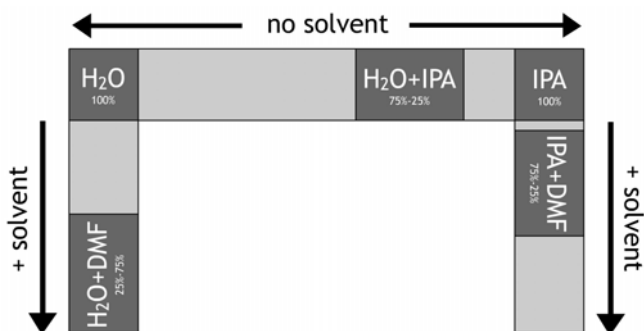


Figura 5.1. Banys de coagulació usats en la caracterització mecànica.

Les anàlisis de tensió es van dur a terme seguint la normativa de l'*American Society for Testing Materials*, referència ASTM D-882-00. Les mostres usades tenien una mida de 150×10 mm. Aquestes van ser tallades usant una fulla d'alumini i posteriorment comprovades en un microscopi òptic (per tal d'observar visualment que no hi hagués cap defecte). Cal tenir en compte, que els possibles defectes en el tall són causa de trencament de la mostra. Si això succeeix, els resultats perden fiabilitat degut a què la mostra no es trenca com a causa d'haver assolit el límit plàstic.

Cada tipus de membrana es va testar un mínim de cinc vegades. A partir d'això, es va obtenir el valor promig conjuntament amb els intervals de confiança, segons l'equació 5.1 [B2], amb un nivell de confiança del 97,5%.

$$\left(\bar{x} - t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \right) \quad (5.1)$$

L'equip usat va ser de l'empresa Zwick, model 1445. La cel·la de càrrega usada va ser un model ISO 7500-1, classe 05 amb un rang d'entre 0,08N i 20N. Les mordasses usades també eren de Zwick, model 8195.04.00 (figura 5.2).



Figura 5.2. Equip Zwick, model 1445 per proves de tensió.

5.3.- Resultats i discussió

En la regió elàstica es va determinar el mòdul de Young (figura 5.3) així com el límit elàstic (figura 5.4). Els resultats en ambdós paràmetres són equivalents.

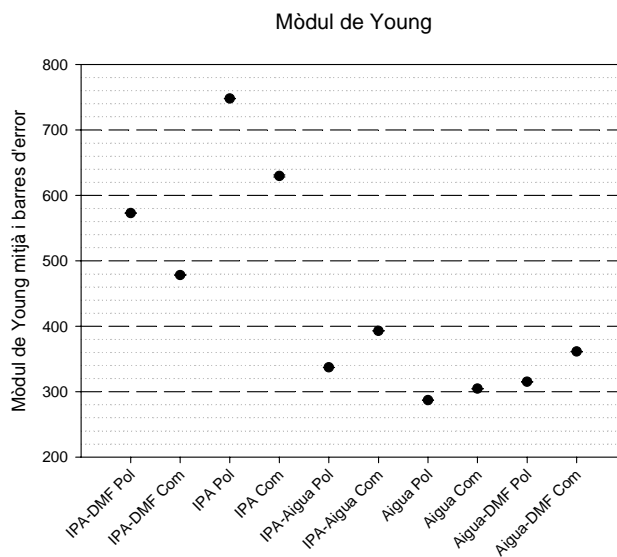


Figura 5.3. Mòduls de Young de les membranes polimèriques i compostes.

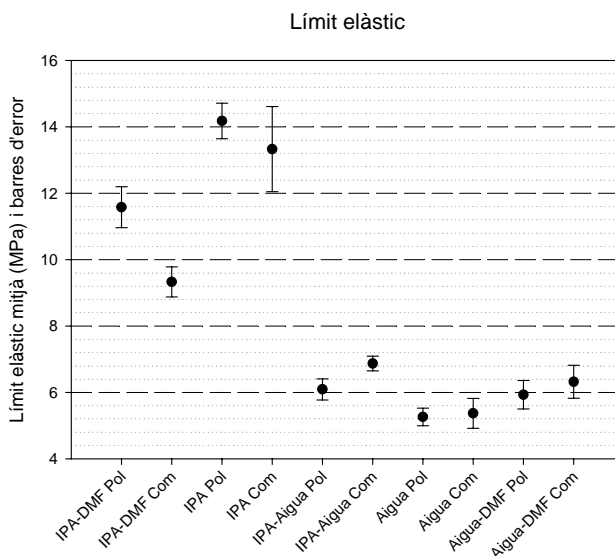


Figura 5.4. Límit elàstic de les membranes polimèriques i compostes.

Els valors més elevats corresponen a les membranes que van ser obtingudes sense aigua en el bany de coagulació. Entre aquestes, les obtingudes amb 100% d'IPA són les que tenen un valor més alt. Això implica que són les membranes més rígides. És un resultat esperat ja que són les membranes que, d'acord amb les imatges obtingudes per microscòpia electrònica, tenen una capa densa superior, és a dir una zona en què la mida i densitat de porus és molt baixa. D'altra banda, les membranes obtingudes amb aigua solament són les que tenen el valor més baix, és a dir, les menys rígides. Això coincideix amb el fet que són les membranes que contenen més macroforats. La presència de carbó activat no modifica significativament els valors de les membranes polimèriques precursors.

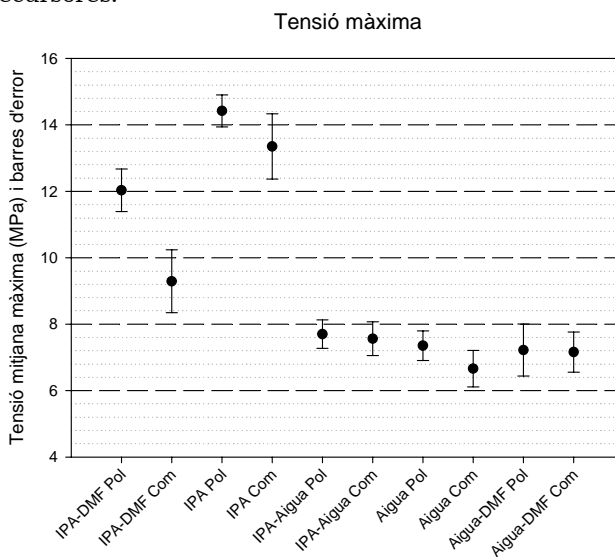


Figura 5.5. Tensió màxima determinada per les membranes polimèriques i compostes.

Finalment, cal destacar que les barres d'error per ambdues propietats són molt petites, especialment pel mòdul de Young. Això indica que aquesta propietat està molt ben determinada i que el material té un comportament molt regular en aquesta regió.

A continuació es va caracteritzar la zona plàstica tot i determinant la tensió màxima (figura 5.5), l'estirament a tensió màxima (figura 5.7), la tensió a trencament (figura 5.6) i l'estirament final de la membrana (figura 5.8).

La característica principal per aquestes propietats, i sobretot les referents a l'estirament, és que les barres d'error són molt grans. Primerament, es pot observar que en aquest material la tensió màxima és molt similar a la tensió de trencament mesurada. En segon lloc, cal analitzar la causa del trencament. La gran variabilitat de resultats mostra que les membranes no es trenquen degut a què han assolit el màxim límit plàstic, sinó que ho fan degut a l'aparició d'entalles (defectes en la mostra), les quals apareixen arbitràriament. L'entalla es propaga molt ràpidament un cop ha aparegut, cosa que precipita el trencament de la mostra. Aquest fenomen és clarament explicat per la teoria de la mecànica de la fractura.

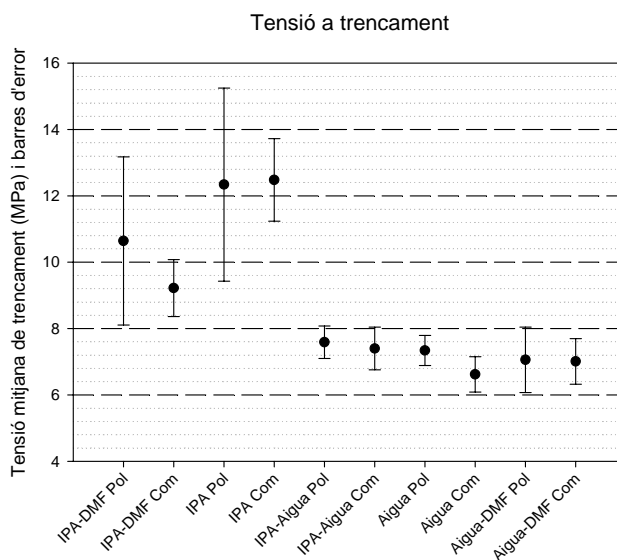


Figura 5.6. Tensió de trencament per les membranes polimèriques i compostes.

Els resultats mostren valors equivalents als obtinguts en la zona elàstica. Els valors més grans corresponen a les membranes obtingudes amb aigua al bany de coagulació. En les figures d'estirament es pot observar que, malgrat les barres d'error són molt grans, en tots els casos els valors de les membranes compostes són inferiors que en els de les membranes polimèriques. Aquest fet s'explica per la interferència del carbó entre les partícules del polímers que provoca un pèrdua de resistència de les membranes i per tant, un trencament prematur.

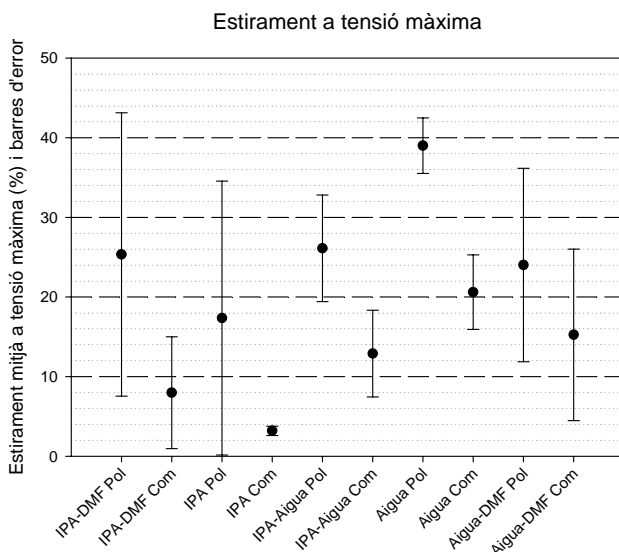


Figura 5.7. Estirament a tensió de màxima de les membranes polimèriques i compostes.

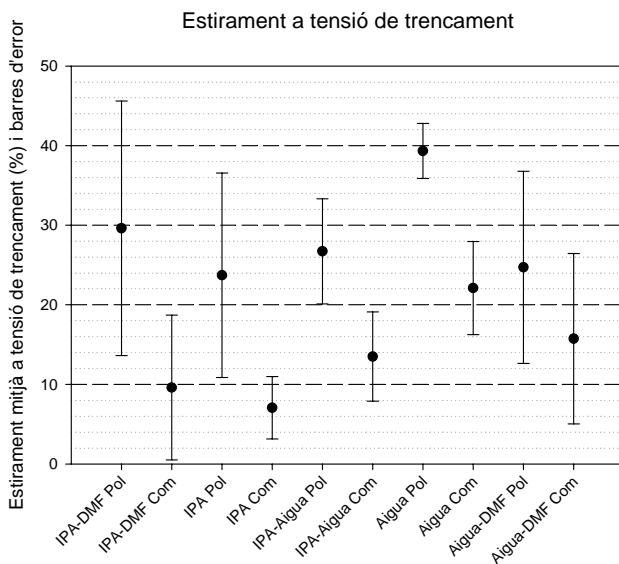


Figura 5.8. Estirament final de les membranes polimèriques i compostes.

Dels resultats obtinguts se'n desprèn que la variable que afecte més a les diverses propietats és la presència d'aigua al bany de coagulació. Aquest fet es veu clarament reflectit en els diagrames tensió – estirament. La figura 5.9a mostra una corba típica d'una membrana obtinguda amb aigua al bany de coagulació. Es veu clarament una pendent més suau i una tensió més baixa que en el cas invers. A més a més, la frontera entre la zona elàstica i la plàstica no queda definida tal com passa en el cas invers (figura 5.9b), que existeix un punt d'inflexió.

Aquesta observació està d'acord amb els resultats obtinguts amb el microscopi electrònic i comentats en l'anterior capítol. Les membranes amb 100% d'IPA en el bany de coagulació contenen una capa densa superior. Però quan s'afegia aigua al bany, encara que fos en molt poca quantitat, la capa densa deixava de formar-se i l'estructura porosa (en quan a mida) variava. I això era degut a què el procés de formació canviava substancialment.

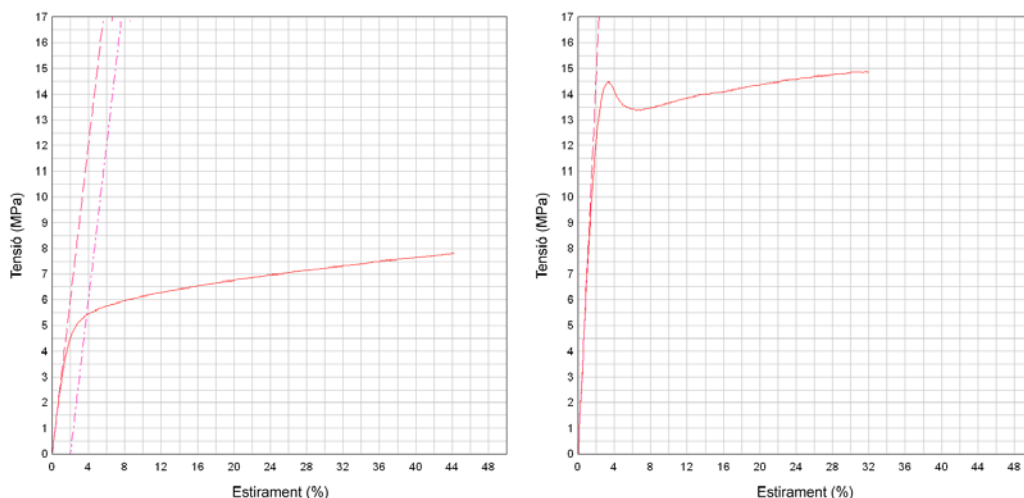


Figura 5.9. Gràfic de tensió – estirament per membranes obtingudes amb: (a) aigua al bany de coagulació i (b) sense aigua al bany de coagulació.

5.4.- Conclusions

Les membranes estudiades es poden classificar clarament en dos grups: aquelles que han estat sintetitzades amb qualsevol quantitat d'aigua al bany de coagulació i les que no. La presència d'aigua doncs, condiona clarament el comportament mecànic en diversos aspectes. Si aquesta és present, les membranes suporten menys tensió, s'estiren més abans de trencar-se, i la transició de zona elàstica a plàstica és poc clara. Per tant, el comportament mecànic de la membrana permetria determinar les característiques del procés d'obtenció de la mateixa.

A banda de l'anterior paràmetre, les altres variables (presència de carbó activat, concentracions de solvent, etc.) no afecten significativament al comportament mecànic. Tanmateix, la presència de carbó activat tendeix a provocar una disminució de l'estirament màxim de les membranes. Per tant, es pot concloure que significativament, l'addició de carbó activat a les membranes, no altera el seu comportament mecànic.

La naturalesa del material, permet caracteritzar amb precisió i exactitud les propietats a la zona elàstica, però no a la plàstica, on la presència de defectes precipita la seva ruptura.

6.- Caracterització del rendiment de les membranes

Aquest capítol aborda els diversos experiments que s'han realitzat per tal d'avaluar el rendiment de les diverses membranes (les sintetitzades i també de comercials per tal de poder realitzar una comparativa). Aquesta caracterització respon bàsicament als següents paràmetres: la permeabilitat (el flux d'aigua), el flux del fluid a filtrar i la selectivitat i tall de la membrana. La permeabilitat és una de les principals característiques que s'avalua ja que és un dels factors més comparables, secundàriament, també s'avalua el flux del fluid de treball malgrat aquest no és comparable perquè depèn d'altres factors molt diversos com l'embrutament de la membrana, la concentració, etc. Tradicionalment, l'altre propietat que s'acostuma a usar per caracteritzar una membrana és el seu tall. Tanmateix, en aquest treball es posa en dubte aquest punt ja que com es demostrarà, s'allunya molt de ser una propietat intrínseca de la membrana.

En segon terme i en íntima relació amb l'anterior, aquest capítol també aborda el disseny, estudi i optimització dels diversos mòduls de membrana emprats. Tal i com s'ha introduït anteriorment, el rendiment de la membrana depèn fortament del mòdul en què s'usa. El flux del fluid de treball i fins i tot el tall depenen significativament d'un bon disseny de mòdul. Aquests estudi s'ha realitzat amb CFD (*computational fluid dynamics*) utilitzant el programa comercial Fluent® (per a realitzar els càlculs) i Gambit® (per a dissenyar i mallar el volum de control).

6.1.- Mòduls de membrana

Els mòduls de membranes són aquells equips que contenen aquests materials i permeten usar-los. Acostumen a ser cavitats metàl·liques o d'altres materials, divisibles en dues unitats i que quan s'acoblen, quedant separades per la membrana. Cada una de les parts acostuma a tenir una entrada i una sortida com a mínim, les quals desenvolupen la funció d'entrada, sortida de permeat i sortida de retingut (malgrat hi ha casos d'operació no contínua que no hi ha cap entrada ni cap sortida). Aquests mòduls, i segons el tipus d'operació, són resistents a la pressió i d'altres paràmetres com la temperatura, pH, etc.

El disseny d'aquests mòduls pot resultar transcendental, fins al punt que un mal disseny pot afectar negativament el rendiment de la membrana en un percentatge molt elevat. Un dels casos més típics recau en el fenomen d'embrutament de la membrana (explicat en el capítol 2). En dependència de la dinàmica del fluid damunt la membrana, l'embrutament pot ser de magnitud ben diferent.

Per tot això, s'ha realitzat un estudi de CFD mitjançant programari comercial (Gambit® i Fluent® en aquest cas) per tal de caracteritzar els mòduls que s'han fet servir, i avaluar així quin efecte pot tenir en el rendiment de les membranes i optimitzar el disseny dels mateixos. Primerament però, es realitza una breu sinopsi sobre la CFD.

6.1.1.- Introducció a la dinàmica de computació de fluids [W9]

La dinàmica de computació de fluids (CFD) permet simular sistemes de flux mitjançant la resolució numèrica de les equacions diferencials de transport, de conservació i de les equacions d'estat que regeixen el comportament dels fluxos. Mitjançant aquestes, és possible predir velocitat de transferència de calor, matèria, reacció química, forces, cabals, etc.

Les aplicacions són diverses i el seu àmbit es troba en l'enginyeria química, en l'aerodinàmica i hidrodinàmica d'elements mòbils, medi ambient, etc.

Els principals avantatges de la CFD són la reducció del temps i dels costos, la possibilitat d'estudiar sistemes experimentals, difícils, etc., i ofereix un bon nivell de detall de volum de resultats. En contrapartida, es requereixen equips informàtics potents, codis de càlcul, etc. I en tot cas, el CFD realitza prediccions que sempre cal validar.

Els programes informàtics comercials Gambit® i Fluent® són el codi de CFD utilitzat en aquest treball. El primer s'utilitza bàsicament per definir la geometria de càlcul (el domini computacional), generar la malla de càlcul, establir les condicions de contorn i les condicions inicials. El segon s'utilitza per definir les propietats del fluid, reaccions químiques, propietats poroses, model de turbulència (si s'escau), etc., quan a aspectes anteriors al càlcul i resoldre iterativament el sistema algebraic. Finalment, s'utilitza per tal de visualitzar els resultats i fer les anàlisis pertinents.

6.1.2.- Introducció als mòduls usats

Durant el desenvolupament d'aquest treball, s'han usat, en diversa mesura, tres mòduls diferents. Dos d'aquests pertanyen a l'ens on s'ha dut a terme la major part del treball i el darrer pertany al Departament de Biomecànica i Enginyeria Biomèdica de la Universitat Tecnològica de Compiègne, on l'autor d'aquest treball va fer una estada de recerca (mòdul rotatori).

La figura 6.1 mostra una imatge dels tres mòduls. A nivell de nomenclatura i a partir de la seva geometria es denominaran d'aquí en endavant mòdul circular, mòdul serpenti i mòdul rotatori d'acord amb la figura esmentada.



Figura 6.1. Mòduls de membrana usats: (a) Mòdul rotatori, (b) Mòdul serpenti i (c) Mòdul circular.

En tots els mòduls, la disposició de les membranes és plana. Tanmateix, divergeixen en molts aspectes des de la mida de la superfície de la membrana, la geometria interna, o la presència de parts mòbils. La taula 6.1 mostra les principals característiques de cada mòdul. En tots els casos també, la pressió transmembrana va ser de 9 bars.

Taula 6.1. Principals propietats dels mòduls de membranes utilitzats

	Mòdul rotatori	Mòdul serpenti	Mòdul circular
Àrea de membrana	498 cm ²	232 cm ²	15 cm ²
Temps de residència (aprox.)	0,54 s	5,56 s	0,77 s
Flux damunt la membrana	Tangencial	Tangencial	Tangencial
Material	Acer inoxidable	Acer inoxidable	Acer inoxidable
Observacions	Discs rotatoris a 1 cm de la membrana		

A continuació es dedica un apartat a cada un dels mòduls, on es mostren amb més detall les propietats de cada un així com l'estudi elaborat mitjançant CFD.

6.1.3.- Mòdul circular

6.1.3.1.- Descripció del mòdul circular

Aquest mòdul es va dissenyar i construir a les instal·lacions de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química de la URV. Per tant, no es tracta de cap equip comercial. El mòdul està format per dues parts, on cada una disposa de dos conductes d'entrada/sortida. La figura 6.2 mostra una imatge del mateix. Una de les dues parts inclou un suport metàl·lic amb perforacions per tal de suportar la membrana. Aquesta, es disposa al mig del dos mòduls un cop es munta i una goma actua com a junta.

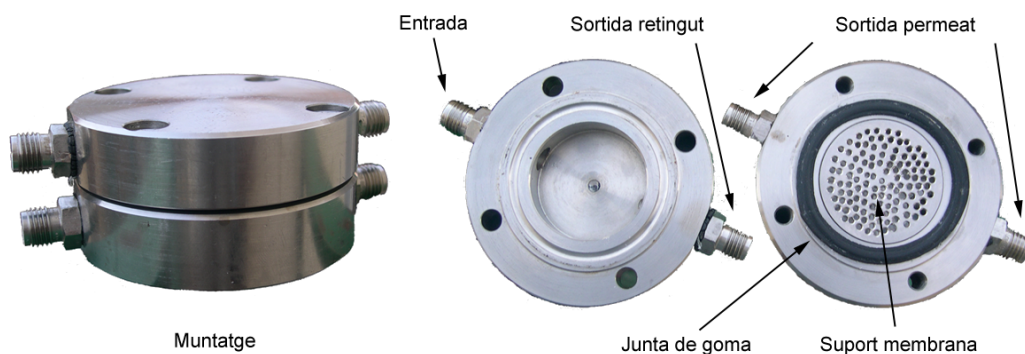


Figura 6.2. Mòdul de membrana plana circular.

La figura 6.3 mostra un esquema del mòdul, on es poden visualitzar les dimensions del mateix. Com a característiques principals, el diàmetre del mòdul és de 78 mm, els conductes d'entrada/sortida tenen un diàmetre de 10 mm i el material és acer inoxidable. El mòdul queda muntat mitjançant l'ús de 4 cargols tipus "allen".

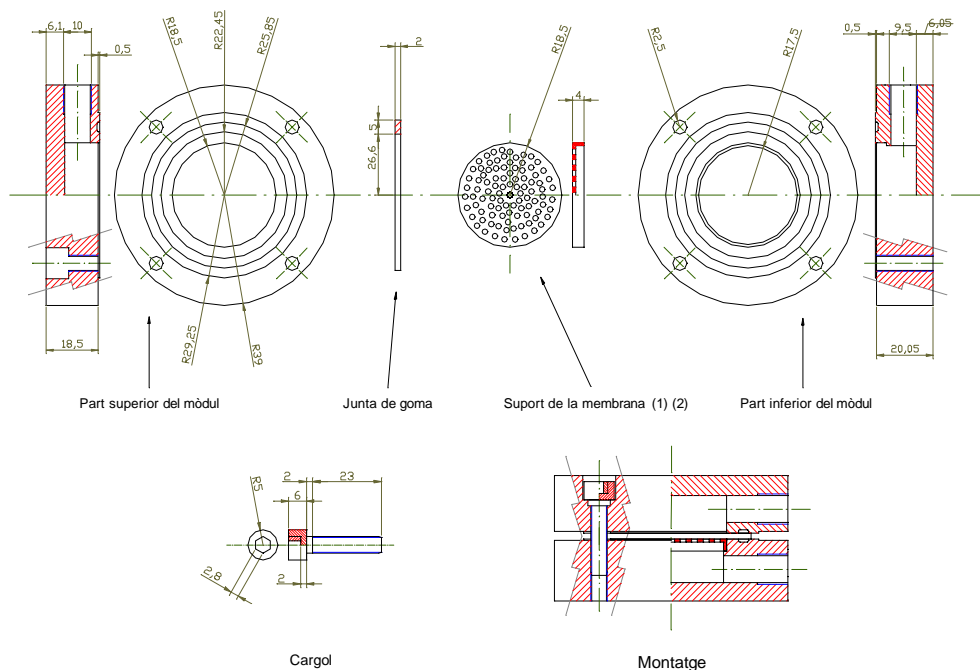


Figura 6.3. Esquema del mòdul circular amb dimensions.

6.1.3.2.- Caracterització del mòdul circular amb CFD

El fluid que es va considerar per fer les simulacions va ser l'aigua en condicions normals. Les membranes van ser testades amb aigua (per tal de determinar-ne la permeabilitat) i amb solució de sucres. Aquesta solució és aquosa i conté una concentració màxima de 6 g/l, les condicions quan a temperatura i pressió també són normals. La pressió de transmembrana va ser de 9 bars.

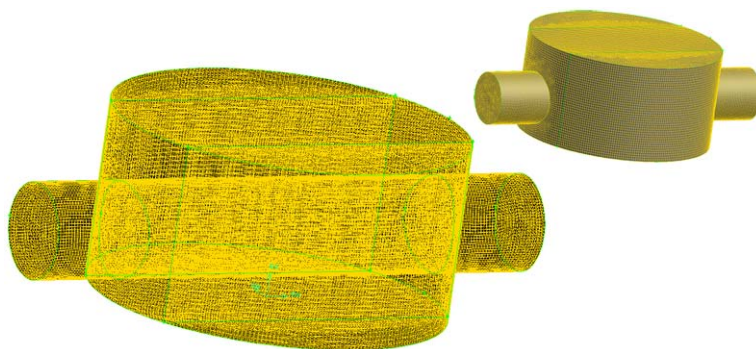


Figura 6.4. Detall del volum computacional i malla de càlcul del mòdul circular.

La geometria del mòdul es va definir mitjançant el programa Gambit®, així com la malla de càlcul, tal i com mostra la figura 6.4. El volum computacional va ser dividit en 6 volums diversos per tal de controlar la malla, la qual va contenir un total de 494.937 elements hexaèdrics, els quals asseguraven la independència de la malla, així com uns resultats prou detallats.

Les condicions de contorn principals es van establir a la superfície corresponent a l'entrada (definint la velocitat, corresponent a 0,1 m/s) i a la superfície de la sortida (sortida de flux). Donades la velocitat i l'àrea de pas, el número de Reynolds correspon a 1008, valor que indica un règim laminar, i per tant, no es fa necessari en aquest cas l'ús de cap model de turbulència.

Els resultats es centren en les propietats d'esforç i pressió damunt la membrana, degut a què n'és el principal interès. Tanmateix, també es mostra altre informació global sobre el comportament del fluid en el mòdul.

La figura 6.5 mostra el contorn de velocitats en el pla transversal central del mòdul, els vectors de velocitat en el mateix pla però localitzats a prop de la sortida, i trajectòries de partícules, que ofereixen una visió clara del comportament del fluid.

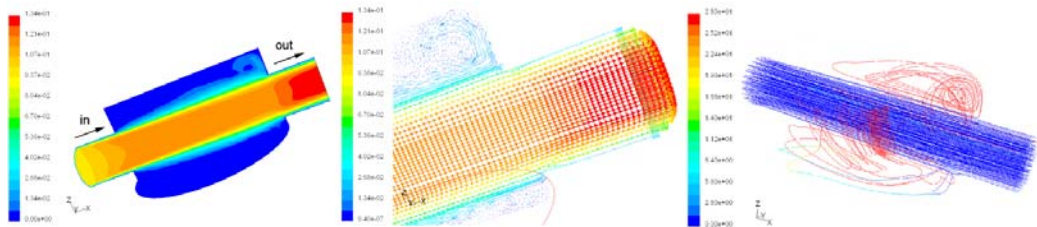


Figura 6.5. Trajectòries de partícules i contorns i vectors de velocitat en el pla transversal central pel cas del mòdul circular.

Les imatges mostren com clarament, el fluid segueix una trajectòria recta des de l'àrea de pas d'entrada cap a la de sortida. Això implica que en una gran part de la cavitat del mòdul, que inclou la superfície superior a la membrana, el fluid romanguí estagnant, és a dir, sense renovació.

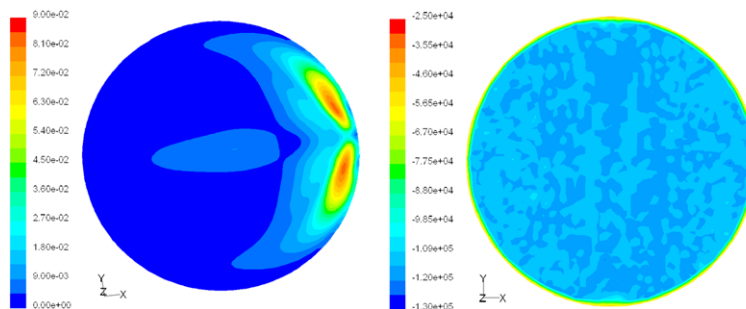


Figura 6.6. Contorns de pressió i esforç (Pa) damunt la membrana pel cas del mòdul circular.

La figura 6.6 mostra els contorns de pressió i esforç damunt la membrana. Numèricament, l'esforç mitjà té un valor de $1,86 \cdot 10^{-4}$ Pa. Aquest valor, si es compara amb els altres mòduls, és clarament més baix. Localment, les zones on l'esforç és major corresponen prop del conducte de sortida degut a què el sentit del flux i la presència de la paret, impliquen que una part del fluid es dirigeixi cap a la membrana (fet que es pot veure clarament en la figura corresponent als vectors de velocitat).

Per tant i a partir d'aquests resultats (fluid estagnant damunt la membrana, esforç baix i flux estacionari), es pot predir que l'embrutiment de la membrana es veurà clarament afavorit. Per aquest motiu, s'ha estudiat un possible re-disseny del mòdul que permeti millorar les propietats del flux, causant una disminució de l'embrutiment.

6.1.3.3.- Optimització del mòdul circular amb CFD

El principal inconvenient que presenta la configuració anterior, és que el fluid avança directament de l'entrada cap a la sortida i això provoca que en la resta del mòdul, el fluid romangui estagnant. Per evitar això, es proposa una mesura possible mecànicament, que permetria (segons la predicció de Fluent) evitar aquest problema i augmentar l'esforç damunt la membrana. El canvi implica anul·lar la sortida actual, i mecanitzar dues sortides pròximes a l'entrada i en simetria respecta aquesta última, segons mostra la figura 6.7.

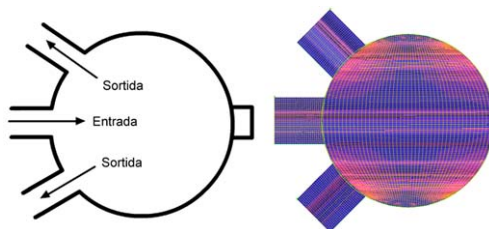


Figura 6.7. Esquema de la modificació del mòdul circular i detall d'un pla longitudinal de la malla.

Per aquest cas, es va considerar una malla també amb el nombre suficientment alt d'elements hexaèdrics (285.456). La figura 6.7 mostra també el detall de la malla en un pla longitudinal, on es pot comprovar la secció rectangular dels elements i el seu bon ajust. Quan a les condicions de contorn, aquestes són semblants al cas anterior. L'única diferència és que hi ha dues sortides, i les dues són definides com a sortida de flux.

La primera diferència que aquesta configuració implica, és que el flux deixa de ser constant amb el temps. Tal i com mostren els contorns de velocitat en la figura 6.8, un cop el fluid entra dins la cavitat central del mòdul, es genera un plomall de flux que impacta a la paret frontal. Aquest plomall és el que clarament, varia amb el temps.

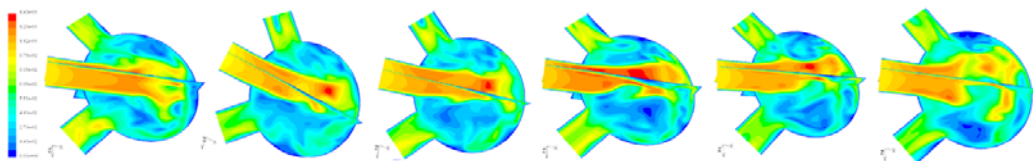


Figura 6.8. Contorns de velocitat (m/s) de el mòdul circular modificat.

Adicionalment, també s’aconsegueix eliminar en bona part l’estagnació sobre la membrana, tal com mostra la figura 6.9 mitjançant els contorns de velocitat en el pla perpendicular i en les trajectòries de partícules.

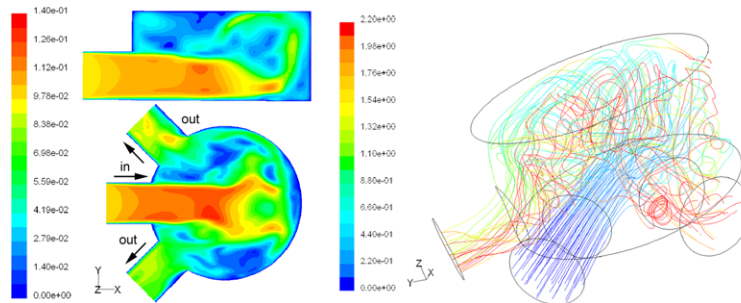


Figura 6.9. Contorns de velocitat (m/s) en el pla transversal i trajectòries de partícules en el mòdul circular modificat.

La figura 6.10 mostra els contorns d’esforç i pressió damunt la membrana. En aquest cas i en comparació de l’anterior, l’esforç es distribueix més equitativament i amb magnitud mitjana superior, concretament en aquest cas, té un valor de $8,36 \cdot 10^{-2}$ Pa, gairebé de tres ordres de magnitud més.

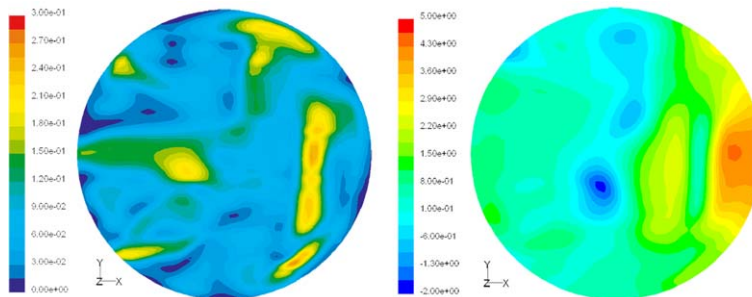


Figura 6.10. Contorns d’esforç i pressió (Pa) en el mòdul circular modificat.

En conseqüència, els resultats prediuen que, en aquest cas, l’embrutiment de la membrana seria significativament inferior al de l’anterior.

Flux directe a la membrana

En tots els mòduls que es van fer servir i en el proposat per a re-disseny, el flux era tangencial a la membrana. Una altra opció és que el flux sigui directa a la membrana, és a dir, que flueixi en la mateixa direcció que el flux de permeat. Aquesta opció no s’acostuma a considerar normalment ja que propicia l’embrutiment de la membrana independentment de l’esforç. No obstant, també s’ha caracteritzat mitjançant CFD per tal de comprovar-ho i comparar els altres paràmetres.

Així doncs, es proposa una configuració en què l'entrada es troba ubicada en la part superior del mòdul, i les dues cavitats existents en la configuració actual, s'usarien com a sortides. En aquest cas, la malla establerta va contenir 601.059 elements tetraèdrics, i les condicions de contorn, en aquest cas van ser iguals que en el cas anterior.

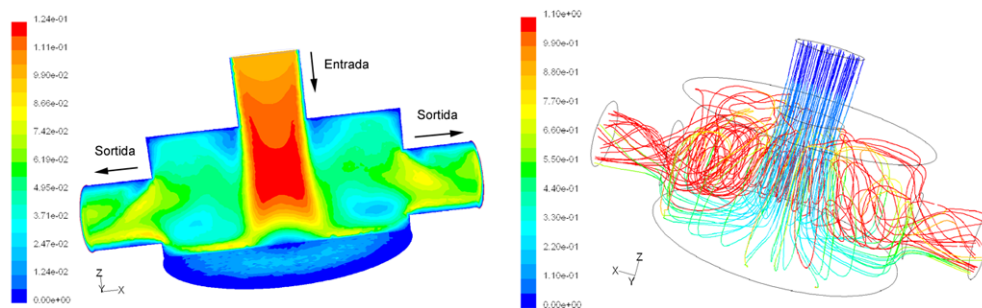


Figura 6.11. Contorns de velocitat (m/s) i trajectòries de partícules pel cas de flux directe a la membrana en el mòdul circular.

La figura 6.11 mostra els contorns de velocitat en el pla transversal central i en el corresponent a la membrana i les trajectòries de partícules. Es pot veure com en aquest cas, també s'eliminen les zones estagnants, de manera que gairebé no existeix cap zona morta en la cavitat. En aquest cas però, el flux torna a ser estacionari.

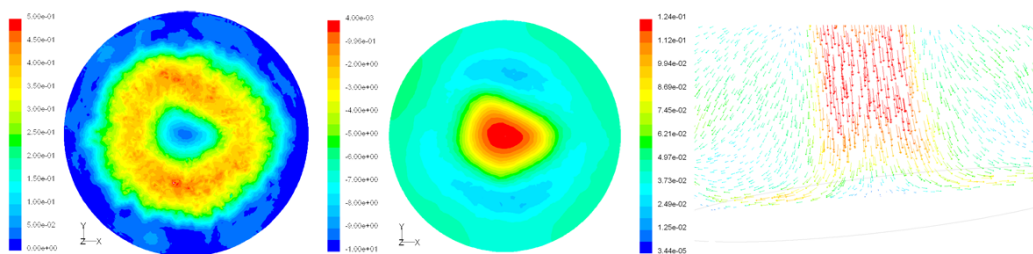


Figura 6.12. Contorns d'esforç i pressió (Pa) sobre la membrana i vectors de velocitat (m/s) prop del centre pel cas de flux directe a la membrana en el mòdul circular.

La figura 6.12 mostra els contorns d'esforç i pressió damunt la membrana. Es pot comprovar que en aquest cas, l'esforç en la membrana és elevat essent el més gran de tots els casos estudiats ($1,43 \cdot 10^{-1}$ Pa). Tanmateix, les figures mostren que la tant distribució de pressió com d'esforç és molt poc uniforme damunt la membrana. Al centre del mòdul, la velocitat és nul·la i la pressió molt elevada, es tracta també d'un punt estagnant. A continuació, existeix una anella que envolta el centre on la velocitat és màxima i la pressió és baixa. Això es veu clarament en la figura corresponent als vectors de velocitat. En aquest zona, és on el flux canvia de direcció (degut a l'impacte amb la membrana) i adquireix la nova cap a les sortides. Conseqüentment, a l'anella pròxima a la paret lateral, la velocitat torna a ser baixa.

6.1.4.- Mòdul serpenti

6.1.4.1.- Descripció del mòdul serpenti

Aquest mòdul es va dissenyar i construir a les instal·lacions de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química de la URV. Per tant, no es tracta de cap equip comercial. El mòdul està format per dues parts, on cada una disposa de dos conductes d'entrada/sortida. La figura 6.13 mostra una imatge del mateix. Una de les dues parts inclou un suport de tefló amb perforacions per tal de suportar la membrana. Aquesta, es disposa al mig del dos mòduls un cop es munta i una goma actua com a junta.

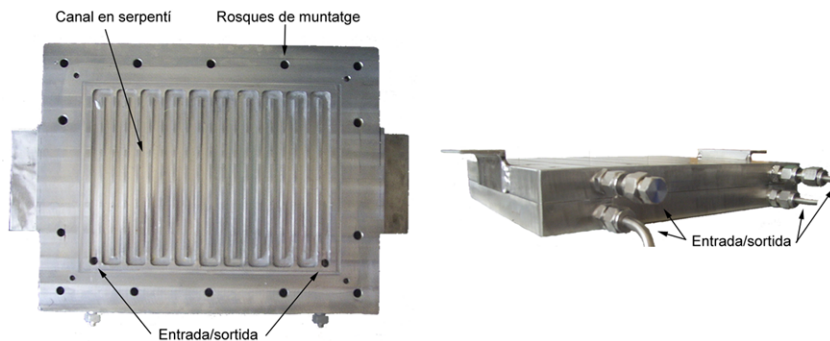


Figura 6.13. Mòdul serpenti de membrana plana.

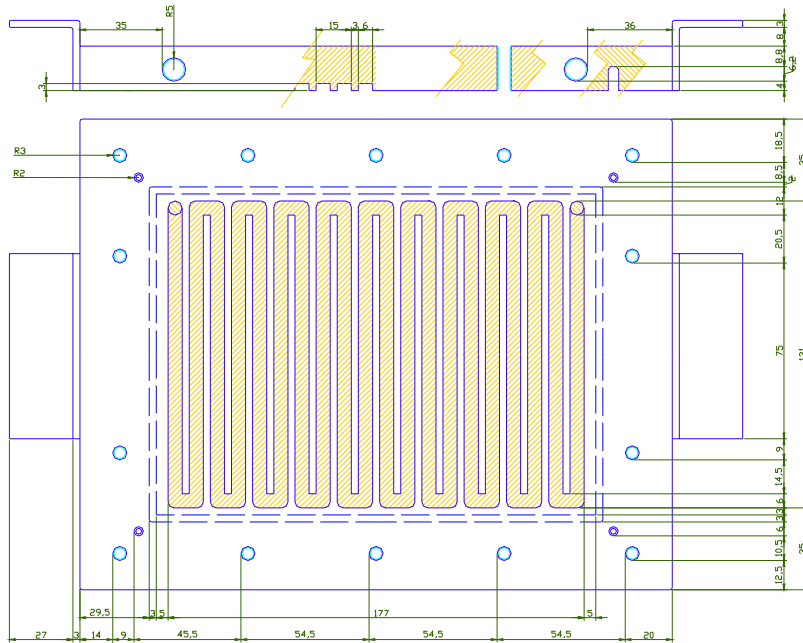


Figura 6.14. Esquema del mòdul serpenti amb dimensions.

La figura 6.14 mostra un esquema del mòdul, on es poden consultar les dimensions del mateix. Com a característiques principals, el mòdul (i cada una de les parts) està format per un canal en serpenti amb una longitud total de 2,67 m el qual està enquibit en una superfície rectangular de $137 \times 187 \text{ mm}^2$. Així, hi ha un total de 20 trams rectes, on cada un té unes dimensions de $131 \times 6 \times 3 \text{ mm}^3$. Els conductes d'entrada/sortida tenen un diàmetre de 10 mm i el material és acer inoxidable. El mòdul queda muntat mitjançant l'ús de 14 cargols tipus "allen" repartits per tot el perímetre.

6.1.4.2.- Caracterització del mòdul serpenti amb CFD

Primerament, es va definir el volum de control i posteriorment, la malla de càlcul. Per tal de reduir la geometria del mòdul i per tant també, la malla de càlcul i el cost informàtic necessari per poder resoldre el cas, es va assumir que resolent un mínim de passos del canal, els resultats serien extrapolables als altres. Els passos simulats van ser 4 per permetre suficient recorregut al fluid per desenvolupar-se. La figura 6.15 mostra la geometria simulada i el corresponent mallat.

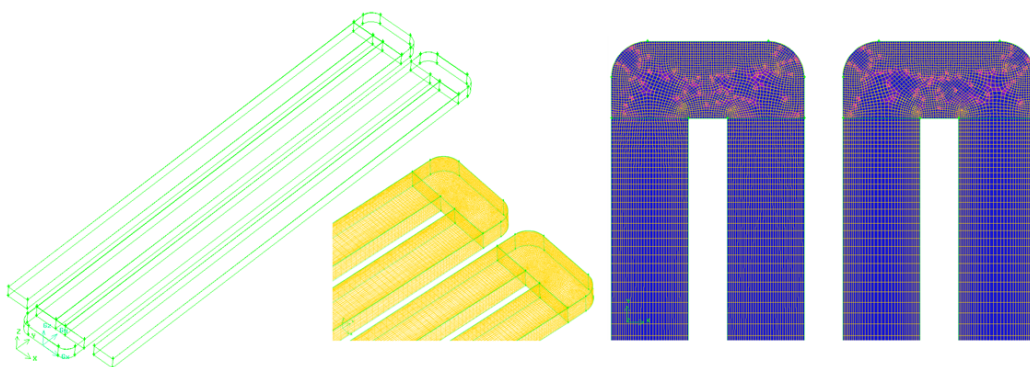


Figura 6.15. Geometria i mallat del volum de control per la simulació del mòdul serpenti.

El mallat contenia 449.996 elements hexaèdrics en 14 sub-volums, suficients per assegurar la independència de la malla i una bona precisió en els resultats. Les condicions de contorn van consistir en definir la superfície d'entrada com superfície amb velocitat d'entrada i la superfície de sortida com a sortida de flux. Com en els casos anteriors, el fluid considerat va ser l'aigua que en aquest, té una velocitat mitjana de 0,48 m/s.

Els resultats que es mostren tenen en compte només la segona meitat de tram de canals dels que apareixen en la figura 6.15. En aquests trams és on el flux ja està desenvolupat i s'ha tingut en compte l'efecte d'un colze.

Com ens els casos anteriors, es mostra en primer lloc el contorn de velocitats en un pla paral·lel al del flux i un figura amb les trajectòries de les partícules. Les imatges mostren com en els colzes és on el flux genera més turbulència, en canvi, en els trams rectes es veu clarament la laminaritat del flux. En les zones corbes es distingeixen clarament diverses zones. D'una banda, en la part més exterior de la primera en el sentit del flux i en la part més interior de la segona existeixen unes zones d'estancament, on la velocitat mitjana és la més baixa. En contrapartida, les altres zones de les corbes és per on el flux circula preferentment, i per tant, la velocitat és més alta (la mateixa quantitat de matèria circula per una àrea de pas més petita: equivalent a un estretament). A mesura que el flux s'allunya de la corba, esdevé cada cop més laminar.

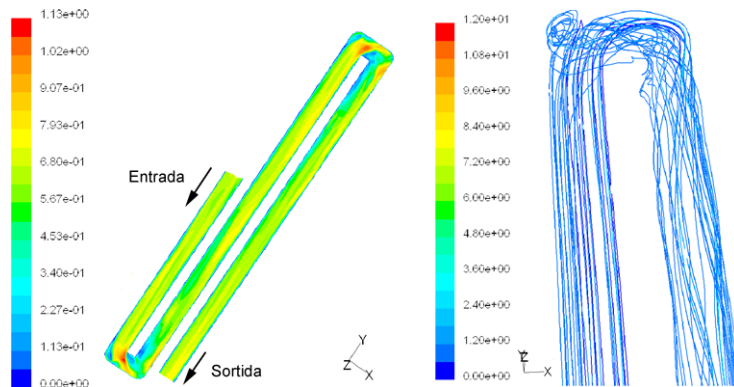


Figura 6.16. Contorns de velocitats (m/s) en el pla central paral·lel al flux i trajectòria de partícules en el mòdul serpenti.

Estudiant els efectes sobre la membrana, es pot veure clarament com l'anàlisi és paral·lel al global del mòdul. Les zones de la membrana amb més esforç corresponen a les zones corbes, mentre que la zones on és més petita correspon al final de cada tram recta, just abans d'entrar al següent colze (lloc on el flux s'ha laminaritzat més). Es pot veure que no arriba a existir cap zona en el tram recta on l'esforç mitjà ja no variï, això significa que el tram no és suficient llarg per arribar a un desenvolupament del 100%. L'esforç mitjà correspon en aquest cas a 2,2 Pa i dels diversos casos d'estudi presentats en aquest treball, és el que correspon al valor més alt.

Quan a la pressió damunt la membrana, es pot comprovar a nivell global la pèrdua de càrrega del fluid a través dels canals. D'altre banda i a nivell local, es pot comprovar també com en les corbes hi ha una sobrepressió, degut al comportament del flux en aquests obstacles. La pèrdua de càrrega en el tram estudiat és de 400 Pa.

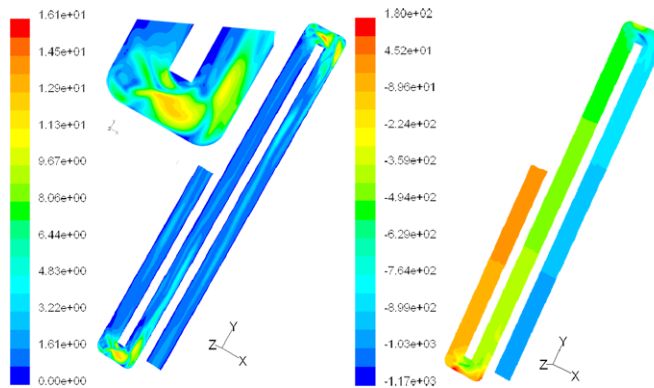


Figura 6.17. Contorns d'esforç i pressió (Pa) damunt la membrana en el mòdul serpenti.

Finalment, esmentar també que el flux és no estacionari. Tenint en compte doncs tots els resultats obtinguts, es pot concloure que aquest és un bon disseny per tal d'evitar l'embrutiment de la membrana.

6.1.5.- Mòdul rotatori

6.1.5.1.- Descripció del mòdul rotatori

Aquest mòdul es va utilitzar a les instal·lacions del Departament de Biomecànica i Enginyeria Biomèdica de la Universitat Tecnològica de Compiègne. La principal novetat respecta als anteriors mòduls és la inclusió d'un disc rotatori davant la membrana. Això proporciona, segons mostren els resultats, un augment significatiu de l'esforç i de la turbulència damunt la membrana, fet que evita de manera molt efectiva l'embrutiment de la membrana.

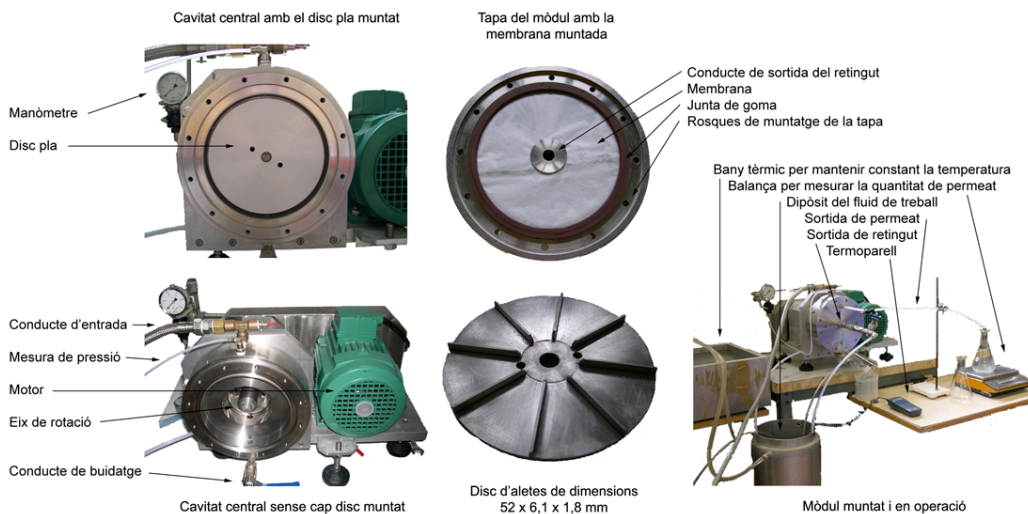


Figura 6.18. Mòdul rotatori de membrana plana.

La figura 6.18 mostra diverses fotografies del mòdul. A grans trets, el mòdul està format pel cos central i la tapa. Quan al cos central, que té forma cilíndrica, conté al centre l'eix que permet la rotació dels diversos discs. Aquests són extraïbles (mitjançant rosca), fet que permet usar-ne de diversos tipus. Aquests discs es localitzen 10 centímetres a l'interior de l'extrem on s'acobla la tapa del mòdul. En la tapa és on es disposa la membrana. En la part central de la tapa es troba la sortida de retingut, i darrera d'on es disposa la membrana hi ha el suport metàl·lic microporós i la sortida del permeat. Damunt la membrana hi ha una anella de goma que actua com a junta, i la tapa es col·loca a l'extrem de la cavitat central mitjançant 12 cargols tipus "allen", distribuïts radialment. La cavitat d'entrada del fluid està localitzada en el cos principal i darrera d'on es col·loca el disc rotatori. Aquests discs, doncs, roten a causa de la rotació de l'eix, l'energia del qual li subministra un motor localitzat al costat del mòdul i unit a ell mitjançant una corretja. Aquest motor inclou un variador de freqüència que permet operar a diverses revolucions.

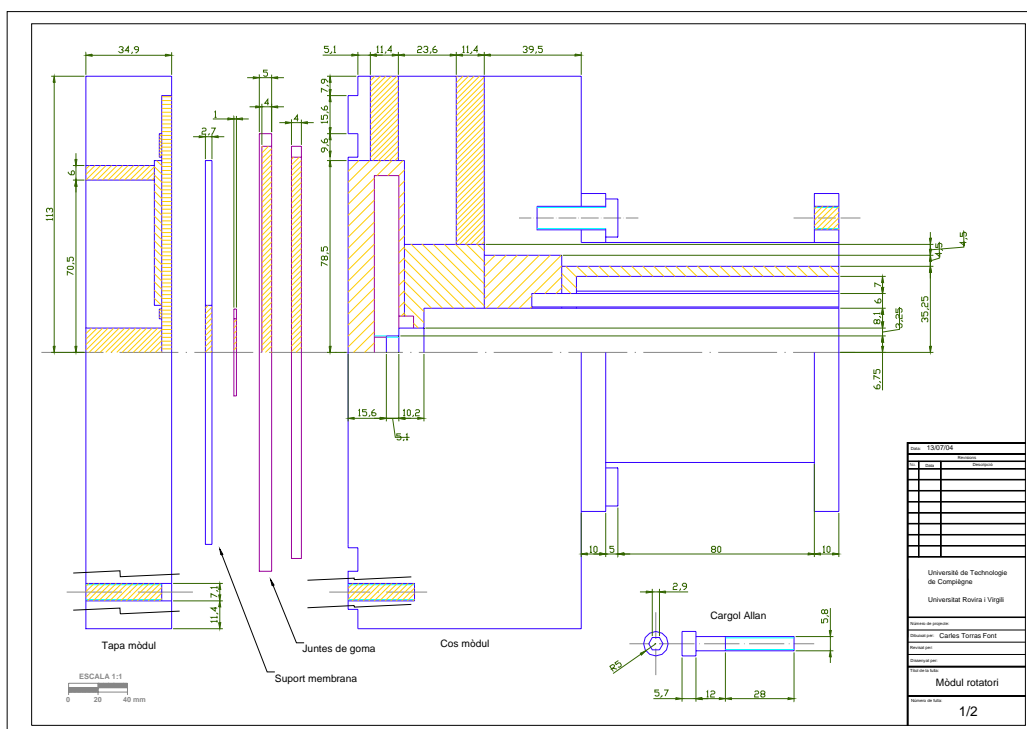


Figura 6.19. Esquema del mòdul rotatori amb dimensions.

Quan als tipus de discs, n'hi ha de diversos: dos de plans amb dos gruixos diferents (fet que implica que la distància entre el disc i la membrana variï) i diversos discs amb aletes, disposades radialment, de diferent gruix i alçada. La influència sobre el flux dels diversos discs, es troba descrita en la referència bibliogràfica [P5]. En aquest estudi de CFD es va simular el cas del disc pla. El disc que proporciona millors resultats correspon al d'aletes mostrat en la figura 6.18.

La figura 6.19 mostra l'esquema del mòdul amb les respectives dimensions. A títol de resum sobre les principals dimensions, el diàmetre del mòdul és de 157 mm, el diàmetre dels discs és de 144,7 mm, la separació que roman entre el final del disc i la paret (lloc d'entrada del fluid a la part central del mòdul) és de 6,15 mm i el diàmetre del conducte de retingut és de 20 mm.

Cal tenir en compte que amb el temps, el mòdul ha sofert diverses modificacions per tal de millorar el seu rendiment. La més destacable és el canvi d'ubicació del conducte de sortida de retingut. Anteriorment, aquest conducte estava ubicat al centre del disc, de manera que el retingut sortia del mòdul en sentit oposat a l'ubicació de la membrana. Per tant, per poder comparar i validar les prediccions de Fluent amb els resultats experimentals, s'han simulat les dues versions de mòdul. Tanmateix, els resultats principals només es mostren pel mòdul amb la configuració actual, que és la que l'autor d'aquest treball va utilitzar. D'aquesta manera, el mòdul A fa referència al mòdul actual, i el mòdul B a l'antic, on la sortida del retingut es produïa pel centre del disc.

6.1.5.2.- Model teòric de càlcul de l'esforç i pressió en un sistema rotatori

En aquest apartat s'exposa el model teòric usat per tal de caracteritzar la capa límit sobre la membrana i el disc, cosa que permet calcular l'esforç en la membrana i el disc [B12]. En primer lloc i pel model teòric, s'assumeix un volum de control infinit en la direcció radial. A continuació, es redueix el sistema als següents casos: per la zona del disc, a una superfície circular en moviment rotatori, la qual conté líquid damunt seu sense moviment propi. Pel cas de la membrana, a una superfície circular en repòs, la qual conté líquid damunt seu en moviment rotatori.

Pel cas de la solució laminar ($Re_\Omega < 10^5$) i donades aquestes premisses, es defineix l'esforç damunt de la superfície sòlida com mostren les equacions 6.1. Corresponen a dos termes, l'esforç en el sentit radial i l'esforç en el sentit angular o tangencial.

$$\tau_{zr} = \mu \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \quad \tau_{z\theta} = \mu \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) \quad (6.1)$$

Per tal de solucionar aquestes expressions, es fa ús de les equacions de Navier-Stokes. Considerant en aquestes que les velocitats no canvien en la direcció angular, i que la viscositat és constant, les esmentades equacions es redueixen a les expressions 6.2.

$$\begin{aligned} v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \cdot \left[\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] \\ v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} &= \nu \cdot \left[\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right] \\ v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \cdot \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (6.2)$$

Aquestes equacions es poden adimensionalitzar a partir dels canvis de variables mostrats en les expressions 6.3.

$$\begin{aligned} z^* &= \frac{z}{\delta} = \frac{z}{\sqrt{\nu/\Omega}} \\ v_r^*(z^*) &= \frac{v_r}{r \cdot \Omega} \\ v_\theta^*(z^*) &= \frac{v_\theta}{r \cdot \Omega} \\ v_z^*(z^*) &= \frac{v_z}{\delta \cdot \Omega} = \frac{v_z}{\sqrt{\nu} \cdot \Omega} \\ p^*(z^*) &= \frac{p}{\mu \cdot \Omega} = \frac{p}{\rho \cdot \nu \cdot \Omega} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Llavors, el sistema es pot resoldre numèricament i de forma genèrica per qualsevol cas. Les figures 6.20 mostren les solucions corresponents a la capa límit de la membrana i del disc.

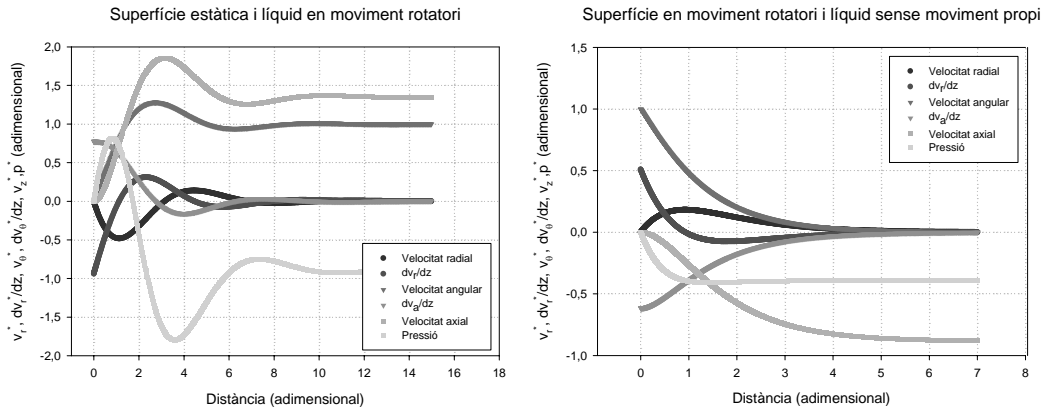


Figura 6.20. Solució adimensional de Navier-Stokes en la capa límit sobre els casos semblants a: (a) la membrana i (b) el disc.

A partir de les solucions adimensionals, es poden calcular les solucions dimensionals tot desfent el canvi de variables. Com que el gradient de velocitats és major pel cas anàleg a la membrana que no pas pel del disc, és d’esperar que l’esforç damunt la membrana sigui major que damunt del disc.

Fruit d’aquests resultats i per la membrana, les equacions 6.4 mostren les components radial, tangencial i global de l’esforç.

$$\begin{aligned}
 \tau_{membrana,radial} &= 0,94 \cdot \rho \cdot v^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r \\
 \tau_{membrana,tan\ gencial} &= 0,77 \cdot \rho \cdot v^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r \\
 \tau_{membrana} &= 1,21 \cdot \rho \cdot v^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r
 \end{aligned}
 \tag{6.4}$$

Pel disc, els corresponents resultats es mostren en les equacions 6.5.

$$\begin{aligned}
 \tau_{disc,radial} &= 0,51 \cdot \rho \cdot v^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r \\
 \tau_{disc,tan\ gencial} &= 0,62 \cdot \rho \cdot v^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r \\
 \tau_{disc} &= 0,81 \cdot \rho \cdot v^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r
 \end{aligned}
 \tag{6.5}$$

Es pot comprovar com l’esforç a la membrana és un 50% més gran que en el disc. Pel cas de règim turbulent, Bouzerar et al [P5] van usar l’aproximació de Blasius per obtenir les equacions 6.6, menyspreant la component radial de l’esforç.

$$\begin{aligned}
 \tau_{disc} &= 0,057 \cdot \rho \cdot v^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot r^{8/5} \\
 \tau_{membrana} &= 0,0296 \cdot \rho \cdot v^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot r^{8/5}
 \end{aligned}
 \tag{6.6}$$

Pel que fa a la pressió, es pot calcular el perfil d’aquesta en la direcció radial mitjançant l’equació 6.2 de Navier-Stokes, referent a la component radial, i considerant que les velocitats a la membrana ($z=0$) són nul·les. Llavors, s’obté l’equació 6.7, que un cop integrada, correspon a l’expressió 6.8.

$$-\frac{v_{\theta}^2}{r} = -r \cdot \omega^2 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (6.7)$$

$$\Delta p = 0,5 \cdot \rho \cdot \omega^2 \cdot \Delta R^2 \quad (6.8)$$

6.1.5.3.- Caracterització del mòdul rotatori amb CFD

Com en els anterior casos, es va definir i dibuixar primerament el volum de control. Tenint en compte que la importància de l'estudi recau en caracteritzar el flux damunt la membrana, es va considerar la hipòtesi de tenir en compte només la part del mòdul que mostra la figura 6.21, descartant la zona anterior al disc. Així, es va suposar que el comportament del flux anterior al disc, no influiria significativament a la zona posterior del mateix. Aquesta assumptió permet disminuir considerablement el número d'elements de la malla, i per tant, el cost computacional de la resolució del cas.

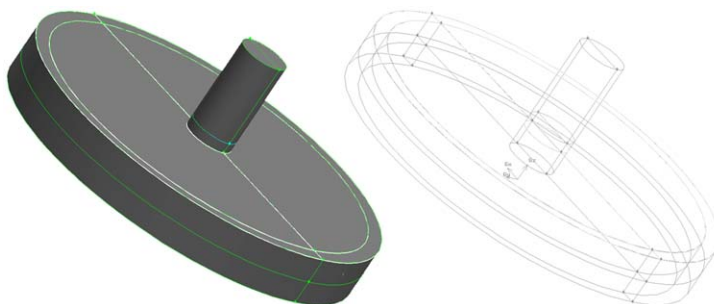


Figura 6.21. Esquema del volum de control simulat en el mòdul rotatori A.

El fluid que es va simular es va definir per tal de fer-lo coincidir amb l'utilitzat en els experiments anteriors, per tal de poder validar els resultats predits per Fluent. Es tracta de llet pasteuritzada de densitat 924 kg/m^3 i viscositat de $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (que correspon a $9,8 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m/s}$).

Tal i com mostra la figura 6.21, el mòdul es va dividir en 8 volums per tal de controlar adequadament la malla de càlcul. Si es dividís el mòdul pel mig segons un pla de simetria, el número de volums seria 4, és a dir, la meitat del total de volums són volums simètrics. Dels quatre base, un correspon a l'anella exterior inferior (corresponent a la zona d'entrada del fluid) amb 59.280 elements de malla, un altre correspon a l'anella exterior superior, amb 109.440 elements, un altre correspon a la zona interior damunt la membrana, amb 514.368 elements i l'últim correspon al cilindre central on la part més superior correspon a la sortida de retingut, amb 156.892 elements. La longitud d'aquest conducte es va definir com a 2 vegades el seu diàmetre per tal d'evitar la influència de la condició de contorn de sortida del fluid a la membrana.

Per tant, es van definir un total de 1.679.960 elements hexaèdrics, que són necessaris però suficients per assegurar la independència de la malla i per tenir una bona resolució de les diverses capes límits. En efecte i en aquest cas, per tal de resoldre correctament la capa límit damunt de la membrana, ha calgut definir una malla específica per a capa límit en aquesta zona. Aquesta permet aglomerar més punts de malla en les zones concretes on calen, i per tant reduir la distància entre node i node. D'aquesta manera, el primer punt sobre la membrana va ser ubicat a 10^{-3} mm des de la mateixa.

Les condicions de contorn que es van utilitzar es comenten a continuació. Quan a l'entrada del fluid, es va considerar una entrada de velocitat amb dos components: una d'axial i provinent de l'impuls de la bomba (0,017 m/s) i una altre de rotacional degut al contacte del fluid amb el disc (corresponent a la velocitat de gir del mateix). Quan a la sortida de fluid, es va considerar una sortida de flux. D'altra banda es van considerar dos tipus de paret, una fixa i una de mòbil corresponent a les superfícies que formen part del disc, les quals es van definir com a parets amb velocitat rotacional. El flux a través de la membrana no es va considerar ja que en el cas extrem, correspon només a un 2% en relació al d'entrada.

Les simulacions es van dur a terme a diverses velocitats de rotació per tal d'estudiar-ne l'efecte. D'altre banda i considerant el número de Reynolds ($1,4 \cdot 10^5$) basat en la velocitat lineal màxima i la geometria de l'anella d'entrada del fluid, el qual caracteritza un flux tipus Couette, les simulacions es van dur a terme considerant el model de turbulència $k-\omega$, adient per fluxos amb components rotacional [B13].

a) Resultats generals

En primer lloc, es comenten els resultats de les simulacions des d'un punt de vista general, mostrant les principals característiques del flux a una velocitat de rotació concreta. Malgrat que amb la variació de la velocitat de rotació, la magnitud dels resultats canvia, els perfils romanen constants. Els resultats mostrats aquí corresponen a una rotació de 2000 rpm, amb la qual el flux és completament dominat per la rotació del disc (fet que no passa a velocitats de rotació menors).

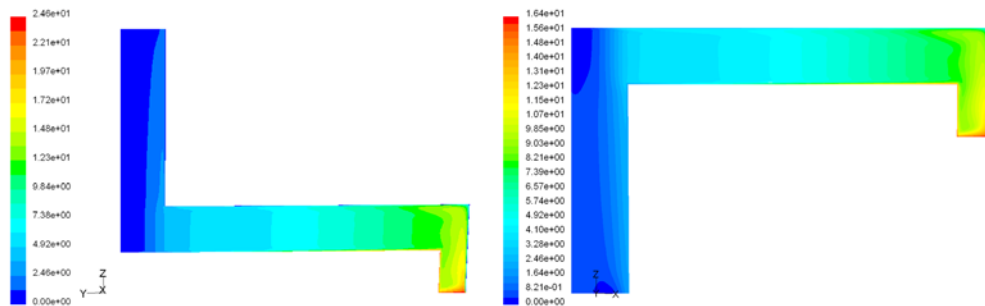


Figura 6.22. Contorns de velocitat (m/s) en el pla transversal central del mòdul rotatori A i B.

La figura 6.22 mostra els contorns de velocitat en el pla transversal central del mòdul en què el conducte de retintut es troba a la tapa del mòdul (mòdul A) i del mòdul en què el conducte de retintut es troba a l'interior del mòdul i aquest circula en sentit contrari a l'ubicació de la membrana (mòdul B). En ambdós casos es pot comprovar el sentit del flux en tota la cavitat i és interessant destacar dos fets. En primer lloc i referent a l'entrada, es pot veure com degut la rotació del disc i l'acceleració centrífuga que implica, el flux avança axialment per la part més exterior del mòdul (la més allunyada del disc) i degut a què l'àrea de pas és mínima, la velocitat és molt alta. En segon lloc i de manera anàloga, es pot veure clarament quina ruta preferent pren el fluid per tal de circular entre l'entrada i el conducte de retintut: degut a la rotació del disc i l'acceleració centrífuga que provoca, el fluid que es troba sobre ell, circula en direcció radial i tangencial (figura 6.23) cap a la part més exterior del mòdul. Això provoca que el flux en sentit invers (dominant degut a la impulsió de la bomba) tingui lloc en la part més inversa a la rotació del disc: a la zona més propera de la membrana.

Això succeeix en els dos mòduls de la mateixa manera, degut a què la força dominant l'estableix el disc en rotació, i les ubicacions de l'entrada i la sortida en relació a la direcció radial (no axial). Per tant, la influència en aquest sentit d'on estigui ubicat el conducte de retintut és mínima (sempre que estigui localitzada en la part central del mòdul). Aquest efecte és molt positiu des del punt de vista de l'embrutiment de la membrana, ja que aquest sempre té el fluid circulant a les més alta de les velocitats damunt, cosa que implica que l'esforç sigui el més gran possible.

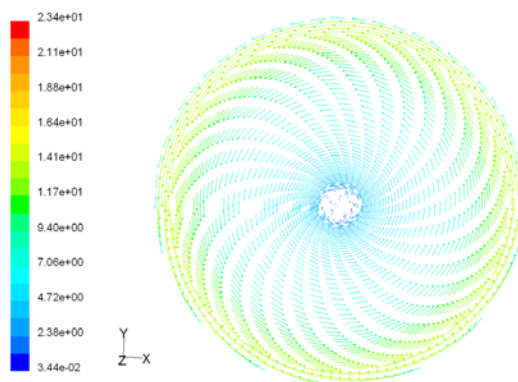


Figura 6.23. Vectors de velocitat (m/s) en el pla paral·lel central a la membrana.

Si s'observen els vectors de velocitat en comptes dels contorns es pot observar clarament la direcció del fluid (tal i com s'ha explicat anteriorment). Els vectors més propers a la membrana són gairebé nuls i els més propers al disc, tenen per magnitud gairebé la mateixa que el disc. A més a més, es pot observar com ha estat ben resolt el flux de la capa límit vora la membrana. Finalment, també es pot comprovar que la distància que hi ha entre el disc i la membrana és suficientment gran com perquè les dues capes límits no interaccionin entre elles (localment). D'aquesta manera, es pot veure com en la meitat de la distància, els vectors són molt semblants.

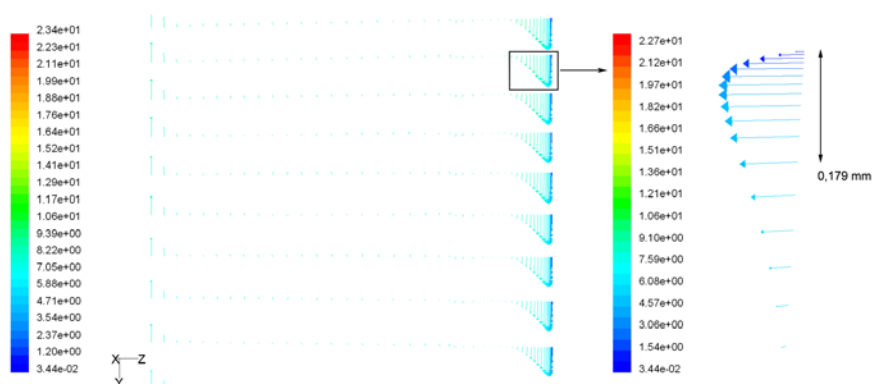


Figura 6.24. Vectors de velocitat (m/s) en: (a) el pla transversal central i (b) capa límit de la membrana del pla transversal central del mòdul A rotatori.

La figura 6.25 mostra els contorns d'energia turbulenta. Aquestes corresponen en general a les zones on la velocitat és més elevada (en termes relatius). D'aquesta manera, la zona d'entrada i la zona propera a la membrana és on és més gran.

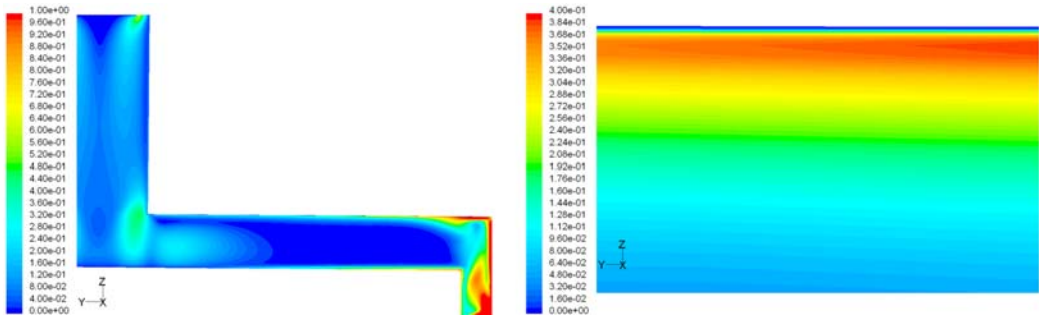


Figura 6.25. Contorns de turbulència en: (a) el pla transversal central i (b) capa límit de la membrana del pla transversal central del mòdul A rotacional.

Finalment i a nivell general, es mostren les trajectòries de partícules per als dos mòduls (figura 6.26). Es pot veure clarament com la velocitat de rotació condiona el flux a tot el mòdul, fins i tot al conducte de sortida de retingut.

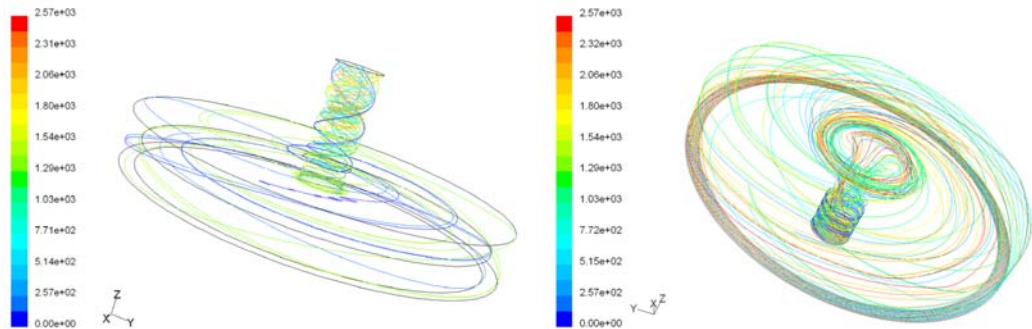


Figura 6.26. Trajectòries de partícules per al mòdul rotacional A i B.

A continuació es mostren els resultats sobre la superfície de la membrana i del disc. Primerament es mostren els contorns de pressió damunt les esmentades superfícies pel mòdul A rotatori (figura 6.27). Es pot comprovar com els resultats no mostren cap variació en la direcció angular, però sí en la radial: a mesura que augmenta el radi, augmenta la pressió. En ambdues superfícies, la pressió mitjana és molt similar.

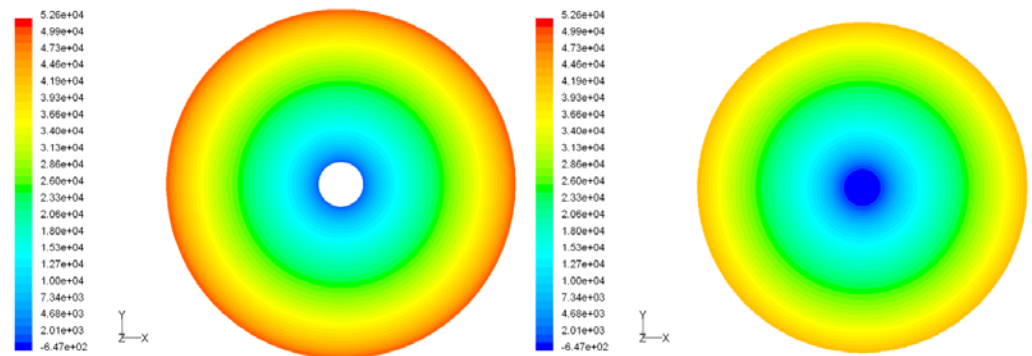


Figura 6.27. Contorns de pressió (Pa) en la superfície de membrana i disc pel mòdul A rotatori.

La figura 6.28 mostra els resultats anteriors però en dues dimensions per tal de determinar el perfil de pressió (correspon a la recta $y=0$). Es pot comprovar com el perfil és pràcticament lineal.

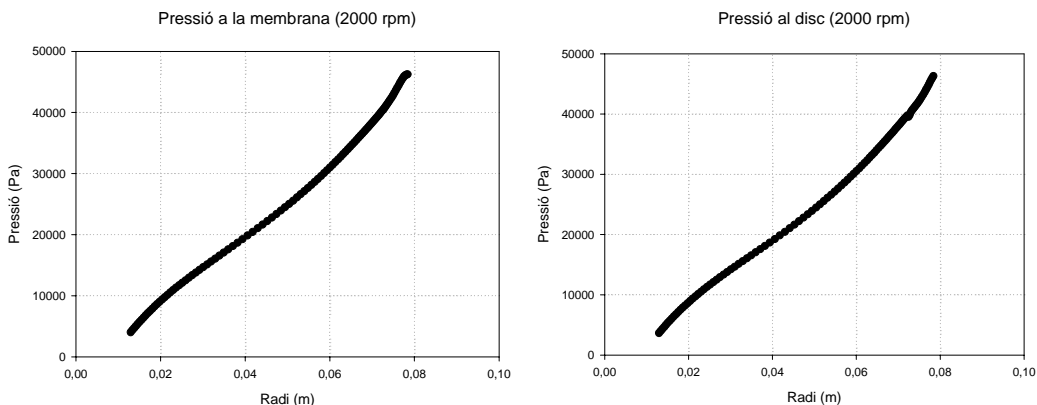


Figura 6.28. Perfil de pressió en la recta $y=0$ sobre la membrana i el disc pel mòdul A rotatori.

La figura 6.29 mostra els contorns d'esforç en la superfície de la membrana i del disc pel mòdul A rotatori. De la mateixa manera que abans, existeix una simetria en la direcció angular. És interessant observar aquí com Fluent prediu els resultats a prop de la part. En aquesta figura i pel cas del disc, només es mostra la superfície corresponent a aquest. Els valors mitjans són semblants però lleugerament més grans en la membrana (fet que era d'esperar segons el model teòric descrit anteriorment).

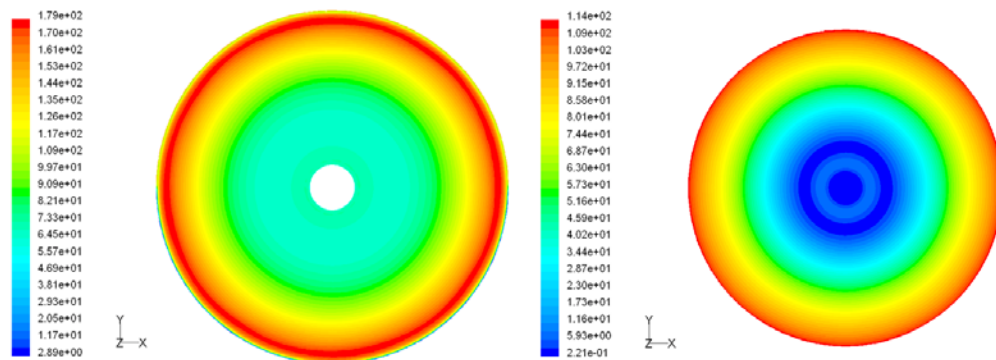


Figura 6.29. Contorns d'esforç (Pa) en la superfície de la membrana i del disc pel mòdul A rotatori.

La figura 6.30 mostra els perfils d'esforç en les mateixes superfícies i considerant la recta $y=0$. En aquest cas i pel disc, es mostra el perfil de tot el diàmetre del mòdul (no només l'àrea corresponent al disc). Així, es pot veure com en l'anella que correspon a l'entrada de fluid i que envolta el disc, l'esforç és nul, i que l'últim punt, a la paret del mòdul, l'esforç pren el valor més gran.

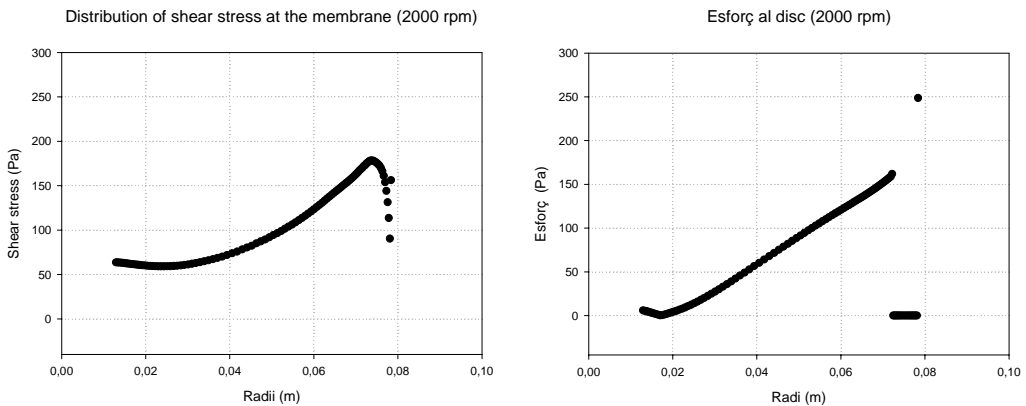


Figura 6.30. Perfil d'esforç en la recta $y=0$ sobre la membrana i el disc pel mòdul A rotatori.

Finalment, la figura 6.31 mostra els contorns de velocitat axial en el pla corresponent al disc. Es pot comprovar el què s'explicava anteriorment: el fluid que circula en direcció a la cavitat anterior a la membrana, ho fa per la part més pròxima a la paret. En canvi, en la part més propera al disc, el fluid circula en sentit contrari (malgrat a una velocitat i un cabal molt més baix).

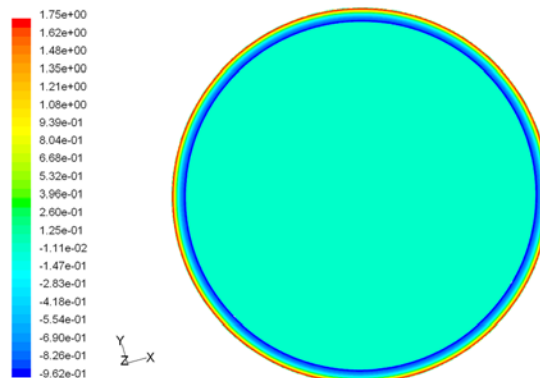


Figura 6.31. Contorns de velocitat axial (m/s) en el pla del disc en el mòdul A rotatori.

b) Resultats en funció de la velocitat de rotació

En aquest apartat es mostra l'estudi de diverses variables en funció de la velocitat de rotació. En concret, les variables estudiades són la pressió i l'esforç en la membrana i en el disc, així com la magnitud de velocitat de sortida de retingut al volum de control.

i.- Esforç

La figura 6.32 mostra els gràfics corresponents a la variació de l'esforç amb la rotació en la membrana, en el disc i pels dos mòduls rotatoris. Es pot veure que totes les tendències segueixen una corba potencial, i que en el cas de la membrana, els valors d'esforços mitjans són superiors als del disc.

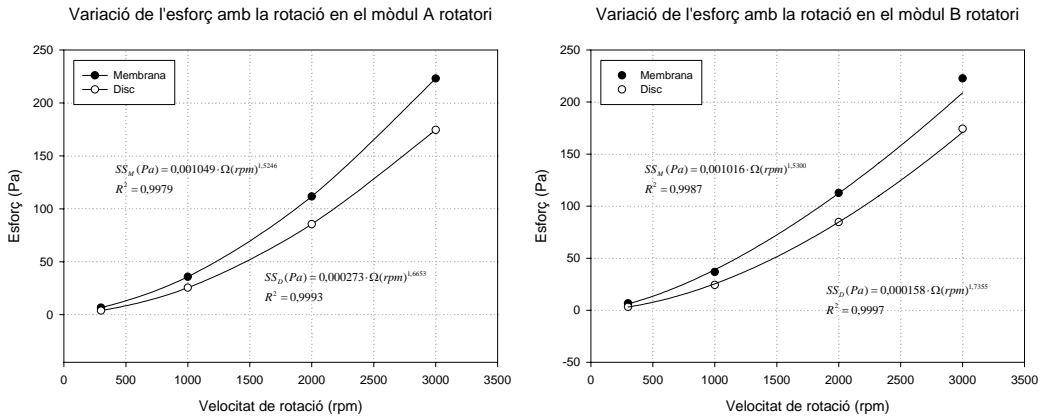


Figura 6.32. Variació de l'esforç amb la velocitat de rotació en el disc i la membrana pel mòdul A i mòdul B rotatoris.

Aquestes expressions obtingudes es poden comparar amb el model teòric descrit anteriorment. A partir de les equacions 6.6, si s'integren per tal d'ajustar-les i es substitueixen els valors constants, s'obtenen les expressions 6.9, equivalents a les mostrades a la figura 6.32.

$$\begin{aligned} \tau_{disk} &= 0,0059 \cdot \omega^{1,8} = 1,02 \cdot 10^{-4} \cdot \Omega^{1,8} \\ \tau_{membrane} &= 0,0028 \cdot \omega^{1,8} = 4,82 \cdot 10^{-5} \cdot \Omega^{1,8} \end{aligned} \quad (6.9)$$

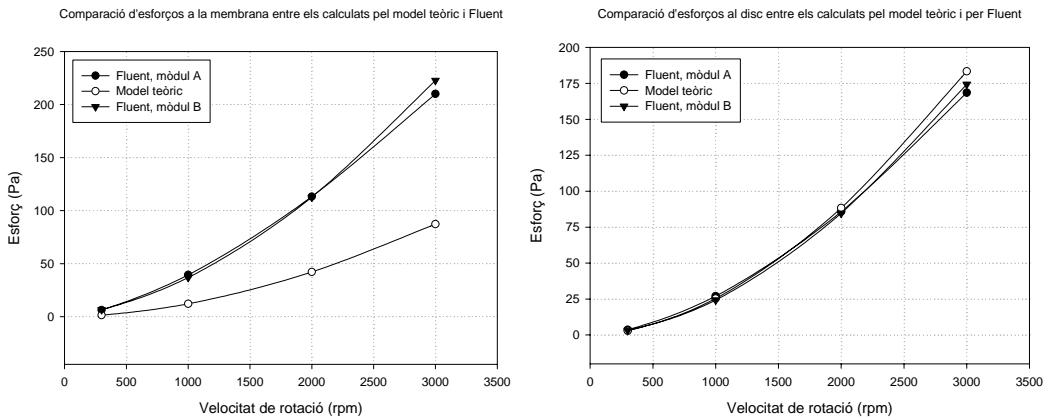


Figura 6.33. Comparació entre els esforços teòrics i predits per Fluent pels mòduls rotatoris en la membrana (a) i el disc (b).

La figura 6.33 mostra la representació de les equacions obtingudes teòricament i de les obtingudes amb Fluent. Es pot comprovar com en el cas del disc, la coincidència de resultats és pràcticament total. En canvi, en la membrana s'observen clares diferències entre el model teòric i els resultats predits per Fluent. Els motius són diversos. En primer lloc, les limitacions del propi model. El model per exemple, no té en compte que el fluid està confinat en una cavitat, i per tant no resol correctament les propietats del flux prop de les parets.

Això es pot veure clarament en la figura 6.35, on l'esforç predit per Fluent té en compte clarament l'efecte de la paret. En segon lloc, les equacions per règim turbulent obtingudes per Bouzerar et al., estan basades en les de règim laminar però tenint en compte només l'esforç en la direcció tangencial i menyspreant el terme corresponent a la direcció radial. Aquesta assumptió té un efecte diferent en el disc que en la membrana. Mentre que en el disc sí que és negligible, en la membrana no ho és tant i l'error que comporta és d'entre el 9% (a 3000 rpm) i el 15% (a 1000 rpm). La figura 6.34 mostra un desglossament del mòdul de l'esforç en les dues components; a mesura que la rotació augmenta, les diferències quan a les aportacions de les dues components varia en el sentit que cada cop la component radial té menys efecte. Malgrat sembla que l'aportació de la component radial és més important, això no és així degut a què les contribucions són geomètriques (mòduls quadrats).

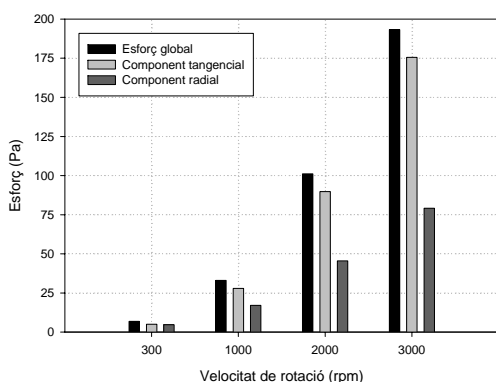


Figura 6.34. Distribució radial de l'esforç teòric i predit per Fluent en la membrana pel mòdul A rotatori⁷.

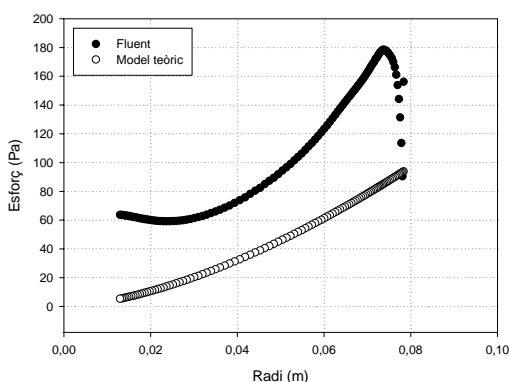


Figura 6.35. Components de l'esforç a la membrana en diverses velocitat de rotació pel mòdul A rotatori.

Tenint en compte els dos tipus de mòduls, no s'observen diferències significatives quan a l'esforç en la membrana. Això és degut a què el flux està dominat per la rotació del disc, per la impulsió de la bomba i per les ubicacions de l'entrada i de la sortida de retingut en relació al radi (no a l'axial) i el què això implica en la direcció en què circula el fluid (igual pels dos mòduls).

A continuació, s'analitzen els perfils d'esforç amb el radi a diverses velocitats de rotació. Els gràfics mostren com a mesura que disminueix la velocitat, la força produïda per l'acceleració centrífuga deixa de ser la dominant. La figura 6.36 ho mostra. Això es veu molt clarament en el disc. En totes les figures i referent a la component global es troba un punt d'inflexió on l'esforç és nul, degut a què la velocitat del fluid sobre la superfície és nul·la: es tracta d'un punt d'estancament. Des d'aquest punt fins a radi màxim, la força exercida al fluid degut a la velocitat de rotació és la que domina, i com més gran és el radi, amb més importància. Però en el sentit invers, aquesta força deixa de ser la dominant i ho passa a ser la causada per la impulsió de la bomba.

⁷ Fluent no permet calcular la component radial i tangencial, tanmateix i considerant la recta $y=0$, s'assumeix que la component 'x' correspon a la radial i la componen 'y' a la tangencial.

Aquest punt d'inflexió es desplaça al centre del mòdul (a radis més petits) a mesura que la velocitat de rotació augmenta, ja que cada vegada la força causada per aquesta és més important. Tanmateix, no és a partir de 2000 rpm que la força causada per la rotació no és suficientment gran per dominar el flux a qualsevol valor de radi.

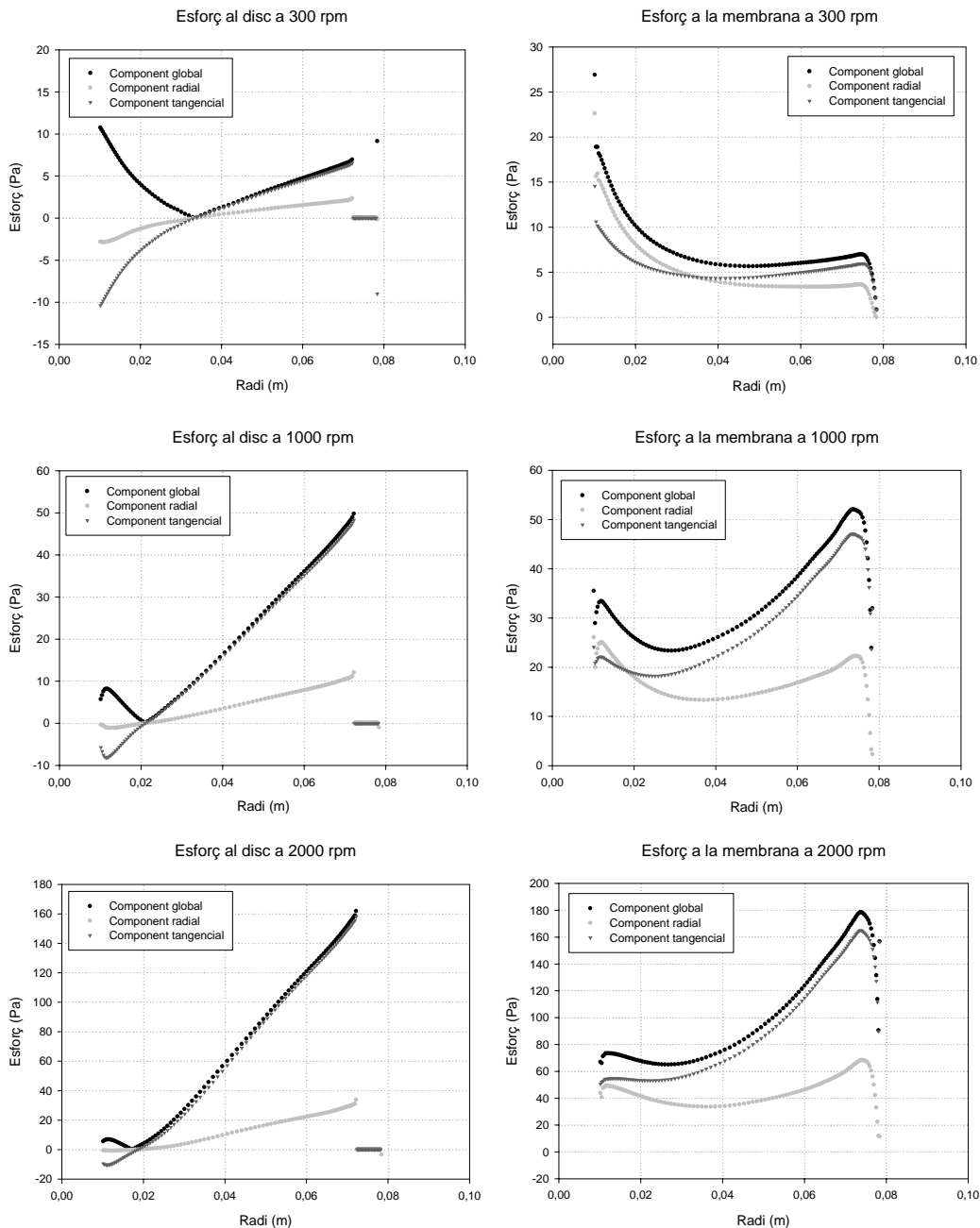


Figura 6.36. Perfils d'esforç amb el radi, en el disc i en la membrana i a diverses velocitat de rotació en el mòdul A rotatori.

ii.- Pressió

La figura 6.37 mostra la variació de la pressió a la membrana i al disc pels mòduls rotatoris A i B. En aquest cas, s'ha omès la representació del punt corresponent a 300 rpm, ja que degut a què és molt baixa i segons l'explicat anteriorment, altera significativament les correlacions. Així, per continuar tenint un mínim de punts per poder correlacionar les dades s'ha afegit un nou punt a 10000 rpm. Els resultats mostren que en la membrana, la pressió també és lleugerament superior que en el disc pels dos mòduls i pel mòdul B, els resultats tant en la membrana com en el disc són lleugerament superiors. D'altre banda, les tendències mostren un exponent diferent a 2, segons el model teòric, cosa que indica discrepàncies al respecte.

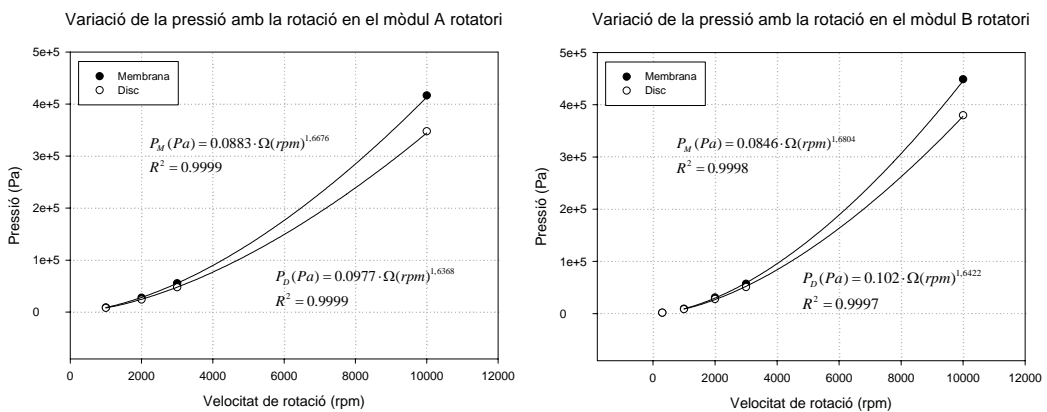


Figura 6.37. Variació de la pressió amb la velocitat de rotació en la membrana i disc pels mòduls A i B rotatoris.

La figura 6.38 mostra els mateixos resultats però en escala logarítmica, i també s'han afegit els resultats calculats amb el model teòric obtinguts amb l'equació 6.8. En aquesta darrera equació s'ha considerat el paràmetre k (valor entre 0 i 1) que té en compte que el fluid no gira a la mateixa velocitat que el disc, sinó que ho fa més lentament. Experimentalment [P5], es va determinar que k valia 0,42 pel disc pla (a cada tipus de disc li correspon un valor diferent). Així doncs, s'han representat dues corbes teòriques considerant k=1 (màxim i corresponent a la velocitat del disc) i k=0,42.

Els resultats mostren la poca diferència entre els resultats obtinguts en el disc i en la membrana (entre el 5 i 20%). D'altre banda, també mostren com els valors predits per Fluent es troben en una posició intermèdia entre els teòrics, amb una lleugera tendència d'apropar-se als corresponents a k=0,42 a mesura que augmenta la velocitat de rotació, fet que torna a indicar que el model teòric és més vàlid a altes velocitats.

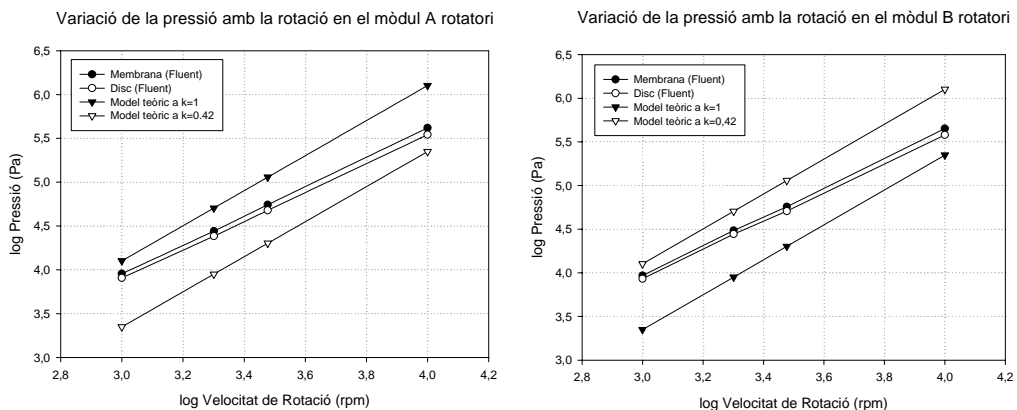


Figura 6.38. Variació del logaritme de pressió amb el logaritme de velocitat de rotació segons el model teòric i els resultats de Fluent en la membrana i en el disc pels mòduls A i B rotatoris.

A continuació es presenta la figura 6.39 que mostra la distribució de la pressió a la membrana amb el radi a diverses velocitats de rotació. En els gràfics també es presenten els punts corresponents al model teòric pels dos valors del factor k (1 i 0,42).

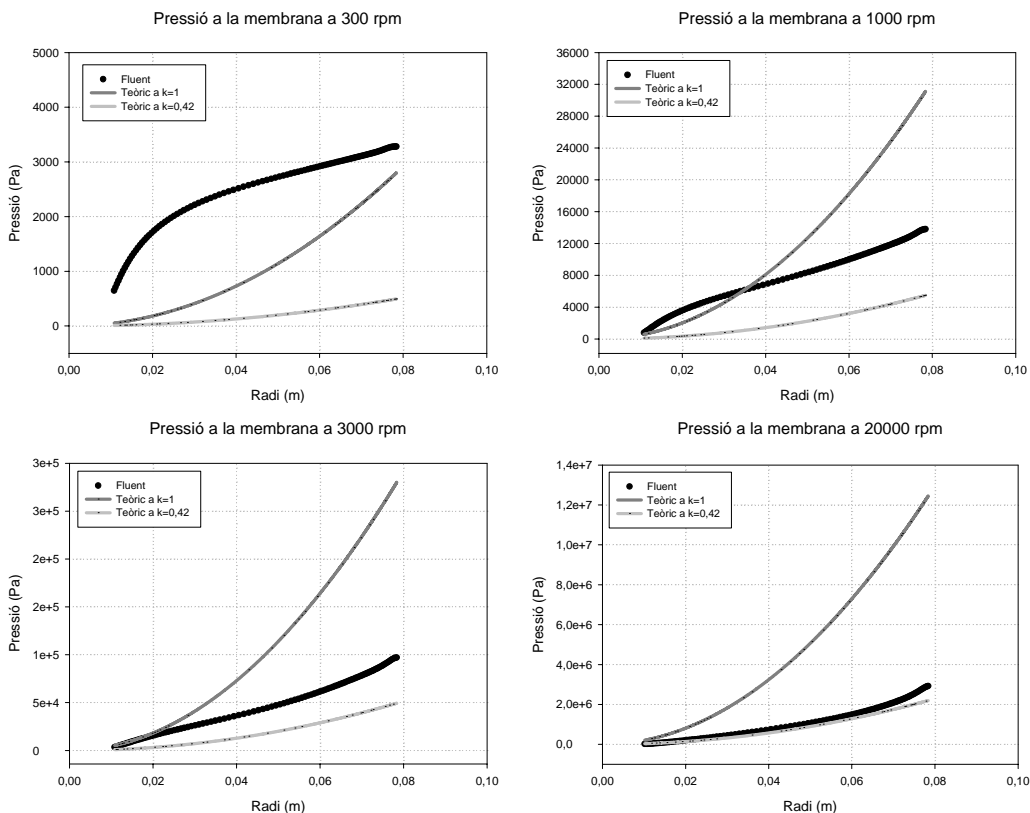


Figura 6.39. Distribució de la pressió amb el radi a diverses velocitats de rotació a la membrana i pel mòdul A rotacional.

Es pot comprovar com el cas corresponent a 300 rpm és especialment divergent amb els altres casos, i per les mateixes raons que en l'esforç. A mesura que la velocitat de rotació augmenta, els resultats predictius de Fluent s'acosten cada cop més als del model teòric corresponents a $k=0,42$. No només en el valor, sinó en la forma. Això, un cop més, indica que el model teòric és més vàlid a altes velocitats de rotació.

iii.- Velocitats

La figura 6.40 mostra la influència de la velocitat de rotació amb les velocitats de sortida dels mòduls A i B rotatoris. La velocitat d'entrada forma part de les condicions de contorn, i per tant resulta òbvia la seva correlació.

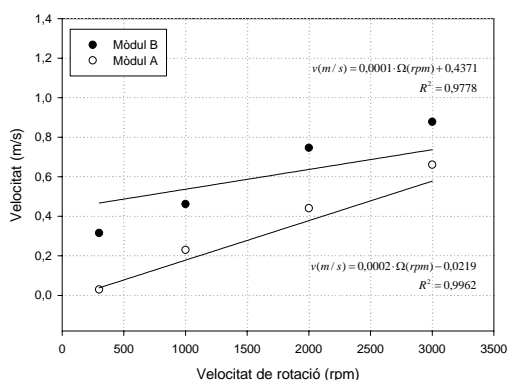


Figura 6.40. Correlació entre la velocitat de sortida de retingut i la velocitat de rotació en els mòduls A i B rotatoris.

6.1.6.- Conclusions

En aquesta secció s'han mostrat i comentat els diversos mòduls usats en l'experimental d'aquest treball, i s'han caracteritzat mitjançant CFD. Els mòduls estudiats usen tots membranes planes i corresponen a un circular (amb l'àrea més petita), un amb canals en serpenti i un que incloïa discs rotatoris davant de la membrana. El mòdul designat com a serpenti, malgrat tenir un perímetre comparable al mòdul circular, té una àrea efectiva de membrana molt més gran degut als canals en serpenti.

Un dels paràmetres més importants a l'hora de dissenyar el mòdul fa referència al tipus de flux que circula damunt la membrana. Aquest, afecta directament al rendiment de la membrana ja que determina el grau d'afectació de fenòmens com l'embrutiment o la polarització damunt la membrana, que impliquen la reducció de flux. Les característiques del flux que tenen efectes sobre aquests fenòmens són l'esforç, la turbulència o l'estacionarietat del flux, i per tant, són els que s'han estudiat amb més detall mitjançant CFD.

Dels mòduls estudiats, el que ofereix un millor rendiment tenint en compte els citats punts és el rotatori. Aquest mòdul és el que implica un esforç més gran damunt la membrana, el que genera més turbulència i per tant, també menys estacionarietat. En contrapartida, és el que consumeix més energia, ja que és necessari l'ús d'un motor. D'altra banda, pot implicar altres problemes com de temperatura, etc. Després d'estudiar la variació dels resultats amb la velocitat de rotació, una velocitat òptima correspon a 2000 rpm, ja que és a partir d'aquesta velocitat que el flux és completament turbulent i la força causada per la rotació del disc és la dominant arreu. I a més velocitat més despesa energètica. D'altra banda, i després de comparar els resultats predits per Fluent amb els models teòrics existents, s'ha comprovat com en la zona propera al disc el nivell de coincidència és molt alt, i com en la zona propera a la membrana, existeixen diverses discrepàncies fruit de les limitacions del model. Aquestes limitacions són més evidents a baixes velocitat de rotació, on aquesta no domina el flux dins el mòdul. Tenint en compte el mòdul actual i el mòdul antic (on el retingut sortia pel centre del disc), no s'han observat canvis significatius, degut a què ambdues sortides s'ubiquen en el centre del mòdul, i la ubicació d'aquesta sortida en relació al radi és la variable clau.

Referent al mòdul serpenti, s'ha comprovat com aquest pot oferir un bon rendiment a les membranes, ja que provoca un esforç també important en ella i el flux és també no estacionari.

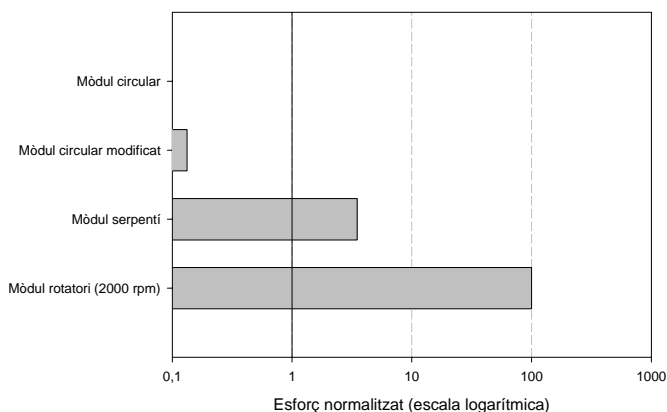


Figura 6.41. Comparativa dels esforços sobre la membrana en els diversos mòduls.

Finalment, el mòdul circular tal i com està dissenyat, és el que proporciona el flux menys convenient per la membrana, facilitant l'embrutiment d'aquesta degut a un baix esforç i sobretot, a l'estancament del fluid en gairebé tota la cavitat. Tanmateix, és possible realitzar unes modificacions al mòdul que permetrien millorar significativament aquests efectes negatius, tot i augmentant l'esforç, eliminant l'estancament i proporcionant un flux no estacionari.

6.2.- Rendiment de la membranes

Aquesta secció mostra els resultats obtinguts en la caracterització del rendiment de les membranes. Concretament s'ha avaluat la permeabilitat, el flux del fluid de treball i selectivitat i tall. El fluid de treball per aquesta caracterització ha consistit en una mescla de dextrans comercials i l'anàlisi químic s'ha dut a terme mitjançant cromatografia de permeació de gel (GPC).

6.2.1.- Consideracions teòriques

Les propietats que s'han avaluat són els fluxos, selectivitat i tall de la membrana. Aquests conceptes han estat definits en la secció 2.3 d'aquest treball. Tanmateix, s'introdueixen en aquest apartat dues expressions teòriques que permeten complementar i comparar els resultats experimentals obtinguts: són la correlació d'Aimar et al. i l'equació de Ferry-Faxen.

La correlació d'Aimar et al. (equació 6.10) permet relacionar el radi de solut (r_s) amb el pes molecular del mateix (M_w). Cal esmentar que aquesta relació no és trivial, ja que s'han de tenir en compte altres paràmetres com el radi hidrodinàmic, etc. Existeixen diverses correlacions d'aquest tipus i algunes presenten diferències importants.

$$r_s = 0.33 \cdot M_w^{0.46} \quad (6.10)$$

Per altre banda, l'equació de Ferry-Faxen [P12] relaciona teòricament el radi de porus (r_p) de la membrana amb el radi del solut (r_s). Aquesta equació (6.11) ha estat obtinguda mitjançant consideracions estadístiques.

$$1 - R = \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \cdot \left[1 - 0.104 \cdot \frac{r_s}{r_p} - 5.21 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^2 + 4.19 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^3 + 4.18 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^4 - 3.04 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^5\right] \quad (6.11)$$

R correspon a la retenció (equació 2.10 sense percentatge). La seva resolució analítica es pot aconseguir mitjançant un canvi de variables. Definint un paràmetre $\gamma(R)$ corresponent al quocient entre el radi de solut i el radi de porus, tal que per cada valor d'aquest, hi ha una solució per la retenció (figura 6.42a). També es poden obtenir resultats molt semblants mitjançant resolució numèrica tot i fixant el valor de la retenció i realitzant un procés iteratiu. Això també va ser realitzat usant una subrutina de minimització amb el paquet matemàtic Matlab® (figura 6.42b). Els residus es van fixar a menys de 10^{-7} .

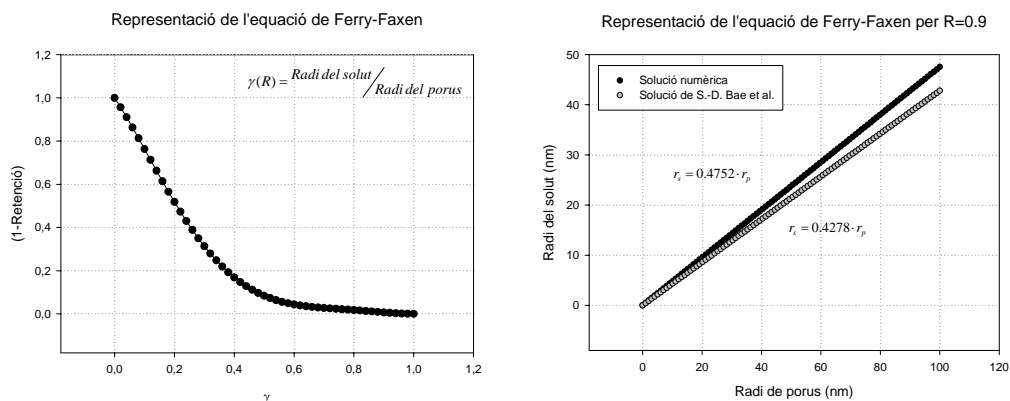


Figura 6.42. Solució de l'equació de Ferry-Faxen: (a) analítica (b) numèrica i bibliogràfica per a $R=0,9$.

En la bibliografia es poden trobar algunes altres solucions d'aquesta equació, com per exemple la de Bae et al. [P29], en el qual utilitzen l'aproximació de $r_s \cong r_p$. Concretament van solucionar l'equació per a $R=0,9$ arribant a una solució similar, amb una diferència del 10%.

Si l'expressió d'Aimar et al. es substitueix a l'equació linealitzada de Ferry-Faxen que s'ha obtingut per a $R=0,9$, que correspon al tall de la membrana (figura 6.42.b), s'obté l'expressió 6.12.

$$MWCO = 2.2 \cdot r_p^{2.1739} \quad (6.12)$$

Aquesta expressió relaciona directament el tall de la membrana amb el radi de porus de la mateixa (des d'un punt de vista teòric).

6.2.2.- Experimental

En aquest apartat es comenten les condicions experimentals de la caracterització del rendiment de les membranes. Concretament, quines han estat les membranes testades, el fluid de treball, la descripció del sistema experimental i el mètode d'anàlisi.

Les membranes que s'han testat són part de les corresponents a les caracteritzades per microscòpia. En aquest cas, el nombre de variables considerades és menor i corresponen als casos òptims. D'aquesta manera, s'ha considerat com a principal variable la composició del bany de coagulació. La quantitat de polímer i el tipus de solvent s'han fixat a 20% i DMF respectivament. El primer valor és justificat donat que l'interès del treball recau en processos d'ultrafiltració, el segon, a què es va concloure que l'efecte de solvent no variava molt significativament la morfologia de la membrana. A més a més, cal afegir que els experiments (que requerien molt temps) s'havien d'acotar a l'espai temporal d'aquest treball.

Per a cada bany de coagulació, es va testar la membrana polimèrica i la composta. Prèviament, es va seleccionar una mida de partícula de carbó i una càrrega en funció d'experiments fets amb membranes obtingudes amb 100% d'aigua en el bany de coagulació, i que s'exposa en l'apartat de resultats.

D'aquesta manera, la figura 6.43 mostra les membranes, de les quals es va caracteritzar el seu rendiment.

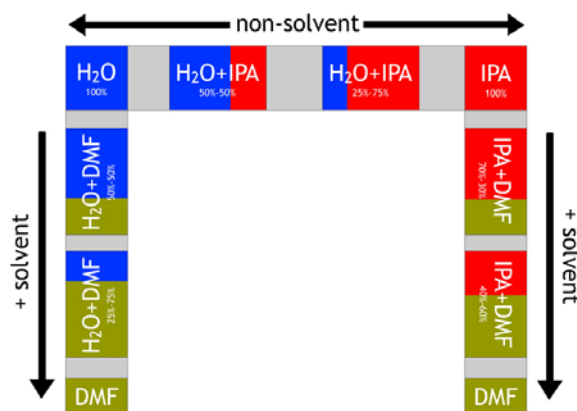


Figura 6.43. Disseny d'experiments per a la caracterització del rendiment de les membranes.

Adicionalment, també es va caracteritzar el rendiment de certes membranes comercials per tal de realitzar una comparativa. Les membranes provades van ser una de PES i dues de PSf, les propietats de les quals figuren en la taula 4.1.

El fluid de treball usat en la majoria dels casos va ser una mescla de dextrans comercials provinents de *Leuconostoc ssp.* (Fluka), de diferent pes molecular, concretament de 17, 40, 70, 100, 200 i 500 kDa (en algun cas puntual que no va ser exactament aquesta s'indica corresponentment). La concentració de cada un dels dextrans va ser de 1 g/l. Els dextrans són polisacàrids formats per cadenes de glucosa: $(C_6H_{10}O_5)_n$. La seva estructura molecular es mostra en la figura 6.44.

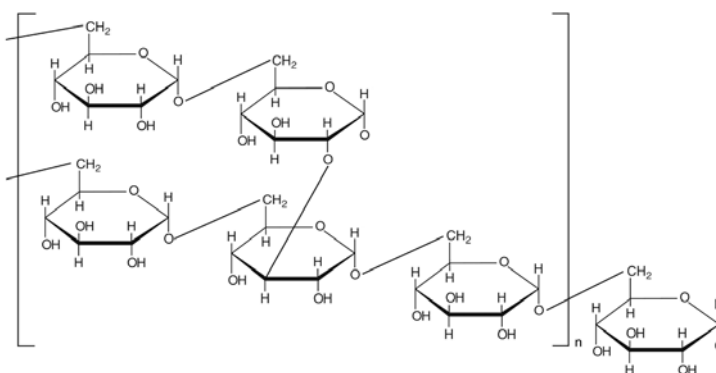


Figura 6.44. Estructura química dels dextrans.

L'elecció d'aquestes substàncies recau en l'àmbit d'investigació del grup de recerca, el qual també produeix oligosacàrids i polisacàrids a partir de residus vegetals com la closca d'avellana, ametlla, etc. Està previst utilitzar les membranes amb aquestes substàncies, i per tant, es caracteritzen en aquest treball amb dextrans comercials, els quals són molt similars a les citades substàncies. Tanmateix, en algun experiment ja s'han utilitzat.

El mètode d'anàlisi dels anteriors components correspon a la cromatografia de permeació de gel (GPC). L'equip va ser adquirit a Agilent (figura 6.45). Concretament, es va utilitzar una pre-columna PWXL SS de 12 micròmetres (adquirida a Teknokroma) i una columna G3000PwXL, SS, 6 micròmetres (adquirida també a Teknokroma), operant a una temperatura de 25°C. La detecció es va realitzar mitjançant índex de refracció a 30°C, amb una solució de fase mòbil de nitrat de potassi (adquirit a PANREAC), amb una concentració de 0,05M. Complementàriament es va desenvolupar un segon programa informàtic que es comenta en la secció següent (6.2.2.1).



Figura 6.45. Cromatògraf de líquid amb columna de permeació de gel.

El sistema experimental va ser dissenyat i muntat per l'autor d'aquest treball i incloïa el mòdul pla circular i el mòdul serpenti, estudiats en la secció 6.1. La figura 6.46 mostra una imatge del mateix. Com a parts destacables, el sistema inclou una bomba de pistó, un amortidor de polsos i un regulador de pressió (*back-pressure*) per tal de mantenir-la constant al llarg de tot l'experiment. La capacitat màxima d'impulsió de la bomba era de 500 ml/min a una pressió màxima de treball de 10 bars. Els resultats que es detallen en aquesta secció van ser obtinguts amb el cabal màxim de la bomba i a una pressió de 9 bars.

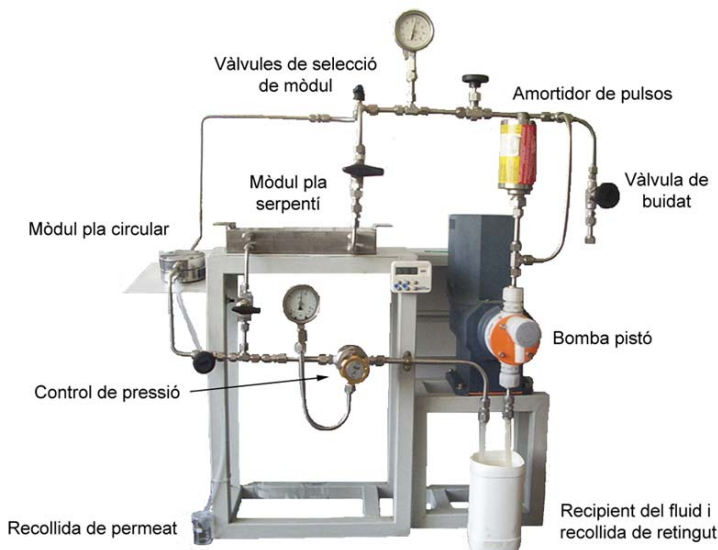


Figura 6.46. Equip experimental per l'ús de les membranes.

Desafortunadament, el sistema no incloïa cap mesurador de flux, cosa que es realitzava manualment per sistemes gravimètrics. Val a dir, que pel tipus d'experiments que es realitzava on el volum de permeat era de l'ordre de mil·lilitres en temps d'entre 4 i 6 hores, el sistema era suficientment adequat.

En general i si no s'indica el contrari, tots els experiments es van realitzar amb el mòdul pla circular. Cal dir, que moltes de les membranes obtingudes en el laboratori es van testar també amb el mòdul rotatori, però desafortunadament i degut a una sèrie de problemes experimentals, els resultats obtinguts no van ser satisfactoris i conseqüentment no estan inclosos en aquest document.

6.2.2.1.- Programa informàtic GIPEC

Tal i com s'ha indicant anteriorment, les anàlisis de les diverses mostres es va realitzar mitjançant cromatografia de permeació de gel (GPC). L'equip està format pel propi equip físic i un programa informàtic que el controla. Alhora, aquest programa informàtic conté una part per analitzar el resultat. Tanmateix, es va fer palès la necessitat d'un complement per aquest anàlisi, ja que com sol passar amb molts programes informàtics d'aquest tipus, obtenir les dades precises que són interessants pel tipus d'anàlisi i el seu posterior tractament no és directament possible [T6].

En aquest sentit, es va considerar oportú desenvolupar una eina complementària al programa informàtic de l'equip per tal de recopilar les dades numèriques i fer l'anàlisi convenient. En aquest apartat es comenta aquest programa informàtic desenvolupat, anomenat GIPEC.

L'abast del programa informàtic generat contempla la lectura de dades provinents de l'equip de GPC i la seva posterior anàlisi per processos amb membranes. En aquest sentit, el programa contempla típicament la lectura d'un fitxer corresponent a la mostra inicial i a la de permeat, i una posterior anàlisi comparativa d'ambdues mostres que permet obtenir resultats directes de propietats de la membranes, com el seu tall (MWCO), permeabilitat màxima, etc. Adicionalment, el programa inclou un annex (*toolbox*) per casos de membranes reactives, on es poden avaluar percentatges de reacció. El programa es va desenvolupar amb Fortran90, disposa d'una interfície 100% per a Windows® la qual guia i facilita l'ús i genera directament gràfics (a part d'arxius de text). A continuació es detalla l'operativa del programa.

L'equip de GPC, mitjançant l'índex de refracció, genera una taula de valors corresponents a senyal de la mostra front el temps d'elució. Cal recordar, que quan s'introdueix una mostra a la columna, els compostos més grans són els que fan el recorregut amb menys temps i a l'inrevés (degut a la tortuositat de l'empaquetament de la columna). Per tant, es pot obtenir de l'equip i per cada mostra, una taula de valors amb els resultats esmentats (fitxers en format ascii).

A partir d'aquí, es pot fer servir el programa GIPEC. La primera cosa que realitza és la lectura de les dades. Típicament, el programa demana dos fitxers: el corresponent a la mostra inicial i el corresponent al permeat. El programa és capaç de llegir els fitxers que genera la GPC directament.

A continuació, s'ajusta l'escala de temps d'elució de tots els fitxers (que normalment no coincideixen) de manera que es genera una matriu on només hi ha una columna de temps i les altres corresponen als senyals de les diverses mostres. A continuació, es genera una nova corba corresponent a la resta entre la mostra inicial i el permeat i també una corba de retenció, a partir de l'equació 2.10. Amb totes aquestes dades, es genera un arxíu de resultats en format text d'aquesta matriu, i també es generen gràfics amb la superposició de totes les mostres.

Posteriorment, el programa sol·licita a l'usuari que indiqui la naturalesa de les mostres: si es tracta d'un component sol, o de diversos. En cas que es tracti de diversos, es demana el nombre i la mida de cadascun. A partir d'aquesta informació, el programa calcula la retenció de cada un dels components (si s'escau). L'usuari pot introduir si en els càlculs s'han de considerar punts concrets o intervals d'una determinada mida. Els resultats mostren la permeabilitat de cada un dels components (si s'escau), i diversos ajusts d'aquests punts (diverses tipologies de corbes), amb les quals s'estima el tall de la membrana (MWCO).

El programa conté un annex per a membranes reactives. Amb aquest, es poden introduir un número il·limitat de fitxers (especialment adequat en els estudis de reacció amb el temps) i es poden avaluar altres pics (corresponents a productes de reacció i determinar-ne les diferències amb el temps).

En l'annex 2 es presenten diverses captures de pantalla del programa que mostren la interfície del programa així com un exemple d'ús.

6.2.3.- Resultats i discussió

En aquest cas, els resultats de les membranes polimèriques i compostes es comenten paral·lelament. Per tant, en primer lloc es comenten els resultats que es van obtenir en l'experimental destinat a seleccionar una mida de partícula de carbó i una quantitat determinada.

6.2.3.1.- Caracterització del rendiment de les membranes en funció de la mida i càrrega de carbó activat

L'experimental d'aquesta part es va realitzar en col·laboració amb la Dra. Ballinas, membre del grup de recerca durant aquell temps en qualitat d'investigadora post-doctoral [P4].

Les membranes provades van ser obtingudes totes elles amb 20% de PSf, DMF com a solvent i aigua en el bany de coagulació. Es van realitzar diverses proves considerant tres càrregues distintes de carbó activat: 0,5, 1,5 i 4,1 (càrrega màxima) i tres mides de partícula: 8, 28 i 45 μm . El fluid de treball en aquest cas, va consistir en la mescla de dos dextrans (de 6 i 40kDa) amb una concentració de 1 g/l cada un. En aquest cas, també es va considerar la pressió com a variable (es van fer experiments a 6, 8 i 10 bars).

La figura 6.47 mostra els resultats dels experiments realitzats. Concretament els resultats de permeabilitat, flux de dextrans i selectivitat d'un component front a l'altre per a cada tipus de membrana.

Quan als fluxos, els resultats mostren que els valors més alts corresponen en primer lloc a les membranes que contenen carbó amb mida de partícula més gran. En segon lloc, no existeix una clara influència quan a la càrrega de carbó. Hi ha una certa tendència en el sentit que el flux augmenta amb la disminució de la càrrega, fet d'esperar degut a la reducció de macroporus (a partir dels resultats de morfologia). D'altre banda, s'observa clarament que tots els fluxos en general, augmenten quan també ho fa la pressió.

Quan a la selectivitat, els valors més elevats corresponen a baixes càrregues de carbó i no hi ha una tendència clara referent a la mida carbó.

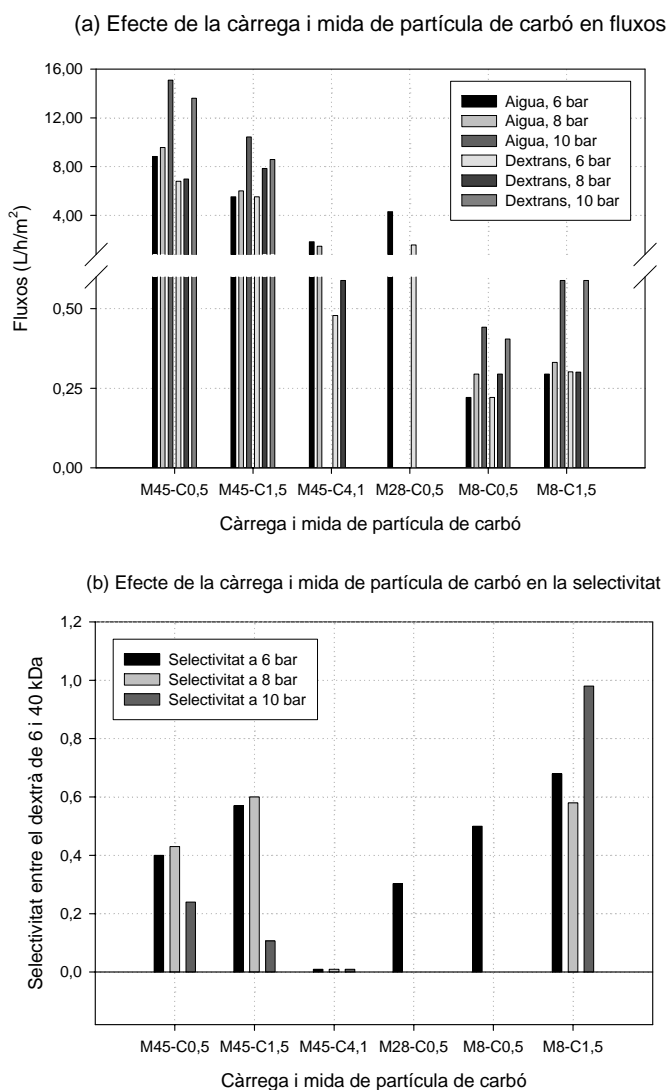


Figura 6.47. Resultats experimentals de la caracterització del rendiment de membranes en funció de la càrrega i mida de partícula de carbó activat.

Per tant, la configuració òptima quan a carbó, queda establerta per una baixa càrrega de carbó amb mida de partícula alta. Així doncs, en els experiments que es van realitzar en els posteriors estudis es van utilitzar aquestes proporcions de mida i càrrega de carbó activat.

6.2.3.2.- Caracterització del rendiment de les membranes polimèriques i compostes

Les membranes testades corresponen a les indicades a la figura 6.43. Addicionalment es van testar dues membranes comercials de polisulfona i una altre comercial de PES. Aquesta darrera es va testar tant en el mòdul pla circular com en el rotatori. Finalment, també es va testar una membrana obtinguda amb 15% de polímer.

a) Resultats de permeabilitat

La figura 6.48 mostra els resultats de permeabilitat per a les membranes testades en el mòdul pla circular. En tots els casos, com és d'esperar, els valors de permeabilitat d'aigua són més grans que els de dextrans, degut a què aquests últims causen embrutiment i polarització a la membrana, fet que implica la reducció de flux.

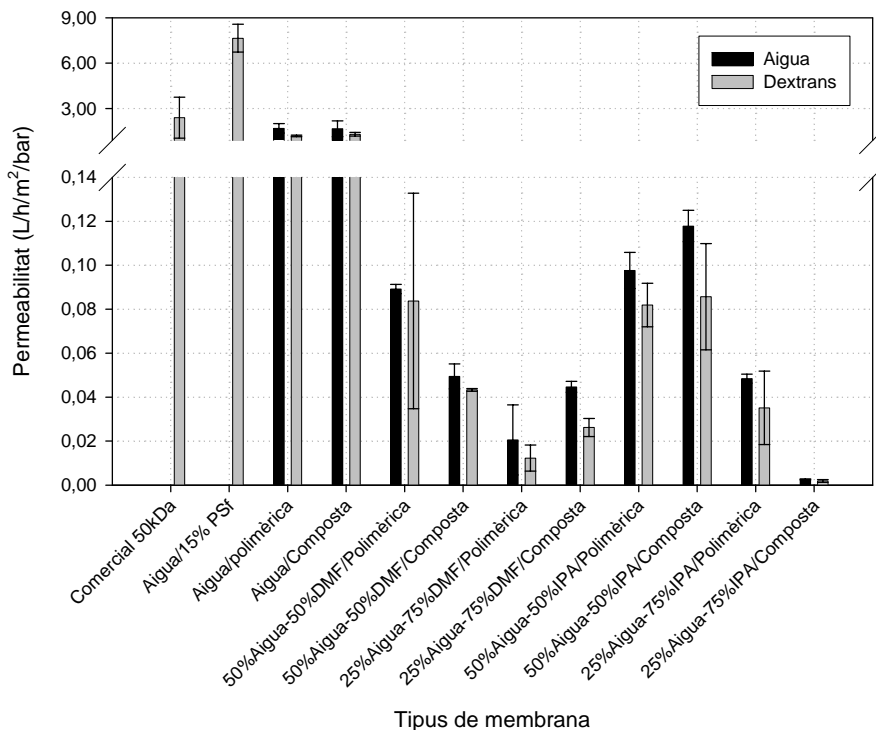


Figura 6.48. Resultats de la caracterització de permeabilitats (d'aigua i dextrans) per a membranes polimèriques i compostes.

Considerant les membranes sintetitzades, els resultats es poden dividir en tres grups corresponents valors alts, mitjans i baixos. Els valors més alts corresponen a les membranes obtingudes amb 100% d'aigua al bany de coagulació. Els valors entremitjos corresponen a les membranes obtingudes amb mescla d'aigua i solvent al bany de coagulació i mescla d'aigua i IPA amb una concentració d'aquest darrer inferior al 50%. Els casos en què la concentració és més elevada, pertanyen al darrer grup on els valors són més baixos. Finalment, cal comentar que en les membranes que contenen una capa densa superior, no va haver-hi flux, és a dir, es tracta de membranes aptes només per processos de nanofiltraació.

Les estructures de macroporus tenen una gran influència en aquest resultat. Les membranes que en contenen més i de mida més gran, són les que ofereixen el flux més alt. A mesura que en les diverses membranes els macroporus disminueixen (en mida i número) també ho fa el seu flux. En aquest sentit, les membranes amb menys flux corresponen a les obtingudes amb més concentració de DMF i IPA en el bany de coagulació.

Tanmateix, l'estructura porosa també afecta als fluxos, especialment a la zona més selectiva. Les membranes obtingudes amb 100% d'aigua al bany de coagulació, que corresponen a les més permeables, són les que tenen una densitat de porus més gran.

La presència de carbó activat no afecta significativament el rendiment de les membranes quan a flux. Hi ha una certa tendència a la disminució malgrat és suau. Tal i com mostraven els resultats de morfologia, quan s'addicionen grans quantitats de carbó, l'estructura porosa de la membrana no canvia però sí que els macroporus s'eliminaven. En aquest cas, això succeeix en menor mesura (perquè la càrrega és baixa) i per això, l'efecte també és molt baix.

Els resultats corresponents a les membranes comercials i a la membrana obtinguda amb 15% de PSf, presenten uns valors més alts. Tanmateix i en contrapartida, els resultats de tall indicaran que aquest augmentarà també molt significativament.

Quan a la reducció de flux degut a l'embrutiment de la membrana, no es va realitzar un estudi rigorós al respecte, però sí que es va avaluar en certs casos. Això es va dur a terme amb la membrana comercial de PES (on el cabal va ser suficientment alt) i els tres mòduls disponibles: el rotatori, el pla circular i el pla serpenti. En el rotatori, es va fer un estudi de la variabilitat dels fluxos en funció de la pressió de transmembrana. La figura 6.49 mostra aquests resultats.

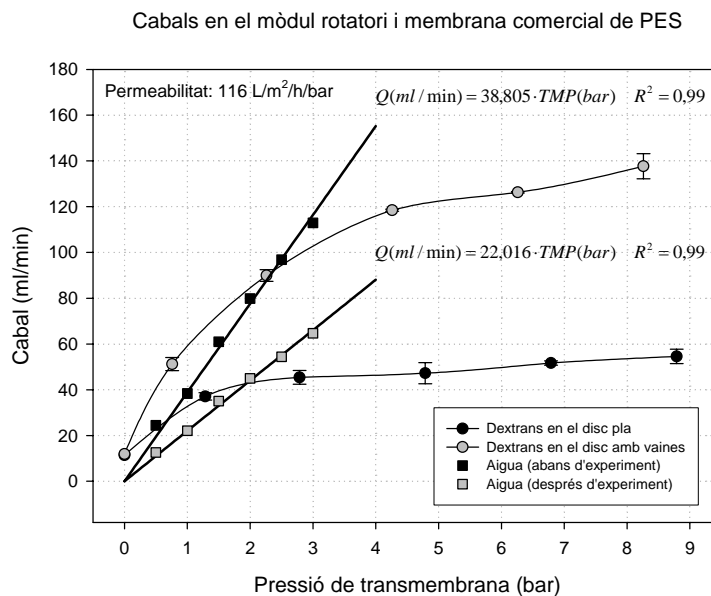


Figura 6.49. Estudi de la variabilitat dels cabals en funció de la TMP en el mòdul rotatori i en la membrana comercial de PES.

La taula 6.2 mostra en xifres relatives (referents a la permeabilitat) la reducció del flux degut a l'embrutiment de la membrana pels tres mòduls. Es pot comprovar com els resultats experimentals coincideixen amb els obtinguts en les simulacions, en el sentit que a mesura que l'esforç sobre la membrana disminueix, l'embrutiment és major i per tant, el flux decreix.

Taula 6.2. Resultats de l'avaluació de l'embrutiment en el mòdul circular, serpenti i rotatori a 9 bar

	Mòdul rotatori/disc pla	Mòdul rotatori/disc amb aletes	Mòdul circular	Mòdul serpenti
Permeabilitat	1	1	1	1
Flux de dextrans ⁸	0,16	0,40	0,02	0,10
Flux d'aigua posterior ⁸	No disponible	0,57	0,15	0,30

b) Resultats de selectivitat i tall de les membranes

En general i pel que fa a les propietats de separació de la membrana, es subministra com a valor de referència el tall (MWCO) de la membrana (com a referència, qualsevol proveïdor de membranes). Tanmateix i com els resultats mostraran, aquest valor no es pot considerar una propietat intrínseca de la membrana ja que depèn de molts paràmetres. Conseqüentment, els resultats que es detallen aquí mostren la permeabilitat de la membrana per a cada tipus de dextrà (on varia el seu pes molecular). A partir d'aquests es pot calcular el valor de tall de la membrana i es pot determinar la selectivitat dels diversos components (aquests termes estan definits en el capítol 2 d'aquest treball).

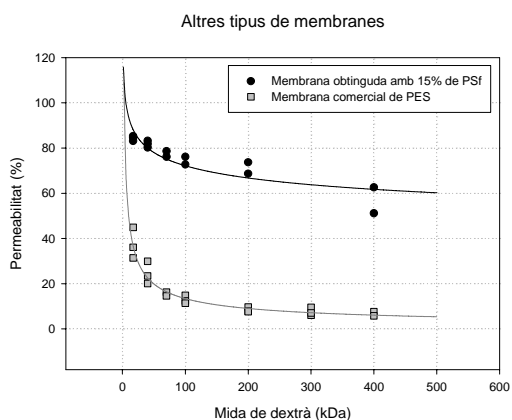


Figura 6.50. Resultats de la capacitat de separació de la membrana comercial de PES i de l'obtinguda amb 15% de PSf i aigua al bany de coagulació.

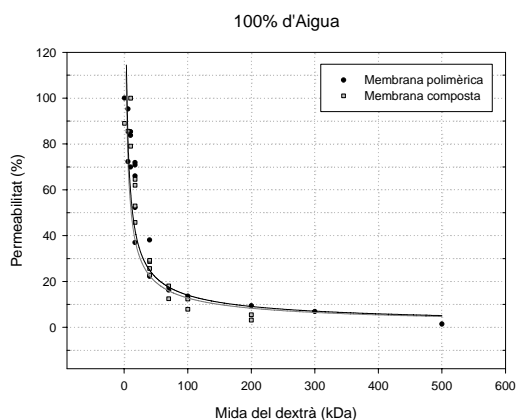


Figura 6.51. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb aigua al bany de coagulació.

De manera equivalent als resultats de flux, es poden classificar els talls de les membranes en tres grups. Les membranes obtingudes amb 100% d'aigua al bany de coagulació tenen un tall proper a 150kDa. Les membranes obtingudes amb mesclades d'aigua i IPA amb més d'un 50% del darrer en el bany de coagulació tenen talls superiors als 600 kDa. En aquestes membranes el tall és més elevat que en el de les primeres d'acord amb els resultats morfològics, ja que indicaven que en aquestes darreres membranes ja no es forma la capa nanoporosa superior més selectiva.

⁸ Tant per u respecte el flux d'aigua.

Finalment, les membranes obtingudes amb mesclades d'aigua i DMF i d'aigua i IPA (amb concentració inferior al 50% del darrer component) són les que ofereixen un tall més baix. En totes aquestes membranes la morfologia és similar: la mida de porus i el número de macroporus és baix en tots els casos.

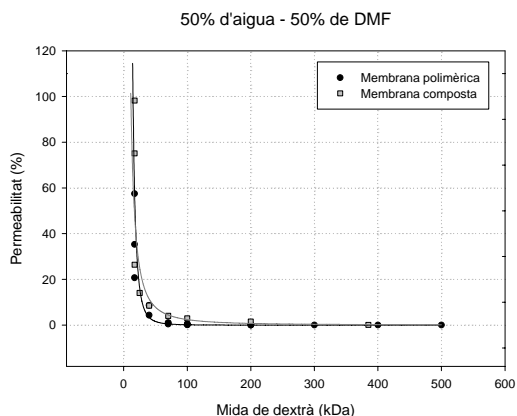


Figura 6.52. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 50% d'aigua i 50% de DMF al bany de coagulació.

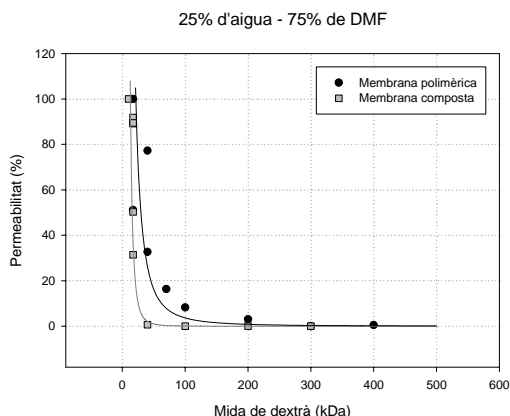


Figura 6.53. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 25% d'aigua i 75% de DMF al bany de coagulació.

El grup de membranes que tenen un tall més baix són les que també tenen un pendent més gran. Això implica que aquestes membranes no sols ofereixen aquest tall més baix sinó que la seva selectivitat en components de mida de l'ordre del tall és també molt alta.

Quan als efectes del carbó activat i en el mateix sentit que les altres caracteritzacions, els resultats mostren que aquest no és significatiu. En tots els casos existeix una diferència mínima i no sempre és en el mateix sentit. Especialment els resultats d'AFM, els quals són els que caracteritzen amb més detall la capa porosa més selectiva, ja feien preveure que el carbó activat no tindria efecte sobre el tall.

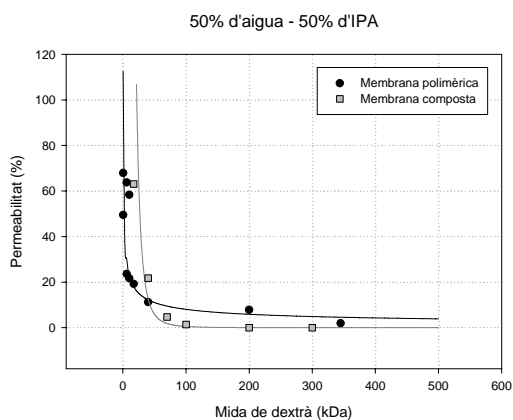


Figura 6.54. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 50% d'aigua i 50% d'IPA al bany de coagulació.

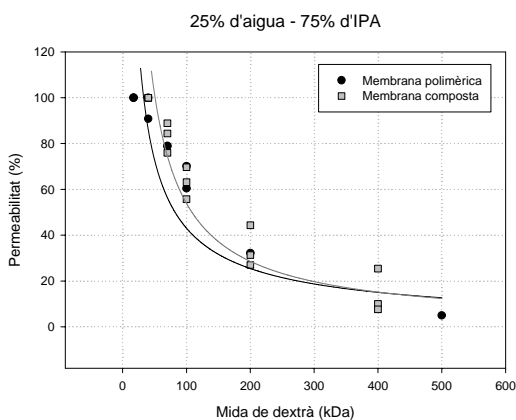


Figura 6.55. Resultats de la capacitat de separació de membranes obtingudes amb 25% d'aigua i 75% d'IPA al bany de coagulació.

Finalment i en referència a la membrana comercial i a la sintetitzada amb 15% de polímer, els resultats determinen un tall de 170kDa i més gran del límit superior d'anàlisi de la GPC, respectivament.

Els talls determinats indiquen que aquests són significativament més elevats que els nominals o esperats a partir dels radis de porus determinats amb la caracterització morfològica per AFM. Per tal de quantificar aquestes diferències, es pot fer ús de l'equació de Ferry-Faxen (6.11- 6.12), la qual permet calcular un radi de porus teòric de la membrana a partir del tall determinat. La taula 6.3 mostra aquests valors, juntament amb el factor multiplicador entre els dos (per al grup de membranes amb tall més baix).

Taula 6.3. Comparació del radi de porus de membranes en funció de si es determinen directament o per l'equació de Ferry-Faxen

Membrana	Radi de porus (per AFM)	Radi de porus (per Ferry-Faxen)	Factor
50% d'aigua - 50% de DMF	16,0	77,3	5
25% d'aigua - 75% de DMF	12,5	73,4	6
50% d'aigua - 50% d'IPA	11,5	94,2	8

Aquests resultats indiquen que les condicions experimentals tenen una forta influència en els resultats i/o que la relació de Ferry-Faxen entre el radi de solut i el radi de porus no sigui correcte. Per confirmar aquest punt existeixen dues referències bibliogràfiques i uns altres experiments que es van realitzar amb altres membranes comercials de PSf (indicades a la taula 4.1, A/G Technologies) que ajuden arribar a una conclusió.

En primer lloc, Lindau et al. [P21] van realitzar una sèrie d'experiments interessants amb una membrana comercial de PSf amb un tall nominal i mesurat de 50 kDa (membrana model GR51 de Dow Denmark). També van determinar per SEM la mida de porus, les quals tenien un radi d'entre 10 i 25 nm. Però si aquest radi es calcula mitjançant l'expressió de Ferry-Faxen a partir del tall determinat, els radis calculats oscil·len al voltant de 101 nm, la qual cosa representa un factor de 6 respecta al radi determinat, factor d'altre banda del mateix ordre dels mostrats en la taula 6.3.

En segon terme i de manera molt clara, en els catàlegs de l'empresa Osmonics s'indiquen valors de retenció de les seves membranes de polisulfona molt diferents per substàncies diferents però amb el mateix pes molecular [W8]. Cal fer notar també, que la membrana de polisulfona que comercialitza aquesta empresa amb tall més baix, correspon a 338kDa (mesurat amb dextrans) [informació obtinguda de "*Membrane Industrial Catalog*", disponible a W8 i B5].

Finalment, es van realitzar experiments utilitzant dues de les membranes comercials d'A/G Technologies de polisulfona, que tenien un tall nominal de 5 i 10 kDa respectivament (veure taula 4.1), i es van determinar talls de 60 kDa i major del límit superior d'anàlisi de la GPC respectivament.

En d'altres experiments realitzats per personal del grup de recerca (Dr. Daniel Montané, pendent de publicació), també s'ha observat que el tall de les membranes varia amb la pressió de treball.

6.2.4.- Conclusions

Mitjançant tècniques experimentals i la de rebuig de sòlids, s'ha caracteritzat el rendiment de les diverses membranes, determinant llur permeabilitat, flux de dextrans i tall i selectivitat.

El rang de tall de les membranes oscil·la entre 700 i 25 kDa, un ampli rang dins dels processos de micro i ultrafiltració. Les membranes que tenen un tall més baix, són també les que ofereixen més selectivitat entre components de mida similar a la del propi tall. La presència de carbó activat no modifica significativament els resultats.

El flux, tant el d'aigua com el dels dextrans, disminueix proporcionalment amb la disminució del tall de la membrana. En el de dextrans, s'observa clarament l'efecte de l'embrutiment i les diferències entre els diversos mòduls, tal i com predeien les simulacions amb CFD. En aquest, la influència del carbó activat també és mínima.

Els resultats mostren també que els valors de tall d'una membrana, s'allunyen molt de ser una propietat intrínseca d'aquesta, ja que depenen d'altres factors com la naturalesa del fluid de treball, la concentració d'aquest, la pressió de treball, etc. Per tot això, es pot concloure que l'existència d'una correlació directe entre les propietats intrínseques reals de la membrana (com el radi de porus) i valors de tall (o propietats del solut, com la seva mida) és dubtosa i en tot cas, es requereixen models que tinguin en compte diverses variables.

7.- Obtenció de reactors de membrana

Aquest capítol aborda l'última etapa contemplada en els objectius d'aquesta tesi. Es tracta de recerca bàsica cap a l'obtenció de reactors de membrana a partir de les membranes sintetitzades anteriorment. Les activitats que s'han dut a terme han consistit en la incorporació d'enzims, de diversos tipus i de diverses maneres, en les membranes polimèriques i compostes. En primer lloc, s'ha provat un enzim insoluble amb l'aigua i el solvent utilitzat, de manera que aquest roman atrapat dins la membrana però sense cap enllaç químic. En segon lloc, s'han provat enzims solubles els quals s'han enllaçat químicament a les membranes sintetitzades, directament al carbó activat de les membranes compostes, o mitjançant un metall que s'adsorbeix al carbó i enllaça l'enzim. Els resultats obtinguts són preliminars, i marquen la línia futura de treball.

7.1.- Introducció

Una de les línies de recerca més prometedores en l'àmbit de les membranes, i en general en d'altres és la intensificació de processos, que significa que més d'una operació es duu a terme en una única unitat de procés. Aquest concepte traslladat al camp de les membranes implica sovint tenir un procés de separació i un procés de reacció en una mateixa membrana. Aquest és un dels principals avantatges que ofereixen els reactors enzimàtics de membrana (EMR), però tal i com escriu Bouhallab [B1], n'hi ha d'altres com són el fet que l'operació pot esdevenir en un sistema continu, que el catalitzador (el qual està immobilitzat dins la membrana) es pot utilitzar diverses vegades, que el permeat està lliure d'enzim, etc.

Els reactors enzimàtics de membrana, els quals inclouen els enzims mitjançant un enllaç químic, es poden obtenir a partir de les membranes compostes. En aquest cas, s'ha utilitzat el carbó activat com a segon element, després del polímer. D'acord amb la literatura, el carbó activat és extremament capaç de suportar metalls a partir de processos d'adsorció degut a la seva naturalesa quan a l'àrea superficial, l'eficiència i la selectivitat d'adsorció i la bona estructura microporosa [P7, P40]. Finalment, l'enzim que catalitzarà la reacció que tindrà lloc a la membrana es pot unir al metall (i també directament al carbó). Diversos exemples es poden trobar a la literatura, Díez et al., per exemple, demostra la complexació de certs enzims en metalls com el pal·ladi mitjançant la tècnica IMAC.

Les membranes enzimàtiques que s'han sintetitzat poden respondre a diversos àmbits d'aplicació. En aquest cas i continuant amb les línies del present treball, s'han aplicat amb dextrans comercials i oligosacàrids obtinguts en el grup de recerca. En aquest àmbit doncs, es pretén obtenir mitjançant reacció components de baix pes molecular (o grau de polimerització), sense arribar a obtenir monòmer, el qual es pot obtenir per altre vies de manera més senzilla (per exemple, per hidròlisi àcida). En canvi, l'obtenció dels citats components, preferentment els corresponents a mides d'entre 150 i 1000 Da, és molt més complicat i per tant, interessant.

Així doncs, en aquest capítol s'han incorporat dos tipus d'enzim en les membranes compostes. D'una banda, un enzim no soluble el qual s'ha immobilitzat a l'interior de la membrana (sense lligam químic en aquest cas) i d'altra banda, un enzim soluble el qual s'ha immobilitzat mitjançant enllaç químic tant al carbó activat directament, com en el metall que va estar suportat pel carbó. Prèviament i en els dos casos, es va quantificar l'activitat de l'enzim. En el cas del complex carbó – metall – enzim, també es va requerir una primera etapa d'estudi d'adsorció de metall per part del carbó.

7.2.- Consideracions teòriques

El treball desenvolupat en aquest capítol està basat en la capacitat d'adsorció del carbó activat per tal de formar el complex enzimàtic que permet l'obtenció dels reactors de membrana. D'aquesta manera, s'han obtingut complexos en els quals l'enzim ha estat directament adsorbit pel carbó però també d'altres en els quals l'enzim ha estat enllaçat mitjançant l'ús d'un intermediari, corresponent a un ió metàl·lic segons la tècnica IMAC. A continuació es mostra una breu introducció a aquesta tècnica i al fenomen d'adsorció.

7.2.1.- Tècnica IMAC [T5, P25, P26]

La tècnica de cromatografia d'afinitat amb ió metàl·lic immobilitzat (IMAC) va ser desenvolupada inicialment per Porath et al. al 1975. Aquesta tècnica consisteix en la separació de proteïnes degut a la seva diferent afinitat per ions metàl·lics, els quals formen part d'una substància quelant immobilitzada en un suport. La interacció entre el metall i la proteïna té un caràcter reversible i per tant, es pot aconseguir la seva adsorció i posterior elució en condicions que no provoquen la desnaturalització de la mateixa.

Així doncs, IMAC es basa en la immobilització d'un ió metàl·lic apropiat en un suport polimèric mitjançant un grup actiu quelant, que permet la interacció selectiva entre les espècies d'interès i aquest metall immobilitzat. D'aquesta manera, un dels factors claus és l'elecció de l'ió metàl·lic. De fet, el desenvolupament d'aquesta tècnica ha estat possible gràcies al coneixement del paper clau de les cadenes laterals dels aminoàcids per enllaçar-se als ions metàl·lics de transició com el Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+} . En la tècnica IMAC, la selectivitat d'adsorció augmenta mentre que la quantitat de proteïna enllaçada disminueix quan els ions metàl·lics s'utilitzen en aquest ordre: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , i Co^{2+} . Això implica que l'ús de l'ió metall més feble (segons la teoria de Lewis) que encara és capaç d'enllaçar la proteïna és la millor opció.

Per tant i en aquest cas, el grup actiu quelant el formen el coure (II) i el carbó activat, que en estudis previs ha demostrat una alta adsorció per aquest metall.

7.2.2.- Adsorció [B10, B11]

L'ús de sòlids per eliminar substàncies de corrents gasosos o líquids, ha estat usat bastament des de fa molts anys, convertint-se actualment en un procés molt útil de purificació i separació. Aquest procés, conegut com a adsorció, implica el repartiment preferencial de substàncies d'una fase líquida o gasosa sobre una superfície d'un substrat sòlid. Els fenòmens d'adsorció són operatius en sistemes físics, biològics i químics, i les operacions dutes a terme amb aquest fenòmens que utilitzen sòlids com el carbó activat i resines sintètiques, s'utilitzen extensament en usos industrials i per a la purificació d'aigües. Per tant, aquest procés és diferent del d'absorció en tant que en aquest darrer, la substància transferida d'una fase a l'altre interpenetra a la segona per formar una solució. El terme sorció engloba els dos processos.

El procés d'adsorció implica la separació d'una substància d'una fase i la seva acumulació o concentració en la superfície d'una altre. L'adsorció física és causada principalment per les forces de Van der Waals i les forces electrostàtiques entre les molècules de l'adsorbit i els àtoms que componen la superfície de l'adsorbent. Per tant, els adsorbents es caracteritzen primerament per paràmetres superficials tals com la polaritat o l'àrea superficial.

Una àrea superficial específica gran és preferible ja que proporciona una alta capacitat d'adsorció, però la formació d'una àrea superficial interna gran en un volum limitat, implica la presència d'una gran quantitat de porus petits entre les superfícies adsorbents. La mida de microporus determina l'accessibilitat de les molècules de l'adsorbit a la superfície interna de l'adsorbent, de manera que la distribució de la mida dels microporus és una altre característica important de l'adsorbent. Concretament, materials com les zeolites o els tamisos moleculars carbonosos es poden dissenyar amb distribucions de mida de porus molt específics, fet que permet que es puguin usar en processos de separació molt particulars.

La polaritat superficial correspon a l'afinitat amb substàncies polars tals com l'aigua o els alcohols. Els adsorbents polars es denominen hidrofílics i exemples d'aquests són els aluminosilicats tals com les zeolites, l'alúmina porosa o el gel de sílice. D'altre banda, els adsorbents apolars són generalment hidrofòbics i exemples d'aquests són els materials carbonosos o polimèrics, els quals tenen més afinitat per olis o hidrocarburs.

7.3.- Experimental

7.3.1.- Carbó activat

En aquesta darrera etapa, no només s'ha utilitzat el carbó activat comercial, usat en les etapes anteriors, sinó que també s'ha utilitzat un carbó activat sintetitzat per altres membres del grup de recerca de Biopolímers Vegetals, les quals treballen en el desenvolupament de carbons activats. Com mostren els resultats, la justificació recau principalment en el fet que l'eficiència quan a adsorció dels carbons produïts és molts més alta que la dels comercials.

Els carbons activats van ser caracteritzats amb un analitzador d'àrea superficial d'adsorció de gasos (Micromeritics ASAP 2020), tal i com es mostrava en la figura 4.17. La taula 7.1 mostra els resultats i la comparativa entre el carbó comercial i el sintetitzat en el laboratori.

Taula 7.1 Caracterització del carbó activat produït al laboratori per BET

	Carbó activat comercial (30-60 μm)	Carbó activat produït (30-60 μm)
Area superficial (m^2/g)	584 \pm 5	1047 \pm 4
Volum total de porus (ml/g)	0,93	0,51
Volum total de microporus (ml/g)	0,13	0,41

El carbó activat obtingut en el laboratori es va obtenir per activació amb àcid fosfòric de lignina Kraft, amb una temperatura de carbonització de 450°C, i la proporció en massa de l'àcid respecte la lignina va ser de 1.4. Aquests paràmetres responen als òptims després d'un estudi realitzat per investigadors del grup de recerca (pendent de publicació).

7.3.2.- Metall

Una de les maneres d'immobilitzar l'enzim a la membrana és mitjançant la formació del complex carbó – metall – enzim. En aquest cas, es va utilitzar el coure, que és un dels metalls més comuns. Concretament es va utilitzar Clorur de Coure (II) dihidratat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adquirit a Sigma-Aldrich, número de producte 46,784-7 amb una puresa del 99,99% ACS.

Els experiments realitzats per enllaçar el carbó amb el metall van consistir en obtenir una solució aquosa de coure, afegir-hi el carbó activat i mantenir-ho en agitació durant un període de temps determinat, mantenint constant la temperatura a 25°C (usant un bany d'aigua a temperatura controlada) i mantenint constant el nivell de pH de la solució. La interacció dels dos productes causa una disminució d'aquest, i per tant i degut a la importància de mantenir-ho constant a 5, és convenient ajustar-lo contínuament mitjançant una solució bàsica (en aquest cas, NaOH 0,5M).

El mètode analític per determinar l'adsorció del coure en el carbó va consistir en l'ús d'un espectrofotòmetre d'adsorció atòmica. Aquest aparell detecta la presència de coure en un solució aquosa. L'aparell utilitzat va ser de l'empresa PERKIN ELMER, model Spectrometer 3110. La longitud d'ona característica pel coure, es va determinar en 327,4 nm.

Per tal de separar el carbó activat de la solució aquosa de coure, es va utilitzar una centrífuga de l'empresa SELECTA, model MEDITRONIC a una velocitat rotacional de 4600 rpm.

Quan al disseny d'experiments, les variables considerades van ser el tipus de carbó (el comercial i l'obtingut en el laboratori), la mida de partícula de carbó (pel cas del carbó comercial: original i molt entre 30 i 60 μm), el temps de contacte dels dos components (24 i 48h) i la concentració de la solució de coure (0,33 i 0,17 g/l).

7.3.3.- Enzim

Pel que fa als enzims usats, se'n van utilitzar dos de naturalesa diversa per tal d'obtenir dos tipus diferents de reactors de membrana.

En primer lloc, es va utilitzar un enzim sòlid, el qual és insoluble a l'aigua i al solvent utilitzat (DMF), amb la intenció d'immobilitzar-lo a l'interior de la membrana i estudiar la seva reactivitat. El principal avantatge d'aquest sistema és la facilitat d'obtenció ja que no hi ha cap interacció entre l'enzim i els altres components i que és molt fàcil controlar la quantitat d'enzim addicionada. Per contra, aquest sistema implica l'ús de dues capes: una primera membrana que suporta l'enzim, on aquest és addicionat un cop s'ha obtingut el film polimèric (però abans d'obtenir la membrana en el bany de coagulació) en la part superior d'aquest, i una segona membrana que dona al sistema les propietats selectives que la primera membrana no té, a conseqüència de suportar l'enzim. Així doncs, el sistema final està format (segons el sentit del fluid) per una primera membrana que conté l'enzim, on la cara que conté l'enzim és la corresponent a la inferior i la que està en contacte amb una segona membrana polimèrica sense enzim (en els resultats es justifica aquest sistema).

En segon lloc, es va utilitzar un enzim líquid, soluble per tal d'enllaçar-lo químicament al carbó activat i al metall. D'aquesta manera, es van obtenir dos tipus de complexos: el format pel carbó - enzim i el format pel carbó - metall - enzim. Posteriorment, es van incorporar els dos tipus de complexos a les membranes en les dues formes habituals: formant part de la membrana en el seu interior (addicionant el complex juntament amb el polímer i el solvent, obtenint així membrana d'una sola capa homogènia) i afegint el complex damunt la superfície del film abans d'obtenir la membrana en el bany de coagulació (dues capes).

L'enzim sòlid utilitzat va ser adquirit a Sigma-Aldrich, producte n° X2753, contenint endo 1,4-beta-xilanasas amb una concentració de 2500 U/g. L'enzim líquid utilitzat va ser adquirit també a Sigma-Aldrich, producte n° V2010, que correspon a un complex multi-enzimàtic contenint una ampli ventall de carbohidrases (arabanases, cel·lulases, β -glucanases, etc.).

Els experiments portats a terme amb l'enzim líquid, es van realitzar usant els mateixos dextrans comercials que els usats en el capítol anterior per tal de caracteritzar el rendiment de les membranes, degut a què el complex enzimàtic estava format també per endoglucanases que tenen activitat per tant, sobre els dextrans (compostos per cadenes de glucans). En el cas de l'enzim sòlid, no es van poder utilitzar aquests dextrans ja que no presenten reactivitat amb la xilanasas. Per tant, es va utilitzar una solució d'oligosacàrids (de mides similars a la dels dextrans comercials i de composició diversa amb presència també de xilans) obtinguda en el laboratori a partir d'una autohidròlisi a alta temperatura de closques d'avellana.

Prèviament a la formació dels diversos complexos i la seva incorporació a les membranes, es va avaluar l'activitat de cada enzim amb els fluids citats anteriorment. Per fer-ho, es va disposar de diversos erlenmeyers, on en cada un es va addicionar el fluid de treball i una certa quantitat d'enzim i es van deixar en agitació a temperatura controlada mitjançant un bany tèrmic. Per aquests experiments, es va tenir en compte com a variable la quantitat d'enzim i es va realitzar un estudi en el temps. L'anàlisi es va realitzar amb GPC considerant el senyal dels dextrans o de la mescla oligomèrica (segons el cas).

A continuació, es va procedir a l'obtenció dels diversos complexos. D'una banda es va obtenir el complex format pel sistema carbó activat – metall – enzim. Però alternativament i per poder avaluar la necessitat i efectivitat de la presència del metall, es va obtenir també el complex carbó activat – enzim. En tots els casos, els experiments es van portar a terme mitjançant erlenmeyers que contenien una quantitat determinada de carbó activat o carbó activat – metall i dissolució aquosa del complex enzimàtic líquid a dues concentracions diferents. El sistema va estar en agitació controlada i es va analitzar mostra a 24 i 48 hores. L'anàlisi es va realitzar amb GPC considerant el senyal del complex enzimàtic.

Finalment, quan a la part experimental corresponent a l'ús dels reactors de membrana, esmentar que totes les membranes usades van ser formades amb 20% de polisulfona en DMF, i amb un bany de coagulació contenint un 50% d'aigua i un 50% de DMF (bany que proporcionava les membranes amb el tall més baix). L'equip experimental usat va ser el mateix que el del capítol anterior, fent servir el mòdul circular de membrana plana. Quan al mètode analític, també es va usar la cromatografia de permeació de gel descrita en la secció 6.2.2. La taula 7.2 mostra la relació entre el logaritme de massa (usat com a unitat en els resultats) i el tipus de compost.

Taula 7.2. Relació entre el logaritme de massa i el tipus de compost

Compost	Logaritme de massa	Compost	Logaritme de massa
Monomèr	2,256	Dextrà 12kDa	4,064
Trímer	2,703	Dextrà 50kDa	4,687
Polímer DP6	2,996	Dextrà 150kDa	5,169
Dextrà 1kDa	3,104		

7.4.- Resultats

D'acord amb l'exerimental, els resultats s'estructuren en tres parts. En la primera, s'aborda l'activitat dels enzims, en la segona la formació del complex carbó activat – metall i en la tercera, els resultats obtinguts amb els diversos reactors de membrana.

7.4.1.- Activitat dels enzims

D'acord amb els enzims testats, la secció es divideix en dos apartats. En el primer es tracta l'enzim sòlid (xilanases), testades amb la mescla oligomèrica, i en el segon, el complex enzimàtic líquid, testat amb els dextrans comercials.

7.4.1.1.- Activitat de l'enzim sòlid

Per tal d'estudiar l'activitat de l'enzim sòlid (xilanases) es van considerar diverses concentracions d'enzim, i per cada una es va fer un estudi en el temps. Les concentracions d'enzim testades van ser 5: 80, 40, 10, 2 i 0,5 g/l. La figura 7.1 mostra els resultats obtinguts per cada concentració i per cada una, la variació amb el temps.

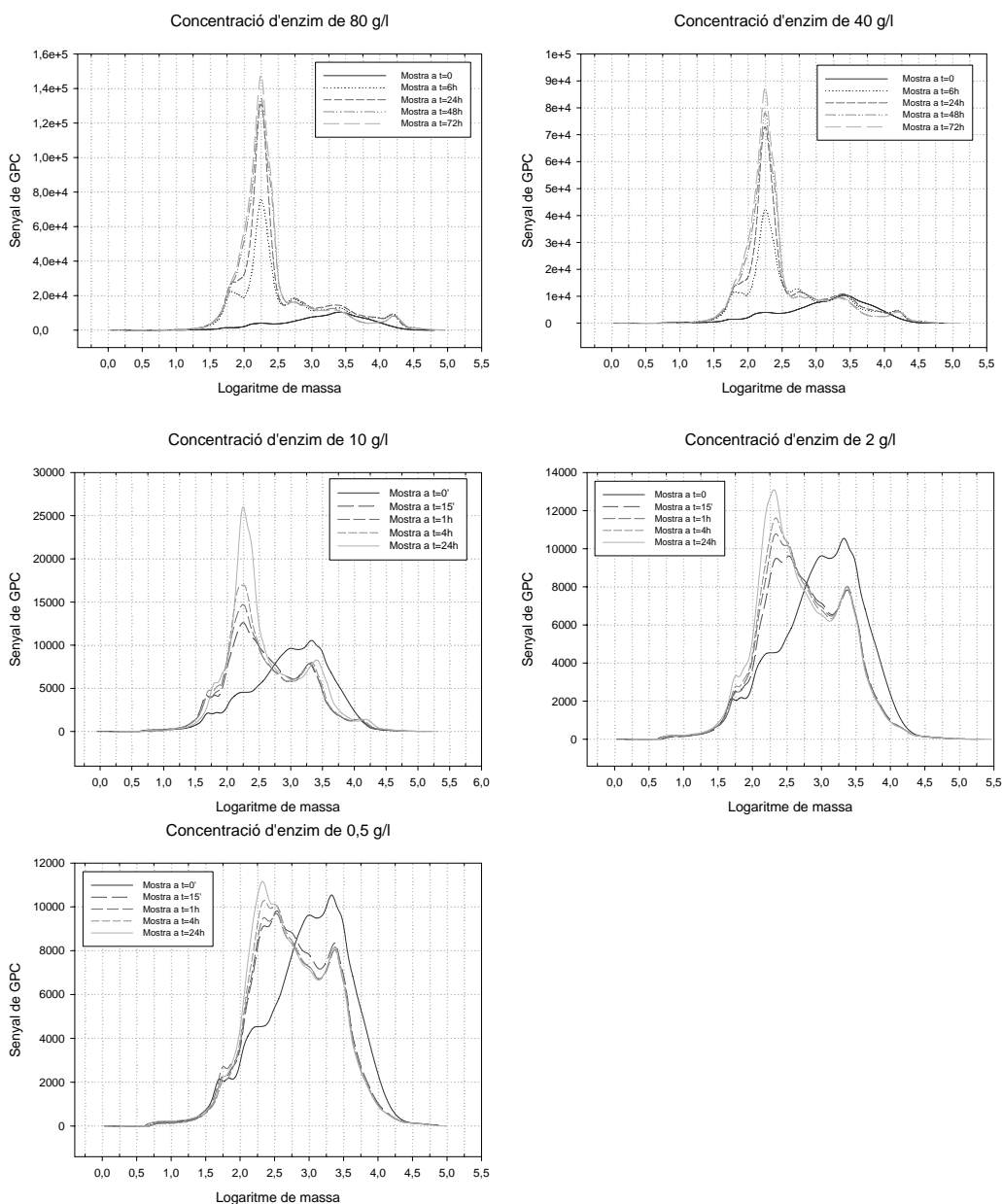


Figura 7.1. Resultats cromatogràfics corresponents a l'activitat de l'enzim sòlid en una mescla d'oligosacàrids, a diverses concentracions: (a) 80 g/l, (b) 40 g/l, (c) 10 g/l, (d) 2 g/l, (e) 0,5 g/l.

Dels resultats se'n desprenen diversos aspectes. Principalment, es pot comprovar com a mesura que la concentració d'enzim baixa, l'activitat és clarament menor. Quan l'activitat és molt alta, el producte majoritari de la reacció és monòmer. Aquest producte és el menys interessant ja que si es pretén obtenir monòmer, es pot aconseguir per d'altres processos més senzillament (per exemple, per hidròlisi àcida a alta temperatura).

Els productes més interessants i que són més difícils d'obtenir, són els dímers, trímers, i en general, els components de baix grau de polimerització. Aquests components, sí que s'obtenen en reaccions on la concentració d'enzim és baixa o molt baixa. I per tant, aquestes concentracions serien les òptimes.

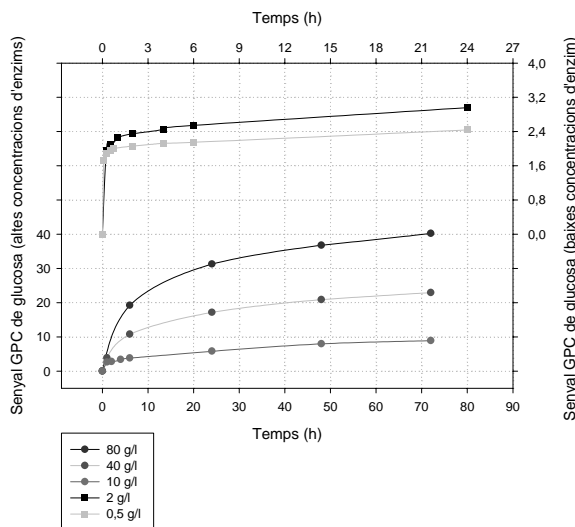


Figura 7.2. Cinètica de la formació de glucosa de les reaccions corresponents a l'avaluació de l'activitat de l'enzim sòlid.

D'altre banda i referent a la cinètica de la reacció, es pot comprovar segons els gràfics que esdevé molt ràpidament. En els primers cinc minuts és on es produeix el percentatge més elevat de reacció, i a partir d'aquests, continua havent-hi activitat però de manera molt més reduïda (figura 7.2). Això és positiu, ja que tenint en compte que el sistema final és el reactor de membrana, i per tant, havent d'aconseguir que la velocitat de separació correspongui a la de la cinètica, és important que el temps de reacció sigui baix, ja que el temps de residència d'una partícula al travessar la membrana és també baix.

7.4.1.2.- Activitat del complex enzimàtic líquid

Anàlogament a l'anterior tipus d'enzim, es va determinar l'activitat del complex enzimàtic líquid. En aquest cas, es va avaluar utilitzant el dextrà comercial de 200 kDa. Tanmateix i a diferència de l'anterior, al ser l'enzim líquid es va poder analitzar també per GPC i es va trobar que els pics que l'identifiquen equivaldrien a dos dextrans de 430 Da i i 24,4 kDa respectivament i al monòmer.

Les concentracions d'enzim provades van ser quatre corresponents a 100, 10, 2 i 0,44 ml/l. La figura 7.3 mostra els cromatogrames obtinguts les dues concentracions més baixes i per cada una, l'evolució amb el temps.

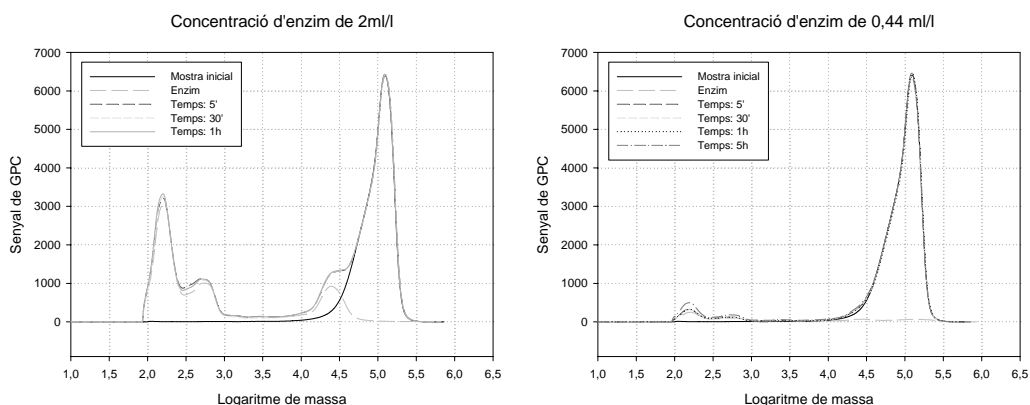


Figura 7.3. Resultats cromatogràfics corresponents a l'activitat del complex enzimàtic líquid en el dextrà de 200 kDa a diverses concentracions: (a) 2 ml/l i (b) 0,44 ml/l.

El problema que es presenta alhora d'analitzar els cromatogrames és el solapament que existeix entre el senyal dels enzims i els dels sucres que es produeixen en la reacció. Aquest fet, impedeix conèixer exactament les correspondències i s'agreuja a mesura que la concentració d'enzim augmenta. Cal tenir en compte a més a més, que si es resten els senyals de les mostres a diversos temps i el de l'enzim, la diferència és molt baixa i del mateix ordre que el soroll propi del cromatograma. Finalment però, s'ha de considerar que si l'enzim està enllaçat químicament a la membrana i per tant, no s'allibera, els cromatogrames que s'obtidrien no detectarien l'enzim i per tant, el problema deixaria d'existir.

Tanmateix, es pot veure en els dos cromatogrames com el senyal corresponent a la zona de baixos pesos moleculars augmenta amb el temps. Això indica que es produeix reacció, malgrat que de manera molt suau. Per tant i considerant que en aquest cas la influència de la quantitat d'enzim en la cinètica i en els productes de reacció és baixa, l'elecció és poc determinant.

7.4.2.- Adsorció de coure per carbó activat

En aquest apartat s'aborda l'estudi que es va realitzar per tal de determinar la capacitat dels diversos carbons activats per tal d'adsorbir el metall (coure en aquest cas). Les variables considerades van ser el tipus de carbó (comercial o sintetitzat el laboratori), la mida de partícula de carbó (pel comercial), la concentració de metall i el temps d'agitació.

Els resultats van mostrar que no hi havia diferència significativa amb el temps, és a dir, els resultats obtinguts tenint en compte el temps d'agitació no variaven significativament. Quan als altres paràmetres, la figura 7.4 mostra els nivells d'adsorció pels quatre millors resultats (més adsorció). El més destacable, és la gran diferència que hi ha entre el carbó obtingut al laboratori i els comercials, independentment de les altres variables. Aquest fet era d'esperar a partir dels resultats de caracterització obtinguts amb l'analitzador de superfície per adsorció de gasos (BET). Finalment i tenint en compte només els carbons comercials, existeix una certa tendència que indica que s'obtenen millors resultats si la mida de partícula és petita. Referent a la concentració, no es pot arribar a cap conclusió clara.

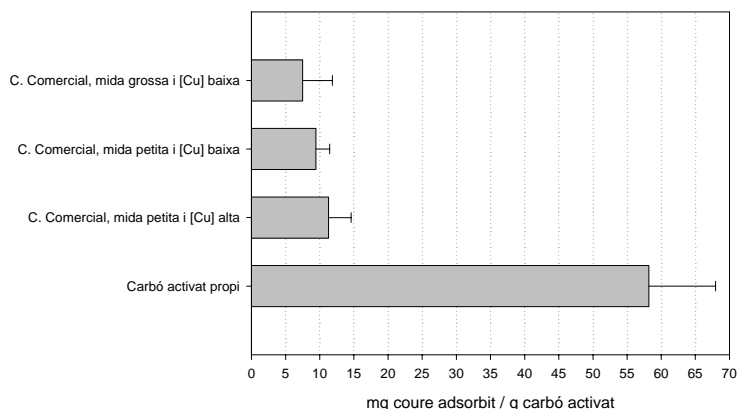


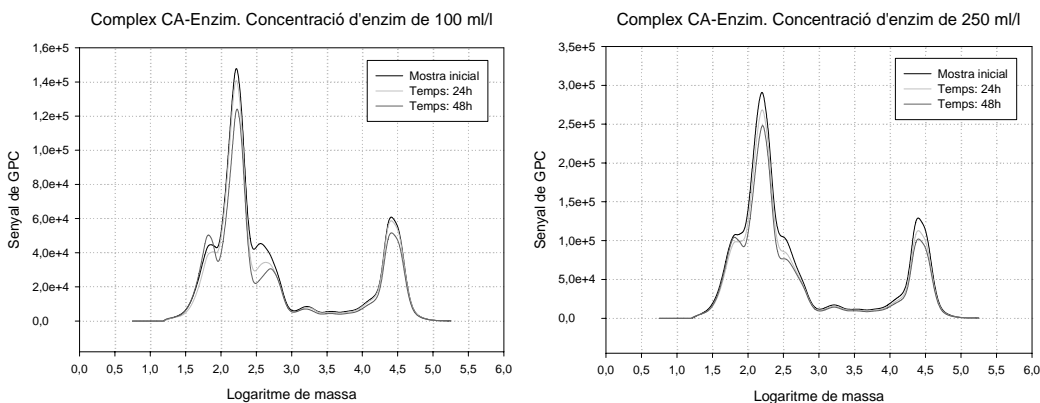
Figura 7.4. Nivells d'adsorció de metall per diversos carbons activats (propis i comercials).

A partir d'aquests resultats, es va decidir que el complex carbó activat – metall – enzim es sintetitzaria usant el carbó activat obtingut en el laboratori.

7.4.3.- Formació del complex carbó activat – metall – enzim

El següent pas un cop obtingut el parell carbó – metall va consistir en formar el complex amb els tres compostos. Tanmateix, es va obtenir també un complex sense el metall, és a dir, enllaçant l'enzim directament al carbó activat (utilitzant també el carbó activat propi). En ambdós casos es van considerar dues concentracions d'enzim líquid, donada una determina quantitat de carbó o carbó-metall. Aquestes van correspondre a 100 i 250 ml d'enzim / l de dissolució. En aquest cas, es van considerar concentracions altes per tal que la quantitat d'enzim no esdevingués el factor limitant.

La figura 7.5 mostra els cromatogrames corresponents a cada cas, i per a cadascun, el senyal de mostra a dos temps diferents. En aquest cas, això va ser possible degut a la detecció de l'enzim per part de la GPC.



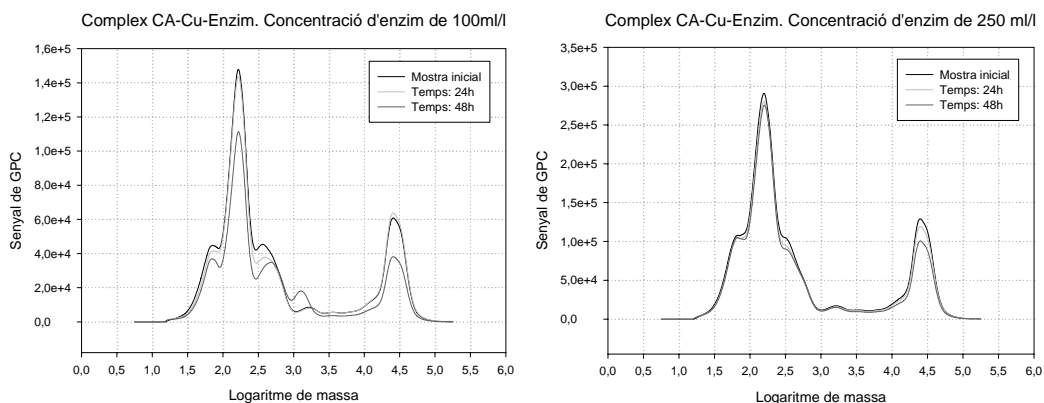


Figura 7.5. Resultats cromatogràfics corresponents a la formació del complex (a) i (b) carbó activat – enzim i (c) i (d) carbó activat – metall – enzim a diverses concentracions d'enzim: (a) i (c) 100 ml/l i (b) i (d) 250 ml/l.

Els resultats mostren en tots els casos una disminució de la concentració d'enzim, degut a què part d'aquest s'enllaça amb el carbó o el carbó – metall. El cas en què la concentració d'enzim s'ha reduït més correspon al de baixa concentració d'enzim contenint carbó – metall, en una reducció del 27% (en 48 hores).

Tenint en compte la presència o no de metall, malgrat el fet comentat anterior, en 24h la disminució de la concentració és més elevada en els dos casos de no presència de metall, malgrat la diferència és poca (9 i 11% front a 4 i 6%).

Tenint en compte el temps, en tots els casos la disminució d'àrea dels cromatogrames és més gran en 48h. Per tant, caldria realitzar experiments amb més temps per tal d'estudiar l'efecte d'aquest paràmetre.

Finalment i tenint en compte la concentració, en el 75% dels casos la disminució és menor en els casos corresponents a 100 ml/l. Degut al desconeixement de les propietats del complex enzimàtic, es fa difícil determinar si en valors absoluts la quantitat d'enllaços que es produeixen és diferent en funció de la concentració. La optimització d'aquest paràmetre no era un objectiu en aquest treball.

Per tant, els resultats no conclouen que existeixi una diferència significativa degut a la presència de metall, per bé que el millor resultat s'ha obtingut en un sistema format pel complex ternari.

7.4.4.- Reactors de membrana enzimàtics

Aquesta darrera part mostra els resultats obtinguts amb els diversos reactors de membrana enzimàtics obtinguts. Es van obtenir tres tipus de reactors de membrana. Un amb enzim sòlid el qual es va immobilitzar entre dues capes de polisulfona, i dos amb enzim líquid (adsorbit en el carbó activat directament o mitjançant l'ió metàl·lic com a intermediari). La figura 7.6 mostra un esquema de les tres configuracions. Així doncs, la secció està dividida en dos apartats. El primer fa referència als EMR obtinguts amb enzim sòlid i usant el fluid oligomèric i el segon als obtinguts amb l'enzim líquid utilitzant els dextrans comercials. Aquest darrer es divideix alhora en dos apartats més corresponent a les EMR monocapa (on el complex CA-Cu-enzim forma part de la membrana) i en les EMR de dues capes (on el complex CA-Cu-enzim es va dipositar sobre el film polimèric abans d'obtenir la membrana).

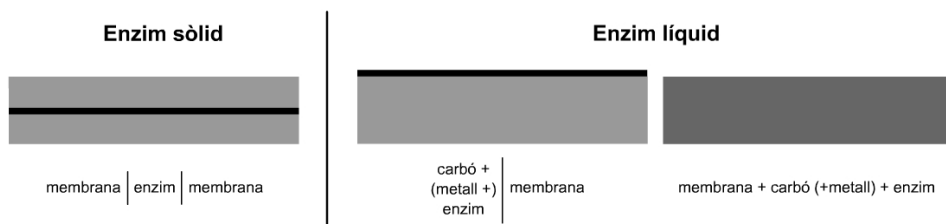


Figura 7.6. Esquema dels tres tipus de reactors enzimàtics de membrana obtinguts.

7.4.4.1.- Reactors de membrana enzimàtics obtinguts amb l'enzim sòlid

D'acord amb l'apartat d'experimental, es van obtenir diverses membranes reactives que atrapaven diverses quantitats determinades d'enzim. Concretament, es van realitzar proves amb membranes reactives contenint 0,5 i 3g d'enzim. Ambdues membranes van ser sintetitzades amb 20% de PSf en DMF i amb un bany de coagulació contenint 50% de DMF i 50% d'aigua (que correspon a les membranes amb el tall més baix). La figura 7.7 mostra els resultats dels experiments on es mostren els cromatogrames corresponents a la mescla inicial i permeat d'ambdues.

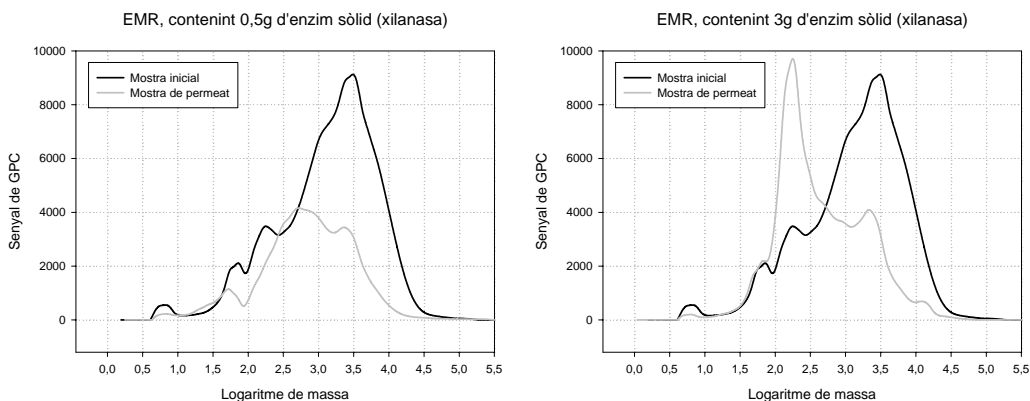


Figura 7.7. Resultats cromatogràfics corresponents al rendiment dels reactors de membranes amb l'enzim sòlid en dues quantitats: (a) 0,5g i (b) 3g.

Els resultats mostren una clara reactivitat de les membranes així com la seva capacitat de separació. En ambdós casos es formen diversos components de baix pes molecular (no existents en la solució inicial), així com una eliminació dels components amb més alt pes molecular existents a la mescla inicial (degut a la separació). Comparant les dues membranes, es pot observar que en el cas on hi ha més quantitat d'enzim, i d'acord amb els resultats d'activitat mostrats anteriorment, el senyal corresponent al monòmer és ja el més important en el senyal de la mostra de permeat. Per contra, en la membrana que contenia menys quantitat d'enzim, el senyal corresponent al monòmer és molt dèbil, i en canvi, el més fort correspon a un component de pes molecular de 510 Da, el qual correspon a components com la maltotriosa, que es troba dins del rang de components més interessants a obtenir.

Referent a la mostra final (la qual correspon a la de retingut), és gairebé idèntica la mostra inicial, fet que indica que l'enzim no presenta activitat en aquesta. Això era d'esperar, ja que l'enzim està ubicat entre les dues capes de membrana, i per tant, no està en contacte directe amb la mostra inicial. Només aquells components que són capaços de circular a través de la membrana, es veuen afectats per l'enzim.

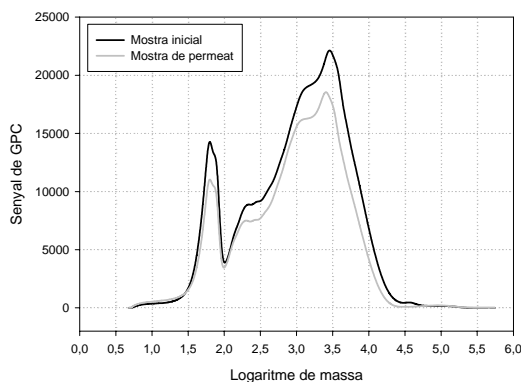


Figura 7.8. Resultat cromatogràfic corresponent al rendiment del reactor de membrana format per la membrana comercial de 8kDa (taula 4.1) amb 3g d'enzim sòlid.

Finalment i pel que fa a les permeabilitats d'aquestes membranes enzimàtiques, corresponen a 0,115 i 0,121 L/m²/h/bar respectivament, valors propers en els determinats en el capítol anterior. És important destacar que s'observa una bona sincronia entre la velocitat de reacció i la de separació, o flux de la membrana, cosa que no succeeix en les membranes comercials, on el flux és molt més alt i això implica que no tingui lloc reacció. La figura 7.8 mostra l'experiment realitzat amb una membrana comercial (corresponent a la de 8kDa de la taula 4.1, on la permeabilitat d'aigua és aproximadament 10 L/m²/h/bar), contenint 3g d'enzim en les mateixes condicions que les membranes usades anteriorment.

El cromatograma no mostra cap indicatiu de reacció. A més a més, es pot observar que el tall de la membrana és molt superior a 8kDa, fet degut a la pressió de 9 bar. Tal i com està indicat en el capítol anterior, el tall de la membrana depèn també de la pressió, i en experiments fets per d'altres membres del grup de recerca (pendents de publicació), es va observar per a aquesta mateixa membrana, que per bé que a pressions molt baixes el tall de la membrana determinat correspon al nominal, a mesura que la pressió augmenta, també ho fa el tall de la mateixa.

7.4.4.2.- Reactors de membrana enzimàtics obtinguts amb el complex enzimàtic líquid

a) Membranes enzimàtiques d'una capa

Aquests tipus de membranes enzimàtiques són les que tenen un potencial més gran degut a diverses característiques: són les més compactes ja que es tracta d'una única capa formada íntegrament per polímer i el complex carbó activat – metall – enzim, l'afectació de l'enzim a la mostra inicial és molt reduïda, malgrat la petita presència del complex, les propietats morfològiques de les membranes no varien, i no menys important, el complex pot actuar també com un facilitador pel transport difusiu.

Tanmateix, és el tipus de reactor que presenta més dificultats en la seva síntesi ja que a part de les pròpies de formació del complex, cal considerar l'efecte del solvent sobre el carbó activat descrit en els anterior capítols, que actua trencant la partícula, i per tant, la incertesa que això provoca en el complex.

La figura 7.9 mostra els resultats obtinguts en utilitzar aquest tipus de membrana reactiva amb un dextrans comercial de 200 kDa.

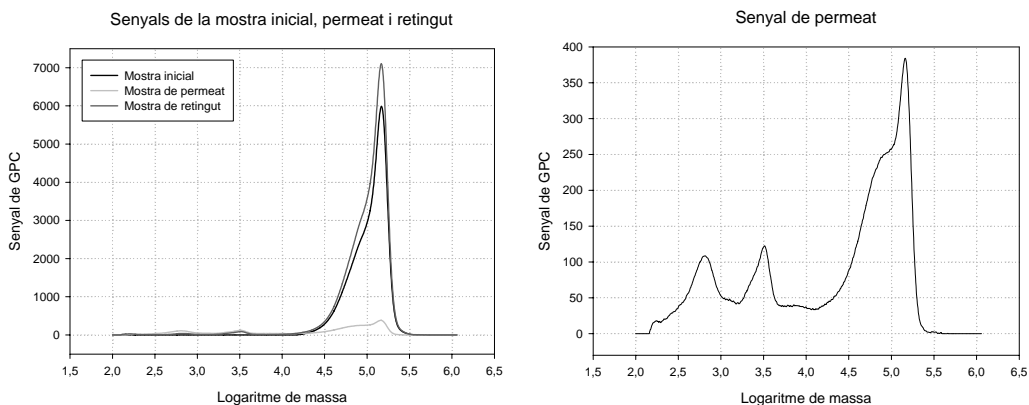


Figura 7.9. Resultat cromatogràfic corresponent al rendiment del reactor de membrana d'una capa: (a) senyals corresponents a la mostra inicial, permeat i retingut, (b) permeat.

Els resultats mostren d'una banda, que el tall de la membrana no es veu alterat. D'altra banda, es mostren evidències de reacció, en aquest sentit s'obtenen dos pics nous respecte a la mostra inicial que corresponen a dos components de mida 630 i 320 Da. Els senyals d'aquests pics són dèbils, però si s'analitza només el senyal de permeat, hom es pot adonar que l'àrea corresponent a aquests dos compostos és del 32%. Cal dir també, que en tots els experiments realitzats amb el dextrans de 200kDa (i amb diversos tipus de membranes enzimàtiques), els productes de reacció sempre corresponen a aquests dos pics. Cal també notar que la mostra final (retingut) està lliure de productes de reacció, és a dir, el complex enzimàtic no ha afectat aquesta mostra. Quan a l'esmentat retingut, cal dir que el seu senyal de GPC és lleugerament superior al de la mostra inicial, i això és degut a la concentració d'aquesta mostra, com a conseqüència de la permeació d'aigua.

Finalment i quan a la permeabilitat, aquesta correspon a $0,059 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$, valor gairebé exacte a l'obtingut en la caracterització del rendiment de les membranes (capítol 6).

b) Membranes enzimàtiques de dues capes

El principal avantatge d'aquest tipus de membranes és que durant el procés d'obtenció, el solvent i el complex estan molt poc en contacte, i per tant la interacció és baixa; d'aquesta manera, s'assegura que el complex es manté íntegre. D'altra banda, recordar que aquestes membranes es poden obtenir degut a què l'addició del complex damunt el film polimèric no causa defectes en la membrana, tal i com s'ha comentat anteriorment; fet que sí passa amb d'altres substàncies com les pròpies xilanasas (enzim sòlid). En aquest tipus de membranes enzimàtiques però, cal tenir en compte que el complex enzimàtic està en contacte directe amb la solució inicial, i per tant, és tota la mostra que està exposada a reacció.

Finalment, també cal tenir en compte, tal i com està explicat en el capítol 4, que no s'ha disposat d'un mètode prou adequat per aconseguir que la capa reactiva fos prou homogènia i per controlar exactament la quantitat de complex addicionat.

La figura 7.10 mostra els cromatogrames corresponents als experiments en membranes enzimàtiques de dues capes, on el complex està format en un cas per carbó activat i enzim, i en l'altre carbó activat, coure i enzim.

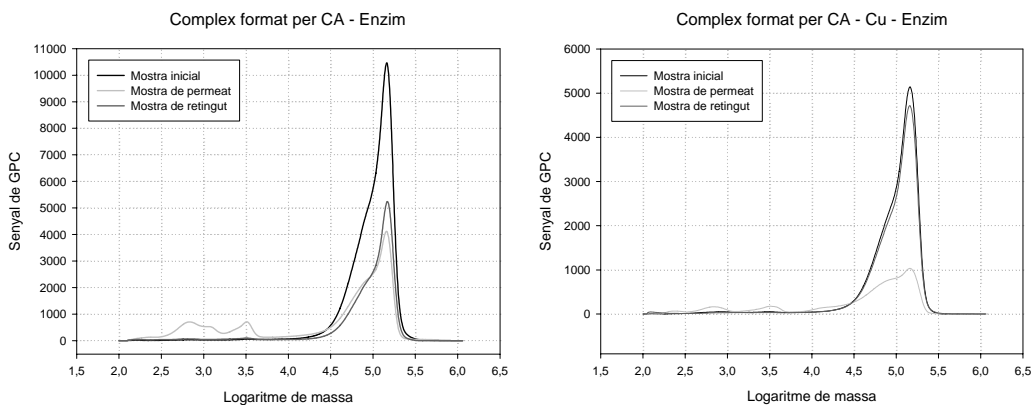


Figura 7.10. Resultats cromatogràfics corresponents al rendiment dels reactors de membrana de dues capes: (a) Complex format per CA - Enzim i (b) CA - Cu - Enzim.

Els resultats globals d'aquestes membranes no semblen millorar els de les membranes d'una sola capa. Malgrat els senyals de GPC corresponents als productes de reacció són més elevats, cal tenir en compte que també ho és el de corresponent al sucre de 200 kDa. De fet, els resultats mostren que la proporció dels tres pics es manté constant en gairebé tots els casos. Això significa també que malgrat en aquestes membranes els productes de reacció en el corrent de permeat s'obtenen amb més quantitat, també passa amb el dextrà de 200 kDa, cosa que evidencia que la capacitat de separació de la membrana és menor, és a dir, que el tall de la membrana és més gran. Això succeeix amb totes les membranes d'aquest tipus, fet que indica que l'addició del complex damunt el film polimèric, modifica lleugerament l'estructura de la capa nanoporosa superior de la membrana.

D'altre banda, tampoc es pot concloure que la presència del metall millori els resultats de reacció, almenys amb el nombre d'experiments realitzats.

Referent a la permeabilitat d'aquestes membranes, aquests estan al voltant de 0,02 L/m²/h/bar, valor més baix que els obtinguts en el reactor de monocapa.

7.5.- Conclusions

En aquest capítol s'ha presentat la darrera part d'aquest treball corresponent a l'obtenció de reactors de membrana enzimàtics. S'han obtingut dos tipus de reactors a partir de dos enzims diferents: un de sòlid, el qual s'ha atrapat entre dues capes de membrana (sense enllaç químic), i un de líquid, el qual s'ha complexat amb el parell carbó activat - metall i directament al carbó activat.

Referent al carbó activat, se n'han utilitzat dos: el comercial utilitzat en els capítols anteriors, i un d'obtingut en el laboratori. S'ha determinat per diversos mètodes que la capacitat d'adsorció de metall per part del carbó propi és molt més elevada que la del carbó comercial, i per tant, s'ha utilitzat preferentment aquest darrer.

En quan a la presència de metall, els resultats tan referents a la complexació amb l'enzim com tan als propis del reactors enzimàtics, no permeten concloure que la presència d'aquest millori significativament el rendiment de les membranes enzimàtiques, per bé que sí que s'observa una certa tendència a la millora.

Quan als resultats dels reactors de membrana en general, s'ha vist que en tots ells existeix una clara reactivitat, acompanyada de la pròpia separació de la membrana. En tots els casos, la immobilització de l'enzim ha estat exitosa en el sentit que en cap cas s'ha observat pèrdua del mateix, ja que no se n'ha detectat en cap corrent de permeat o retingut. També en tots els casos, ha existit una bona sincronia entre la velocitat de reacció i la de separació, cosa que no succeeix en membranes comercials, degut a l'excessiu flux de les mateixes. Aquest era l'objectiu principal en aquesta part i s'ha aconseguit.

En relació als reactors de membrana amb enzim sòlid, es conclou que malgrat el nivell de compactació és menor (es requereixen diverses capes), es poden controlar molt fàcilment els diversos paràmetres influents en la seva síntesi, la interacció entre els diversos components és baixa i els nivells de reactivitat són satisfactoris; en aquest cas, s'ha de controlar especialment que no hi hagi un excés d'enzim, fet que provoca l'obtenció excessiva de monòmer.

En relació als reactors de membrana amb enzim líquid, es conclou que els corresponents a una capa ofereixen un molt bon rendiment general, ja que són membranes molt compactes, faciliten el transport difusiu, que ofereixen un bon nivell de reactivitat (amb obtenció nul·la de monòmer), alhora que mantenen intacta la seva capacitat de separació. Els corresponents a dues capes tenen com a principal avantatge la reducció de les interaccions entre els diversos components, ofereixen una bona reactivitat, però perden capacitat de separació i són menys compactes. Per tota això, les membranes reactives d'una sola capa són les que presenten un potencial més fort.

Els resultats presentats en aquest capítol responen a l'experimental d'una primera etapa d'investigació i desenvolupament de reactors de membrana enzimàtics basats en carbó activat. El nombre d'experiments és en certs casos insuficient per arribar a conclusions fermes, i en cap cas s'ha optimitzat cap paràmetre. Això ha de ser objecte de futurs treballs de recerca, no breus, però que en tot cas, els resultats obtinguts en aquesta tesi, ofereixen la possibilitat d'obtenir prometedores membranes amb activitat enzimàtica i selectiva per a la seva aplicació en reactors, no solament en l'àmbit dels oligòmers tractats en aquests tesi, sinó en d'altres molt diversos.

8.- Conclusions generals

Aquesta tesi ha tingut com a eix principal de treball l'obtenció de membranes polimèriques selectives, considerant el carbó activat com a additiu per tal de sintetitzar membranes compostes i reactors de membrana enzimàtics, considerant el mateix carbó com a suport pels enzims.

En una primera etapa, s'han obtingut membranes polimèriques, tenint en compte una sèrie de variables a fi i efecte d'obtenir un ampli rang de membranes de diferents talls per processos de micro i ultrafiltració o altres futures aplicacions afins. En la consecució d'aquesta etapa, s'han conclòs els següents enunciats:

1.- De les variables estudiades: concentració de polímer, tipus de solvent i composició del bany de coagulació, la darrera és la que permet obtenir un ventall més ampli de morfologies per a processos de micro i ultrafiltració. La variació de la concentració de polímer les produeix també però més àmpliament, fet que implica la variació del tipus d'aplicació, obtenint membranes de morfologies consistents entre canals i porus.

2.- A fi i efecte d'obtenir una membrana amb una morfologia determinada (definida bàsicament per la regularitat, asimetria i mida i distribució de porus), cal correlacionar les propietats que la defineixen amb les condicions de síntesi. Això implica haver de quantificar aquests paràmetres, els quals s'obtenen qualitativament mitjançant tècniques existents (microscòpia electrònica d'escombratge, microscòpia de força atòmica, etc.).

3.- Davant la inexistència d'una eina capaç de quantificar els citats paràmetres, s'ha desenvolupat un programa informàtic que és capaç de fer-ho d'una manera ràpida i sistemàtica (IFME[®]), els resultats dels quals, obtinguts de l'anàlisi de les imatges de microscopi, han permès correlacionar els citats paràmetres amb les propietats de síntesi de les membranes, i per tant, permeten l'obtenció d'una membrana amb una morfologia determinada.

En una segona etapa, s'ha obtingut membranes compostes mitjançant l'addició de carbó activat, obtenint dos tipus de membranes: d'una sola capa i de dues capes. En la primera, el carbó s'addiciona juntament amb el polímer i el solvent, i quan s'obté el film polimèric (i posteriorment la membrana) s'obté una capa homogènia formada pel polímer i carbó. En la segona, el carbó s'addiciona en la part superior del film polimèric, abans d'obtenir la membrana, i això permet l'obtenció d'una membrana formada per dues capes. D'aquesta part, es destaquen les següents conclusions:

1.- La interacció entre el solvent (DMF) i el carbó activat causa el trencament de la partícula d'aquest darrer. La mida de final de partícula és indeterminada però inferior a les desenes de nanòmetres. Els resultats indiquen clarament la presència de carbó, però aquest no es pot detectar per cap de les tècniques microscòpiques.

2.- Precisament pel fet anterior, és possible immobilitzar carbó activat sobre la superfície d'una membrana. Amb d'altres substàncies de mida similar al carbó però que no presenten interacció amb el solvent, no és possible, ja que un cop es dipositen sobre la superfície del film i posteriorment, el sistema es submergeix en el bany de coagulació, les partícules escapen deixant forats en la membrana, cosa que provoca d'una banda disposar d'una membrana sense partícules, i de l'altre, la pèrdua de tota la capacitat de separació al contenir forats mil·limètrics. Això no passa amb el carbó activat.

3.- En les membranes d'una sola capa i considerant com a variable la càrrega de carbó, es conclou que quan aquesta és baixa, la morfologia de la membrana no varia significativament, en canvi, si la càrrega és gran, la morfologia de la capa porosa tampoc canvia però sí els macroforats que disminueixen en nombre i mida. Això implica que el tall de la membrana no varia però el flux es redueix. Tenint en compte la mida de partícula, les variacions no són significatives. Per tant, cal que la concentració de carbó sigui baixa.

Tant les membranes polimèriques com les compostes van ser objecte d'estudi d'altres propietats com el seu comportament mecànic, angle de contacte, flux, tall i selectivitat. D'aquests estudis, se'n conclouen els següents punts:

1.- Mecànicament i després de fer un estudi de tensió – estirament, existeix una variable que permet classificar les membranes en dos grups: la presència d'aigua en el bany de coagulació. Les membranes obtingudes amb qualsevol quantitat d'aigua en el bany de coagulació presenten un comportament mecànic molt diferent d'aquelles obtingudes sense aigua en el bany de coagulació (sent aquestes darreres més resistents i oferint menys allargament a trencament). La presència de carbó activat no té una influència significativa.

2.- Quan als angles de contacte, no s'observa una diferència significativa en les membranes compostes respecte a les polimèriques. De fet, en totes elles l'angle de contacte és molt similar en torn dels 46° (valor que indica el seu caràcter hidrofílic), a excepció de la membrana polimèrica obtinguda amb 100% d'aigua al bany de coagulació, que és encara significativament més hidrofílica.

3.- Les membranes obtingudes amb 20% de polisulfona presenten uns fluxos significativament més baixos que les membranes de polisulfona comercials, per bé que tenen un tall més baix. Existeix una clara relació entre el flux i el tall, de manera que a mesura que disminueix el tall, també ho fa el flux. El rang de tall de les membranes obtingudes oscil·la entre 25 i 700kDa. Les membranes amb tall més baix són les que tenen una selectivitat més alta. Entre les membranes polimèriques i les membranes compostes no s'observen diferències significatives en flux i tall. Això implica que és possible l'addició de carbó sense modificar les propietats del rendiment de les membranes polimèriques.

4.- Malgrat el valor de tall de les membranes s'utilitza molt sovint com una propietat intrínseca d'aquestes, està molt lluny de ser-ho ja que depèn de molts paràmetres com el tipus de solut, la concentració d'aquest en la solució que es filtra, la pressió, la importància de fenòmens com l'embrutiment de la membrana o la polarització, etc. Per tant, seria adequat usar el radi de porus de la membrana en comptes del tall en tots els casos.

5.- Els mètodes i tècniques existents per a caracteritzar les membranes no són suficients i presenten un alt grau d'imprecisió: el microscopi electrònic d'escombratge no ofereix els augments suficients per caracteritzar la capa nanoporosa, la qual determina bàsicament el tall de la membrana, a més a més, la preparació que requereix la mostra pot alterar les seves propietats. Amb el microscopi de força atòmica és sovint difícil d'aconseguir imatges amb la precisió i claredat suficient per determinar les mides dels porus i a més, els resultats acostumen a ser locals i no globals. Finalment, mitjançant tècniques experimentals, amb les quals s'acostuma a determinar la mida dels porus a partir dels resultats de tall [P29], són poc fiables degut a què com s'ha comentat, aquest darrer depèn massa d'altres paràmetres externs a la membrana.

Relacionades amb les anteriors conclusions, s'exposen a continuació aquelles relacionades amb l'estudi dels diversos mòduls usats amb CFD.

1.- El disseny del mòdul és un factor que influeix significativament en el rendiment de les membranes. Existeixen diverses variables com l'esforç damunt la membrana, la turbulència o l'estacionaritat del flux que determinen la importància de fenòmens com l'embrutiment o la polarització de la membrana. A mesura que aquests fenòmens són més importants, el flux disminueix i el valor de tall varia.

2.- Dels mòduls usats (circular, serpentí i rotatori), s'ha determinat que el circular ofereix un mal rendiment, almenys en comparació als altres. Caldria realitzar unes modificacions, relativament senzilles, les quals permetrien millorar-ne el rendiment. El mòdul rotatori ofereix un molt bon rendiment en especial a velocitats de rotació properes a 2000 rpm. Finalment, el mòdul serpentí té un rendiment entremig.

Finalment i en relació a l'obtenció dels reactors de membrana enzimàtics, se'n desprenen les següents conclusions:

1.- Els carbons activats presenten una bona capacitat d'adsorció del metall i de l'enzim directament, especialment, aquells carbons propis obtinguts en el laboratori a partir de la lignina.

2.- Tots els sistemes de reactors de membrana provats ofereixen reactivitat.

3.- Les cinètiques de reacció i separació han mostrat estar en una bona relació. El flux de permeat és el suficientment baix per tal de donar temps a què es produeixi reacció, fet que no té lloc amb les membranes comercials, on el flux és massa alt.

4.- Els reactors obtinguts amb enzim sòlid, i per tant, immobilitzats en la membrana per atrapament (sense enllaç químic), són els que han ofert una reactivitat més alta i són els més fàcils de controlar-ne les seves característiques degut a què els diversos components no interaccionen entre si. Així mateix, l'atrapament es mostra efectiu ja que no hi ha pèrdua d'enzim. Tanmateix, es requereixen diverses capes de membrana, cosa que fa que siguin menys compactes.

5.- S'han obtingut dos tipus de reactors de membrana amb enzim líquid enllaçat químicament a la membrana: els d'una i els de dues capes. En els de dues, la reactivitat és també notòria degut en bona part a que l'enzim està en contacte directe amb el fluid que es tracta, sense que la mostra final o retingut presenti productes de reacció. El principal avantatge d'aquest sistema és la baixa interacció entre els complexos carbó – metall – enzim o carbó – enzim amb el solvent, i les variables que això representaria. Finalment, els reactors d'una sola capa també presenten reactivitat encara que lleugerament menor. Tanmateix, són els que ofereixen una capacitat de separació de la membrana més propera a la original, donen capacitat difusiva a la membrana (degut als centres actius que existeixen a l'ample de tota la membrana) i són les més compactes.

6.- Amb els experiments realitzats, no es pot concloure que l'ús de metall augmenti l'adsorció d'enzim, i per tant augmenti la reactivitat de la membrana. Tanmateix, sí que hi ha indicis que mostren que la presència de l'esmentat metall podria millorar-ho.

Així doncs, l'última etapa d'aquesta tesi en la qual s'han sintetitzat uns primers reactors de membrana i s'han obtingut resultats preliminars, enceta una línia de treball futura, en la qual mitjançant l'optimització dels diversos paràmetres, es podria desencadenar l'obtenció de prometedors reactors enzimàtics a partir de l'ús de carbó activat en una matriu polimèrica, amb un ampli àmbit d'aplicació. En el propi dels oligosacàrids, l'obtenció de productes amb grau de polimerització baix, aïllats, a partir de mesclures d'oligòmers de mida molt diversa.

I a banda del citat treball futur a realitzar, també caldria destinar més recursos al programa informàtic IFME[®], per tal, d'una banda, de comercialitzar-lo (després de les nombroses mostres d'interès) i per altre, de millorar-ne certs aspectes com el tractament previ de les imatges. Quan al procés de formació de membranes, també cal investigar més ja que fenòmens com la formació de macroforats encara no està adequadament explicat, considerant les teories clàssiques però també d'altres com les fractàliques [P36, P37]. Finalment, referent a la caracterització de les membranes, també és evident que encara no és possible realitzar-ho rigorosament.

I finalment, per acabar aquesta tesi, manca respondre una última qüestió plantejada en la introducció de la mateixa. Continua essent vàlida la definició de membrana formulada per Mulder [B7], en què la definia com una barrera selectiva entre dues fases? Possiblement, llavors encara no es contemplava la membrana com a base d'altres processos distints als de separació, com ho és el de reacció. I això respon la segona qüestió, la recerca en membranes ja no es pot considerar recent, ja que amb elles es realitzen processos no contemplats en el seu inici.

“Des d'un cert angle, les membranes són allò que no semblen: estructures fractàliques, difícils d'explicar i desconegudes per molts, però tanmateix quotidianes, imprescindibles per la vida en la seva forma més orgànica i esperançadores per la vida en la seva forma més sintètica: en la dessalinització d'aigua, l'obtenció de medicaments, etc.”

Carles Torras i Font
De “Membranes” [P38], desembre de 2004.

Conclusions (English version)

The main purpose of this thesis was the synthesis of selective polymeric membranes, considering the activated carbon as an additive to obtain composite membranes and enzymatic membrane reactors, by using it as support for the enzymes due to its adsorption capacity.

In the first stage, polymeric membranes were obtained considering several variables in order to obtain a wide range of morphologies and therefore, membranes with different molecular weight cut-offs for micro and ultrafiltration processes or other future affine applications. The conclusions related to this stage are commented next:

1.- Three variables were considered: the polymer concentration, the type of solvent and the composition of the coagulation bath. The composition of the coagulation bath is the one which allows the obtention of the most wide range of morphologies for the cited processes. The variation of the polymer concentration produces also significant changes on the morphologies, but also causes the variation of the type of process in which the membranes can be used because of the different structures consisting between channels and pores.

2.- In order to obtain a membrane with a desired morphology (which is mainly defined by the number, distribution and size of the pores, symmetry and regularity), it is necessary to obtain correlations between the synthesis conditions and the cited parameters. It implies to quantify these parameters that are qualitatively obtained with the most used methods (scanning electron microscopy, atomic force microscopy, etc.).

3.- Since there is not any available tool that could be used specifically to quantify the cited parameters, a software capable to perform these analysis in a fast and systematic way was developed. By using the software, it is possible to correlate the morphological properties of the membranes with the synthesis conditions and therefore, it is possible to obtain a membrane with a desired morphology and optimize the membrane production process.

In the second stage of the work, two type of composite membranes were obtained by the addition of activated carbon, consisting on a single layer and on two layers. The first one was obtained by adding the activated carbon in the polymeric mixture and obtaining a homogeneous film and membrane. The second one was obtained by adding the activated carbon on the top of the produced film before immersing it in the coagulation bath and obtaining the membrane. Related to this stage, the next conclusions are formulated:

1.- The interaction between the activated carbon and the solvent causes the fracture of the particle carbon. The final size of the particle was not determined but it was less than 100 nanometers. The results indicated clearly the presence of the activated carbon in the membranes but it could not be detected with any of the microscopic techniques used.

2.- Because of this interaction, it is possible to immobilize activated carbon over the surface of the membrane. With other compounds of similar size but without interaction with the solvent, it is not possible since when the film with the particles is immersed into the coagulation bath, they escape from the film and pin holes remain on the final membrane, which abolishes its separation capability. It does not happen with the activated carbon.

3.- With monolayer composite membranes, and considering the amount of activated carbon added, when the charge is low the morphology of the membranes is not significantly modified, but when it is large, the number and the size of macrovoids is reduced although the porous structure is not significantly modified. It implies that the cut-off of the membranes does not change but the flux is reduced. The effect of the size of the particles on the morphology is not important. Therefore, the amount of activated carbon added in the polymeric mixture should be low.

The mechanical behavior, the contact angle, the flux and the cut-off of the polymeric and composite membranes were determined. From these studies, next conclusions arise:

1.- Mechanically and after the stress-strain tests, an important variable was found, which allows the classification of the membranes in two groups: the presence of water in the coagulation bath (independent of the concentration). The membranes obtained with water in the coagulation bath show a completely different mechanical behavior than those obtained without water; these last membranes are more resistant and exhibit minor strain at break. The presence of activated carbon does not have significant influence on the results.

2.- Related to the contact angles, no differences were found in the composite membranes in comparison with the polymeric ones. In fact and in all membranes, the contact angle is about 46° , value that indicates their hydrophilic character with the exception of the polymeric membrane obtained with 100% of water in the coagulation bath, which is more hydrophilic.

3.- The membranes obtained with 20% of polysulfone have more reduced fluxes compared with the commercial membranes, although the last ones have highest cut-offs. There is a clear relationship between the flux and the cut-off: as the flux decreases, the cut-off also decreases. The cut-off range of the produced membranes is between 25 and 700 kDa. The membranes with the lowest cut-off are those which are also more selective. No differences were found between polymeric and composite membranes related to their flux and cut-off. It indicates that it is possible to add activated carbon in the polymeric matrix without alter the performance of the precursor polymeric membranes.

4.- Although the cut-off is often used as an intrinsic property of the membranes, results show that it cannot be used in this sense, since it largely depends on several experimental conditions as the type of solute, its concentration, the pressure, the importance of related phenomena as the fouling, etc. Instead of using the cut-off, the pore sizes should be used always.

5.- The methods and techniques available to characterize the membranes are not enough developed and present a large degree of uncertainty. The scanning electron microscopy does not offer the sufficient magnification in order to characterize the structure of nanopores, which mainly determines the cut-off of the membrane. Also for the SEM, a sample preparation is required which can alter the membrane properties. Using the atomic force microscopy, it is often difficult to obtain images with the sufficient precision and clarity in order to determine the size of the nanopores and also, results are often local (instead of global). Finally, the experimental methods that are often used to determine the mean pore sizes from cut-off results [P29] have not liability because of the commented facts.

In relation with the previous conclusions, those obtained from the membrane modules CFD simulations are described next:

1.- The design of the module is a factor that influences significantly on the membrane performance. There are several parameters as the shear stress on the membrane, the turbulence and the stationarity of the flux that are related to phenomena as the membrane fouling or polarization.

2.- Considering the three flat membrane modules used (the circular, the channeled and the one containing rotating disks), it was determined that the circular offers a non adequate performance compared with the others. Some reliable modifications should be done in order to increase its efficiency. The module containing the rotating disk is the most efficient one, especially at rotating velocities about 2000 rpm. Finally, the channeled module has performance results between the other two.

In the last stage of the thesis, and concerning to the synthesis of enzymatic membrane reactors, next conclusions are achieved:

1.- Two activated carbons were used to investigate their adsorption capability: the commercial one used in previous stages and one prepared at our lab, which presented a significantly higher adsorption capability, and therefore, was mainly used.

2.- All the enzymatic membrane reactors prepared performed successfully, considering that reactivity was demonstrated in all of them.

3.- In all the prepared membranes, the reaction kinetics and the membrane flux corresponded each other. The membrane flux was low enough to allow sufficient time for the reaction to occur. It did not happen with commercial membranes that had a too high flux.

4.- The membrane reactors obtained with the solid enzyme and, therefore, immobilized between two membrane layers (without chemical bond) are those whose reactivity was the highest. Also, it is easy to control all the parameters that show influence in the synthesis process because of the absence of interactivity between them. The enzyme immobilization was successful as no enzyme was detected in any stream. The disadvantage is that the system requires two membrane layers which cause the system to be less compact.

5.- Two membrane reactors were produced with the liquid enzymatic complex: a monolayer reactor and a bilayered one, similarly to those composite membranes obtained before. Concerning to the reactor with two layers, the reactivity is also high because all the enzyme is in contact with the dextrane solution, although no reaction products were found in the retentate streams. The main advantage of this system is the low interactivity between the solvent and the carbon. Finally, the monolayer reactor has show also reactivity but it was lower compared with the other reactors. Nevertheless, it is the only reactor that maintains intact the separation capability of the membrane, and can be used also with diffusive processes without pressure because of the active sites that are established by the enzymatic complex, which is present in all the membrane structure. Finally, this is the most compact membrane reactor.

6.- Considering the number of experiments carried out, it is not possible to conclude that the presence of the metal increases the enzyme adsorption in order to have a higher reactivity in the membranes. Nevertheless, there are signals that reveal that with its presence, better results could be achieved.

Therefore, the last stage of this work in which several enzymatic membrane reactions were produced and preliminary results were obtained, initiates a future research line that, with the optimization of the several parameters that are involved, it would be possible to obtain promising enzymatic membrane reactors from polysulfone and activated carbon with a wide range of applications. Concerning to the oligosaccharides, the synthesis of compounds with a low and controlled degree of polymerization and separated from the initial mixture can be obtained.

Related also to future work, more resources should be invested to the IFME® software in order to commercialize it (after several proposals of interest) and also to improve some characteristics, for example, the image treatment. Concerning to the membrane synthesis process, more research should be done because several phenomena are still not fully explained, as the formation of the macrovoids, and considering the classic theory but also new approaches as the fractal one [P36, P37]. Finally and related to the characterization, more research should be done as it was demonstrated that it is still not possible to perform it adequately.

Bibliografia

Articles

- [P1] Aimar, P. et al. A contribution to the translation of retention curves into pore size distributions for sieving membranes. *Journal of Membrane Science* **54** (1990) 321-338.
- [P2] Altena, F.W. and Smolders, C.A. Calculation of Liquid-Liquid Phase Separation in a Ternary System of a Polymer in a Mixture of a Solvent and a Nonsolvent. *Macromolecules*, **15** (1982) 1491-1497.
- [P3] Amornrut, C.; Toida, T.; Imanari, T.; Woo, E.-R.; Park, H.; Linhardt, R.; Wu, S. J.; Kim, Y. S. A new sulfated α -galactan from clams with anti-HIV activity. *Carbohydr. Res.*, **321** (1999) 121–127.
- [P4] Ballinas, L., Torras, C., Fierro, V. and Garcia-Valls, R. Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65** (2004) 633-637.
- [P5] Bouzerar, R., Jaffrin, M.Y., Ding, L., Paullier, P. Influence of Geometry and Angular Velocity on Performance of a Rotating Disk Filter. *AIChE Journal* **46** (2000) 257-265.
- [P6] Butterfield, D. A.; Bhattachryya, D.; Daunert, S.; Bachas, L. Catalytic biofunctional membranes containing site-specifically immobilized enzyme arrays: a review. *Journal of Membrane Science* **181** (2001) 29-37.
- [P7] Chan-Jun Moon, Jung-heon Lee. Use of curdlan and activated carbon composed adsorbents for heavy metal removal. *Process Biochemistry* **40** (2005) 1279-1283.
- [P8] Díez, S. et al. Immobilized soft-metal affinity system for amino acids based on an 8-hydroxyquinoline-Pd(II) complex; characterization using glycine as a model. *Analytica Chimica Acta* **315** (1995) 339-345.
- [P9] Dulik, D. M., Fenselau, C. Use of immobilized enzymes in drug metabolism studies. *FASEB Journal* **2** (1988) 2235-2240.
- [P10] El-Marsy, M.M.; De Maio, A.; Di Martino, S.; Bencivenga, U.; Rossi, S.; Manzo, B.A.; Pagliuca, N.; Canciglia, P.; Portaccio, M.; Gaeta, F.S.; Mita, D.G. Modulation of immobilized enzyme activity by altering the hydrophobicity of nylon-grafted membranes: Part 2: Non-isothermal conditions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **9** (2000) 231-244.

- [P11] Espondaburu, O.R.; Bassols, G.B. Evaluación de la metodología potenciométrica para el dosaje de urea. *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana* **35** (2001) 237-245.
- [P12] Ferry, J.D. Statistical evaluation of sieve constants in ultrafiltration. *J. Gen. Physiol.* **20** (1936) 95-104.
- [P13] Fritzsche, A.K. et al. The structure and morphology of the skin of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes : A Comparative Atomic Force Microscope and Scanning Electron Microscope Study. *Journal of Applied Polymer* **11** (1992) 1945-1956.
- [P14] Graham, T. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **151** (1861) 183.
- [P15] Gumí, T. et al. Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR. *Journal of Membrane Science* **212** (2003) 123-134.
- [P16] Hsu, C.; Prausnitz, J.M. Thermodynamics of Polymer Compatibility in Ternary Systems. *Macromolecules* **7** (1974) 320.
- [P17] Ismail, A.F.; David, L.I.B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* **193** (2001) 1-18
- [P18] Jacob, S.; Jaffrin, M. Purification of Brown Cane Sugar Solutions by Ultrafiltration with Ceramic Membranes: Investigation of Membrane Fouling. *Separation Science and Technology*, **35** (2000) 989-1010.
- [P19] Kaiser, V., and Stropnik, C. Membranes from polysulfone/N,N-Dimethylacetamide/water system; structure and water flux. *Acta Chim. Slov.*, **47** (2000) 205-213.
- [P20] King M.A., Scotty, N., Klein, R.L., Meyer, E.M. Particle detection, number estimation, and feature measurement in gene transfer studies: optical fractionator stereology integrated with digital image processing and analysis. *Methods* **28** (2002) 293-299.
- [P21] Lindau, J., Jönsson, A.-S., Botino, A. Flux reduction of ultrafiltration membranes with different cut-off due to adsorption of a low-molecular weight hydrophobic solute-correlation between flux decline and pore size. *Journal of Membrane Science* **149** (1998) 11-20.
- [P22] Lobo-Castanon, M. J.; Alvarez-Crespo, S. L.; Alvarez-Gonzalez, M. I.; Saidman, S. B.; Miranda-Ordieres, A. J.; Tunon-Blanco, P. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser.A*, **3** (1998) 17-29.
- [P23] Mänttari, M.; Nyström, M. Critical flux in NF of high molar mass polysaccharides and effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science* **170** (2000) 257-273.
- [P24] Matz, R. The structure of cellulose acetate membranes II. The physical and transport characteristics of porous layer of anisotropic membranes. *Desalination* **11** (1972) 207.

- [P25] Porath, J., Carlsson, J., Olsson I. and Belfrage, G. Metal chelate affinity chromatography, a new approach to protein fractionation. *Nature* **258** (1975) 598-599.
- [P26] Porath, J. and Olin B. Immobilized Metal Ion Affinity Adsorption and Immobilized Metal Ion Affinity Chromatography of Biomaterials. Serum Protein Affinities for Gel-Immobilized Iron and Nickel Ions. *Biochemistry* **22** (1983) 1621-1630.
- [P27] Pujol, C. A.; Matulewicz, M. C.; Cerezo, A. S.; Damonte, E. B. Inhibitory action of an algal derived xylomannan on glycoprotein C- mediated biological properties of herpes simplex virus. *Phytomedicine*, **5** (1998) 205-208.
- [P28] Rao, K. P. Recent developments of collagen-based materials for medical applications and drug delivery systems. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **7** (1995) 623-645.
- [P29] Sang-Dae Bae, Masaki Sagehashi, Akiyoshi Sakoda. Activated carbon membrane with filamentous carbon for water treatment. *Carbon* **41** (2003) 2973-2979.
- [P30] Shojaie, S.S., Krantz, W.B., Greenberg A.R., Dense Polymer Film and Membrane Formation via the Dry-Cast Process. Parts I and II. *Journal of Membrane Science* **94** (1994) 255-298.
- [P31] Shojaie, S.S., Krantz, W.B. and Greenberg, A.R. Dense polymer film and membrane formation via the dry/wet phase separation. *Journal of Membrane Science* **88** (1994) 1-19.
- [P32] Shuguang, L., Chengzhang, J., Yuanqi, Z. The investigation of Solution Thermodynamics for the Polysulfone – DMA_c – Water system. *Desalination* **62** (1987) 79-88.
- [P33] Smolders, C.A., Reuvers, A.J., Boom, R.M. and Wienk, I.M. Microstructures in phase-inversion membranes. Part I: Formation of Macrovoids. *Journal of Membrane Science* **73** (1992) 259-275.
- [P34] Stropnik, C., Germic, L., Zerjal, B. Morphology Variety and Formation Mechanisms of Polymeric Membranes Prepared by Wet Phase Inversion. *Journal of Applied Polymer Science*, **61** (1996) 1821-1830.
- [P35] Svec, F.; Gemeiner, P. Engineering aspects of carriers for immobilized biocatalysts. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, **13** (1995) 217-235.
- [P36] Tam, C.M. and Tremblay, A.Y. Membranes as fractals: implication and consequences. *Desalination* **90** (1993) 77-91.
- [P37] Tam, C.M., Matsuura, T. and Tremblay, A.Y. The fractal nature of membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **147** (1991) 206-212.
- [P38] Torras Font, Carles. Membranes. *Rels (revista d'idees i cultura)* **4** (2004) 67.

- [P39] Torras, C. & Garcia-Valls, R. Quantification of membrane morphology by interpretation of scanning electron microscopy images. *Journal of Membrane Science* **233** (2004) 119-127.
- [P40] Üçer, A. et al. Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption. *Separation and Purification Technology*. In press.
- [P41] Vankelecom, I.F.J., Merckx, E., Lutus, M., Uytterhoeven, J.B. Incorporation of zeolites in polyimide membranes. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 1318.
- [P42] Vital, J., Ramos, A.M., Silva, I.F., Valente, H., Castanheiro, J.E. Hydration of pinene over zeolites and activated carbons dispersed in polymeric membranes. *Cat. Today* **56** (2000) 167.
- [P43] Watson, K.; Gooderham, N. K.; Davies, D. S.; Edwards, R. J. Interaction of the transactivating protein HIV-1 tat with sulphated polysaccharides. *Biochemical Pharmacology*, **57** (1999) 775-783.
- [P44] Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 2493.
- [P45] Yoshikawa, M., Shimada, H., Tsubouch, K., Kondo, Y. Specialty polymeric membranes: 12. Pervaporation of benzene-cyclohexane mixtures through carbon graphite-nylon 6 composite membranes. *Journal of Membrane Science* **177** (2000) 49.
- [P46] Zimmerman, C.M.; Singh, A.; Koros, W.J. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science* **137** (1997) 145-154.

Llibres

- [B1] Bouhallab, S. Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire. Tech. Doc. Lavoisier. Paris, 1998.
- [B2] Domingo, J., Estadística tècnica: una introducció constructivista. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 1997. ISBN: 84-88693-87-7.
- [B3] Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [B4] Hawley. Diccionario de química y de productos químicos. Ediciones Omega, 1993. ISBN: 84-282-0891-3.
- [B5] Membrane Industrial Catalog. Osmonics Desal. P/N: 1163302 Rev. A.
- [B6] Montané, D., Salvadó, J., Farriol, X., Vidal, P., Jollez P., Chornet, E. Polysaccharides from Biomass via Thermomechanical Process, in Polysaccharides Structural, Diversity and functional versatility S. Dumitriu (ed). Marcel Dekker Inc., N. Y. USA, 1998, p. 1083.
- [B7] Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1997, p.162.

- [B8] Pinnau I., Freeman B.D. Formation and modification of polymeric membranes: overview. American Chemical Society, 2000. ISBN: 0-8412-3604-6.
- [B9] Pinnau, I., Freeman B.D., Membrane formation and modification. American Chemical Society, Washington DC, USA, 2000, p. 87.
- [B10] Slejko, F. L. Adsorption Technology. Marcel Dekker (New York, 1985). ISBN: 0-8247-7285-7.
- [B11] Suzuki, M. Adsorption Engineering. Elsevier (Amsterdam, 1990). ISBN: 0-444-98802-5.
- [B12] Vanyo, J.P. Rotating fluids in engineering and science. Butterworth-Heinemann, 1993. ISBN: 0-7506-9261-8.
- [B13] White, F.M. Viscous fluid flow. 2a edició, McGraw-Hill, 1991. ISBN: 0-07-069712-4.
- [B14] Wisniak, J. And Tamir, A. Mixing and Excess Thermodynamic Properties, Elsevier, Amsterdam, 1978.

Tesis

- [T1] Altena, F.W., PhD. Thesis, University of Twente, 1984.
- [T2] Gumí, T. Membranes en la separació enantiomèrica del fàrmac propranolol. Desenvolupament i caracterització. Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- [T3] Kools, W.F.C. Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems. Doctoral thesis. University of Twente, 1998. ISBN: 90-365-10961.
- [T4] Reuvers, A.J. Membrane formation: diffusion induced demixing processes in ternary polymeric systems. PhD Thesis, University of Twente, 1987.
- [T5] Ríos, C. Desenvolupament de mètodes de preconcentració emprant membranes líquides suportades i extracció en fase sòlida per a la determinació de l'herbicida glifosat i el seu metabòlit AMPA en aigües naturals. Tesi doctoral. Universitat de Girona. ISBN: 84-688-8276-3.
- [T6] Rodríguez, A. Metodología para el retrofit de procesos químicos basada en una representación jerárquica. Universitat Rovira i Virgili, 2005.
- [T7] Shojaie, S.S., Polymeric Dense Films and Membranes via the Dry-Cast Phase-Inversion Process: Modeling, Casting, and Morphological Studies. Ph.D. dissertation, University of Colorado at Boulder, 1992.

Pàgines web, patents, programes informàtics i altres

- [W1] C. Torras, IFME®. Registered software 02/2003/3395, Spain.
- [W2] Hisado, K; Yasukazu, N., US Patent 5484715 (1996).

- [W3] Matlab® function ref.: http://www.mathworks.com/access/helpdesk_r12p1/help/techdoc/ref/cov.shtml
- [W4] Software AIM. Satellite image interpretation. <http://www.africover.org/software.htm>
- [W5] Software Image-Pro. Image analysis software. <http://www.mediacy.com>
- [W6] Solvay Polymers. <http://www.solvaymembranes.com>.
- [W7] WSxM® software. Nanotec Electronics. <http://www.nanotec.es>
- [W8] GE Technologies. <http://www.gewater.com/index.jsp>
- [W9] J. Pallarès. Apunts d'assignatures. Dep. Eng. Mecànica, Universitat Rovira i Virgili, 2004
- [W10] Allegrezza, A. E. Void formation in asymmetric membranes – effects of manufacturing variables. Proceedings of ICOM congress, Heidelberg (1993).
- [W11] Manual d'operació del microscopi de força atòmica Digital Instruments, model 3400 Series.

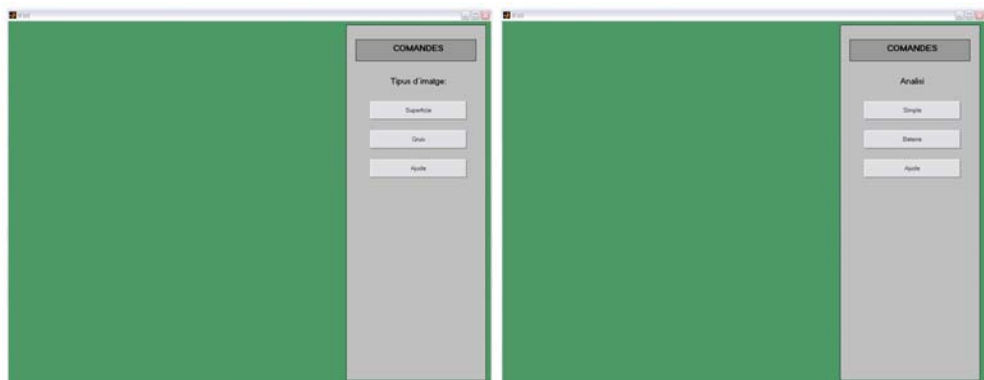
Annex 1.- Captures de pantalla del programa informàtic IFME®

A continuació es mostra l'anàlisi d'una fotografia de SEM amb el programa informàtic IFME®, desenvolupat en aquesta tesi. L'objectiu és una demostració pràctica al lector sobre com funciona el programa mitjançant captures de pantalla.

Quan s'executa el programa, es detecta primerament la resolució de la pantalla, es dimensiona l'interfície i es selecciona l'idioma de la mateixa.

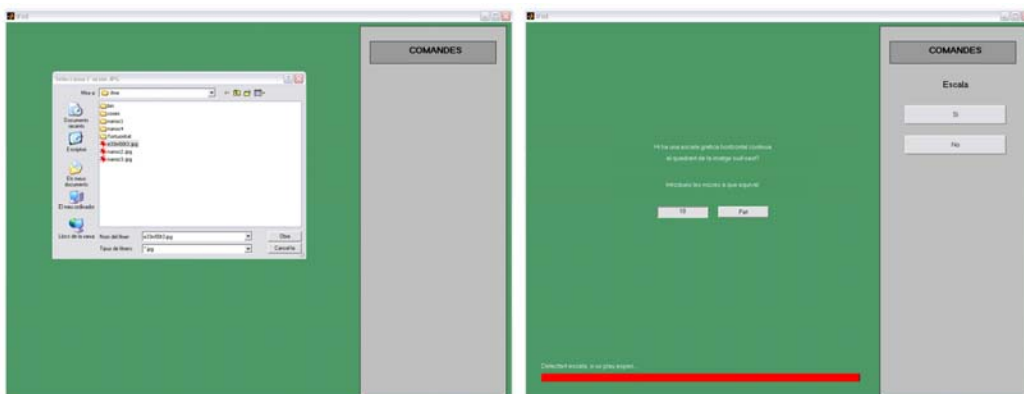


A continuació es selecciona si es vol analitzar una imatge de superfície o de gruix, i s'indica si s'anitzaran diverses imatges d'una membrana o només una.

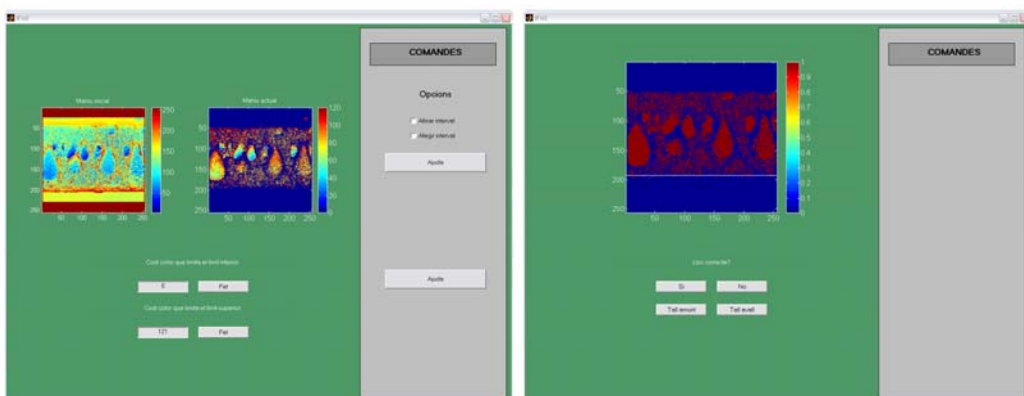


Amb això és te en compte per si s'ha de fer posteriorment una anàlisi estadística de les diverses imatges, a fi i efecte d'obtenir resultats globals i representatius.

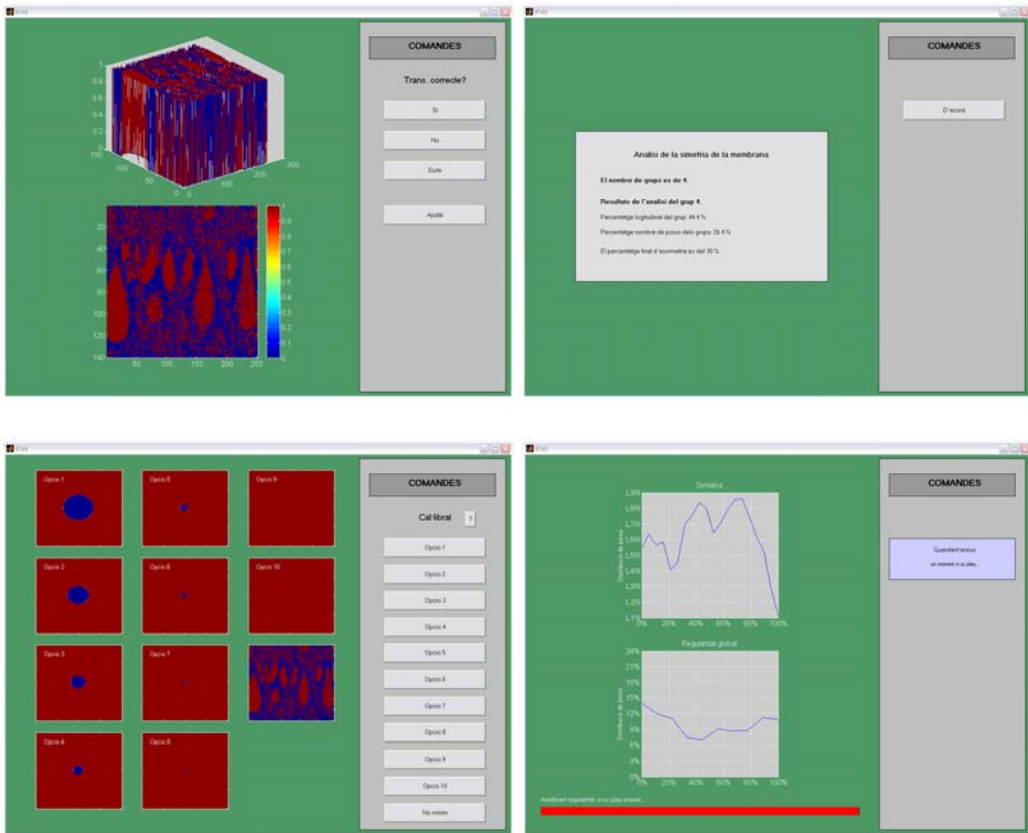
A continuació, es selecciona l'arxiu a analitzar i es detecta si la fotografia inclou una escala gràfica.



El següent pas és seleccionar aquells punts de la imatge que defineixen els porus. I seguidament, es selecciona aquella part de la fotografia que correspon a la membrana (descartant tots els punts de fons).



Amb aquests passos, el tractament de la imatge es conclou. Llavors, es mostra la nova imatge transformada que només hauria de contenir aquells punts que defineixen els porus. El programa permet continuar, repetir el tractament o sortir. Cas que es continuï, s'analitza la simetria si s'escau i posteriorment, s'analitza la regularitat de la membrana, el número i distribució de porus. Prèviament, es dóna l'opció de definir la mida del porus més petit, per tal de descartar possible soroll de fons, que no s'hagi pogut eliminar en la part del tractament de la imatge.



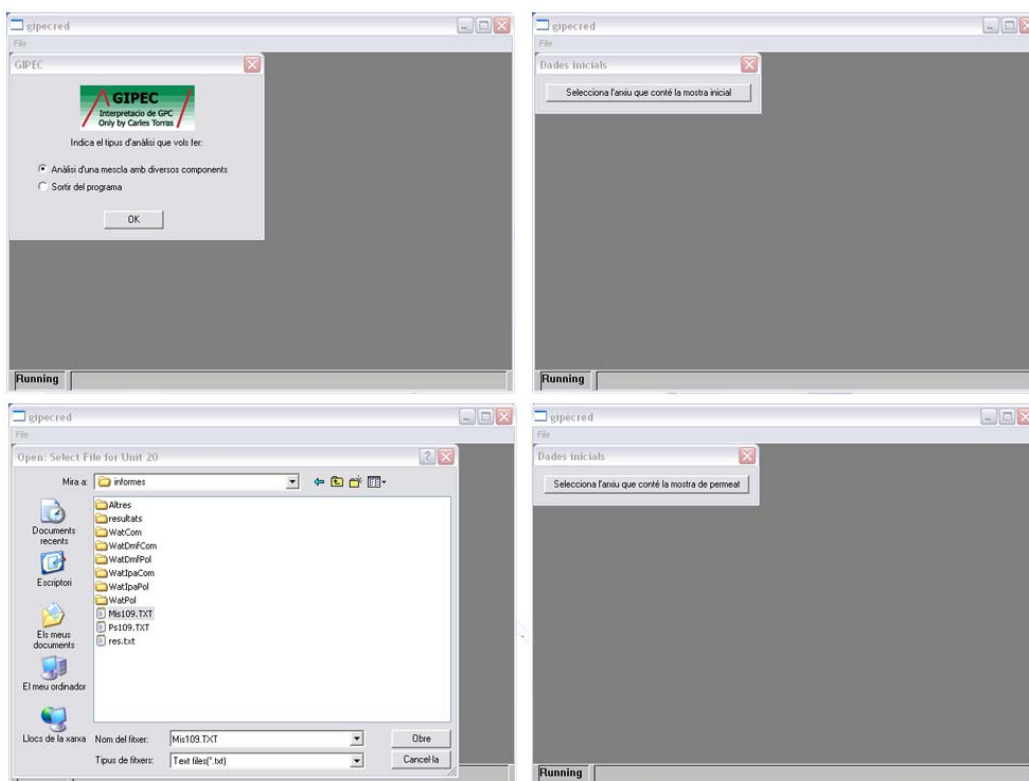
Finalment, s'obtenen els resultats tant en format gràfic com numèric.



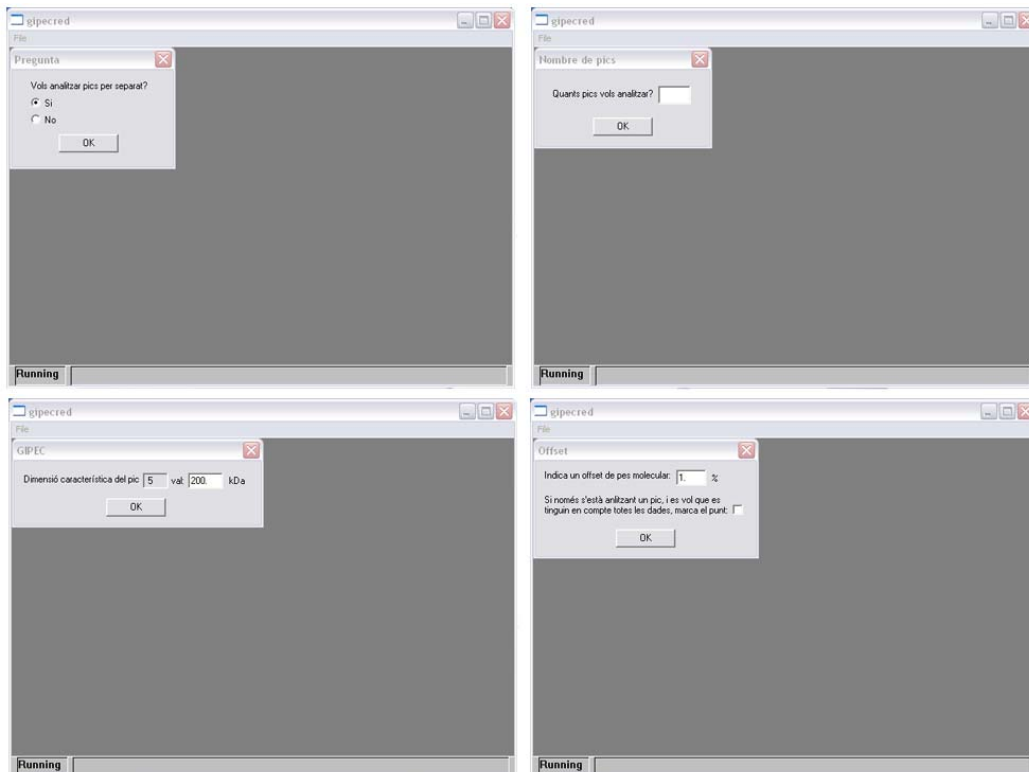
Annex 2.- Captures de pantalla del programa informàtic GIPEC

A continuació es mostra la interpretació dels resultats obtinguts mitjançant cromatografia de permeació de gel (GPC) de la mostra inicial i de la de permeat d'un experiment de filtració, realitzada mitjançant el programa informàtic GIPEC, desenvolupat en aquesta tesi.

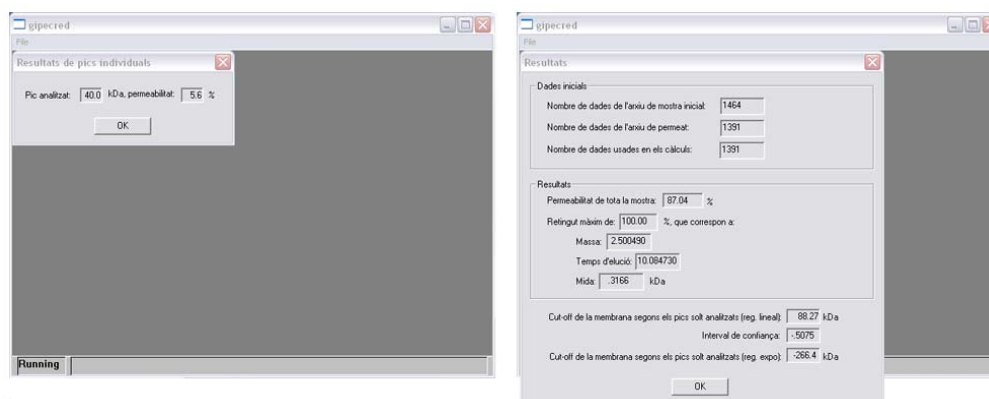
Un cop s'inicia el programa, es demana a l'usuari que seleccioni els arxius de resultats en format text, corresponents a la mostra inicial i a la de permeat, els quals han estat generats per la GPC.



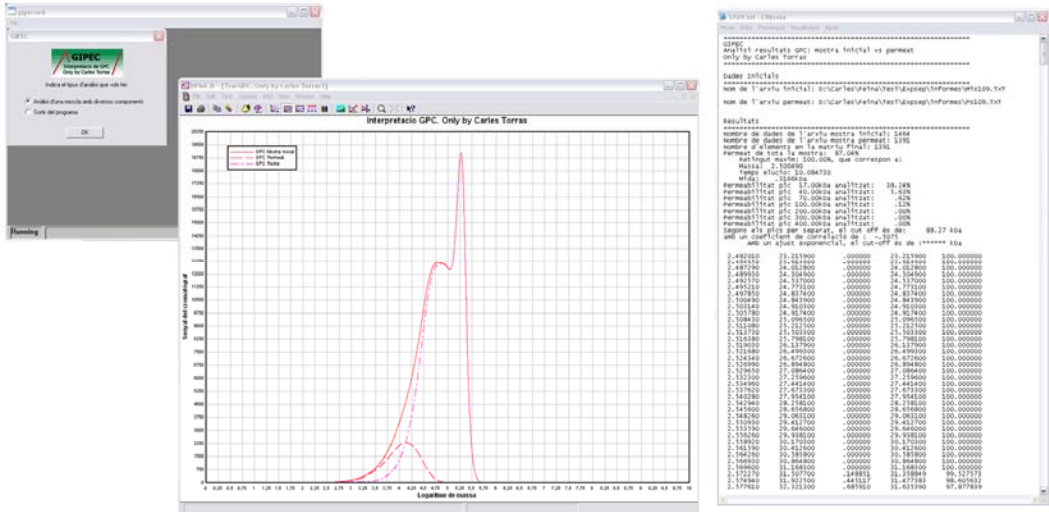
A continuació es demana a l'usuari si es volen analitzar pics corresponents a diversos components o no, entenent en aquest darrer cas que el senyal cromatogràfic correspon a un sol component. Si el senyal conté pics corresponents a diversos components, es demana quants i s'indica per cada un a quina mida correspon.



Un cop s'han introduït les mides dels diversos components, es demana a l'usuari que indiqui si per cada component s'ha de tenir en compte només el punt exacte a què correspon (llavors no es mesura una àrea de cromatograma sinó una alçada) o es vol definir un determinat interval que es consideri que correspon tot al mateix component (llavors sí que es mesura àrea).



Finalment, el programa mostra els resultats tant gràfics com numèrics corresponents a la permeabilitat de cada component (si s'escau), i el tall calculat de la membrana a partir de correlacionar aquests valors per diversos tipus de corbes.



Appendix 3.- Relevant references

In this final section of the thesis, a reproduction of the most relevant publications is presented. The objective is to let non-Catalan speakers to understand the contents of the work presented in this document. Almost all the contents of the thesis is covered by the articles presented next, although in several cases, in a not so detailed way. So, it is suggested to the reader, not only examine the publications, but also follow them with the figures presented on the whole document in order to not miss any detail.

In the next table, a correspondence between the contents of the thesis and the publications included is established.

Chapter of the thesis	Publication related
Chapter 1 & 2	These chapters correspond to introductions, and so far, there are no references available.
Chapter 3	Reference 1
Chapter 4	Reference 2
Chapter 5	Reference 2
Chapter 6	This chapter includes two sections. The first one is related to CFD studies which corresponds to publications 3 & 4. The second section is related to membrane's performance and corresponds to publication 2
Chapter 7	Reference 5 & 6
Chapter 8	This chapter corresponds to the conclusions, which is integrally translated.

Reference 1

The first reference corresponds to a paper published in Journal of Membrane Science, which covers the third chapter of this document.

C. Torras and R. Garcia-Valls. Quantification of membrane morphology by interpretation of Scanning Electron Microscopy Images. *Journal of Membrane Science* **233** (2004) 119-127.



Quantification of membrane morphology by interpretation of scanning electron microscopy images

Carles Torras, Ricard Garcia-Valls*

Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans 26, 43007 Tarragona, Catalunya, Spain

Received 11 April 2003; received in revised form 14 November 2003; accepted 11 December 2003

Abstract

The preparation of new tailored membranes requires a high level of optimization. With this objective in mind, all the parameters, including the morphology of the prepared membranes, must be quantified. To this end, here we present a new software that can analyze photographs of membrane surfaces or cross-sections obtained by scanning electron microscopy (SEM). The main objective of the software is to analyze the photographs quantitatively, systematically and quickly. Single or multiple photographs can be analyzed, they can be transformed (image size, canvas size and layer selection) and the presence of a graphical scale is detected or can be introduced by the user. The regularity, the symmetry, and the number of pores and a brief statistical report is provided. Graphical and numerical results are also given. The influence of the preparation parameters can be quantified as an effect on the morphology of the membranes. This article presents the results of applying the program on our new membranes and a quantitative analysis of a series of membranes obtained from the literature.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Membranes; SEM; Software; Image interpretation

1. Introduction

SEM is an important tool for investigators who work in the field of membranes [1]. When the morphology of a membrane has to be studied, SEM is often used so that photographs on a micron scale, or even smaller, can be obtained, and the distribution and size of the pores can be observed.

Sometimes, however, problems arise when the photographs taken with the microscope have to be interpreted. They are often interpreted manually and qualitatively and the time invested in the task is a disadvantage [2,3]. So there is a need for a tool that will make this interpretation systematic, quantitative and fast.

The objective of this work is to solve this problem. We were doing research in the preparation of tailored membranes and came up against the problem of the lack of quantification of the morphological parameters. So we needed to develop some software capable of interpreting the photographs. There are several programs on the market that can analyze images, but it is more difficult to find a program

capable of scanning a SEM membrane photograph and extracting the desired information [4–6].

The software was produced by using the Matlab© environment [7], a powerful and useful software, particularly when working with matrices and graphics. In this first version of IFME®, Matlab© is required to run the program.

IFME® analyses the colors of the image. The pores of the membranes are simply holes, which by definition have a certain depth on the surface. The depth is interpreted on the image by a change in color, often darker, and it is this that IFME® detects and quantifies.

This article shows how the program quantifies the morphological studies and how useful it can be when analyzing the effect of parametric variation on the optimization process for the fabrication of tailored membranes.

2. Program structure

A modular system was used to program IFME® with the Matlab© code. There are a total of ten scripts divided into six main modules, which process the images and compute the items of the image analysis, and four complementary

* Corresponding author. Tel.: +34-977-55-96-11.

E-mail address: rgarcia@etseq.urv.es (R. Garcia-Valls).

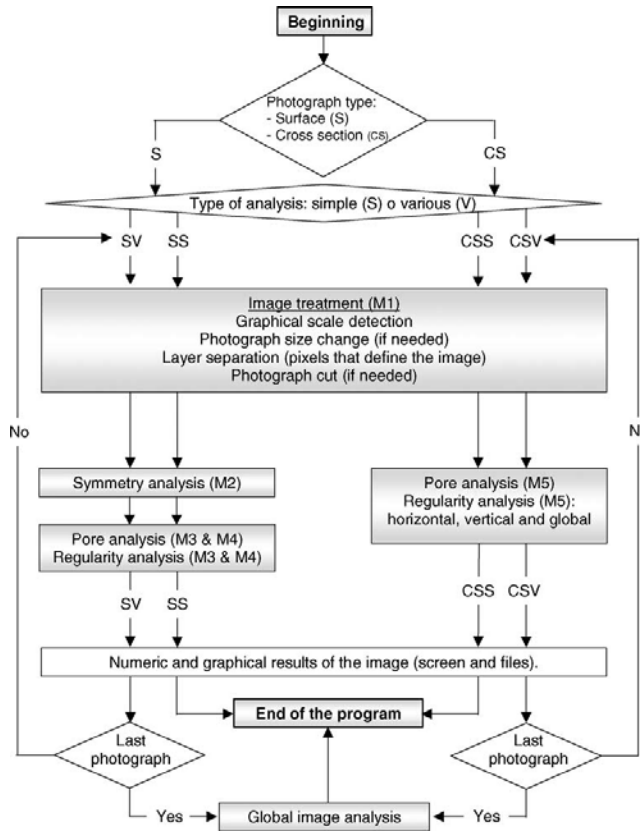


Fig. 1. Block diagram of the operation of the program. M# refers to the module number.

modules, which control the program execution, the graphical interface, etc. Fig. 1 shows the block diagram of the operation of the program.

Module 1 processes the image treatment in four steps. First of all, if a graphical scale exists, it is detected; if it does not, it can be introduced. If a scale is introduced (in one of the two forms) the results are shown in units of length; otherwise they are shown as a percentage. Secondly, the image can be resized so that the matrices are suitable for making the calculations. Excessive sizes require too much computing time. Then the image is divided in several considering colors intervals. The objective is to obtain an image which contains only the pixels that define the pores; several aids are given to achieve it. Finally, the image can be cut to obtain the zone that just describes the membrane.

After the first module, modules 3–5 are activated if a cross-section analysis is done. Otherwise module 5 is activated so that a surface analysis can be made.

Module 2 determines the symmetry of the membrane in terms of *degree of asymmetry* (DA). Zones with different pore densities are identified along the direction of the flux. This is done by counting the number of pixels in a pore per file or column (depending on the orientation of the image)

of the matrix. The result is a vector that contains inflection points that determine what is defined as a symmetry group. In other words, the vector can branch into several others by using the inflection points as unit separations. The asymmetry of the membrane will increase if the differences in density of each symmetry group increase. In order to calculate the DA of the photograph, a factor (f) of each symmetry group is calculated. This factor is obtained by multiplying the length of the symmetry group and the area of it that is occupied by pores. The differences between these factors determine the DA, which is calculated as Eq. (1) (definition of the degree of asymmetry) shows (g is the number of symmetry groups and F the sum of all f):

$$DA (\%) = \sum_{i=1}^g \left| \frac{(100/g) - (f_i/F) \times 100}{g} \right| \quad (1)$$

We established this expression on the basis of the following facts. First of all, if the length and the number of pores of each group are the same, f is the same for each group and DA is zero. In the formula, the result of the difference between the factor of each group and factor of a 100% symmetric membrane is divided by the number of groups. This

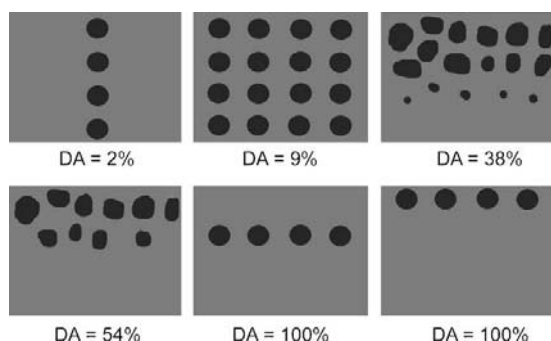


Fig. 2. Degree of asymmetry of various samples.

is supported by the fact that the membranes which contain a high number of groups are the ones that contain lots of pores and, inversely, the membranes that have few symmetry groups are those which contain few pores and the difference between them are greater or more perceptible. If there are many groups, the number of subtractions is big and it yields an unjustifiably high DA because it is not caused by the differences of the pores but by the number of symmetry groups. On the other hand, if there are few groups, the difference between the factor of each group and the factor of a symmetric membrane is caused only by the differences of the pores and not by the number of sums. Fig. 2 shows some examples of this; notice that the direction is important when analyzing cross-section pictures.

Modules 3 and 4 determine the regularity of the membrane in the perpendicular direction of the flux. The membrane should be regular in this direction because, independently of the zone, the fluid should find the same pore distribution (in terms of size and number). In order to calculate the regularity, the matrix is divided into several files and/or columns, and for each one a number is obtained from the number of pixels that define the pores. All these numbers make up a vector which, after being normalized to values between 0 and 1 (so that results can be compared), is used to calculate first the covariance and then the regularity. The covariance is calculated using Eq. (2) (definition of covariance) [8] and taking into account that $\mu_i = E x_i$ and that x_i are the samples and E the mathematical expectation:

$$\text{cov}(x_1, y_1) = E[(x_1 - \mu_1)(x_2 - \mu_2)] \quad (2)$$

The program also determines the number of pores and the mean, maximum and minimum sizes. The pore size distribution and the standard deviation are also calculated.

Module 5 makes the same analysis as modules 3 and 4 with the difference that the regularity is calculated by determining the regularity of the membrane in the two directions because in a surface analysis, regularity is applicable to both of them.

Finally, module 6 is executed if more than one image is analyzed and the results of a whole membrane are obtained by using several images. In this case the mean value and

the confidence interval (CI) are calculated for the following items: number and size of pores, regularity and symmetry. The standard deviation of all of them is also computed. The CI is defined according to the conditions of samples, in this case and in agreement with Ref. [9], the suitable definition should use the Student- t distribution.

Results are obtained both numerically and graphically, both of which are saved in files that can be specified by the user.

3. Results and discussion

This section shows the results of applying IFME[®] to several photographs. Several photographs of surfaces and cross-sections are analyzed. The confidence in the results obtained is directly related to the quality of the image analyzed. In order to achieve high confidence results, two facts should be considered: the quality of a photograph in terms of pore clarity, but also the layer selection when the image is processed in the first part of the program.

3.1. Analysis of a membrane surface

In the first example (Fig. 3), a surface photograph is analyzed. The pores are quite small in comparison to the size of the image. In these cases, analysis is more difficult. First of all, the layer separation must be very precise (discrimination of the pixels concerned to the pores but not to the surface). Secondly, the short distance between the pores sometimes prevents them both from being identified. And finally, dust can be left behind after the layer separation, which can prevent the calibration from working properly.

When the program is running, the graphical scale is detected (2 mm). Then, the image is transformed: it is re-sized and the layer that defines the pores is selected. Secondly the regularity and the pores are analyzed. The numerical results are shown in Table 1 (Figs. 4 and 5).

In this case, there are a lot of pores. This helps to reduce the irregularity because the probability of equalizing the number of pores per column and file can depend on how

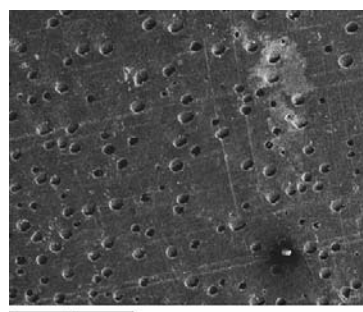


Fig. 3. Original photograph of a surface membrane. Author: Carles Torras Font.

Table 1
Numerical results of a surface membrane

Item	Result
Image area (mm ²)	26.5
Total number of pores	140
Mean size of the pores (μm)	79.81
Biggest pore size (μm)	246.0
Smallest pore size (μm)	52.94
Standard deviation	0.0197
Horizontal irregularity	0.00060
Vertical irregularity	0.00077
Global irregularity	0.00067

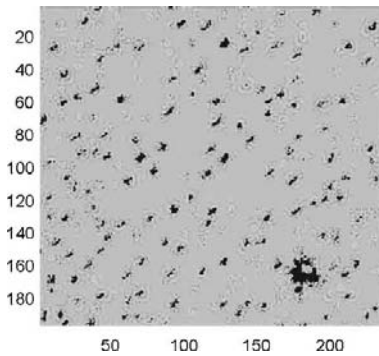


Fig. 4. Transformed photograph of a surface membrane.

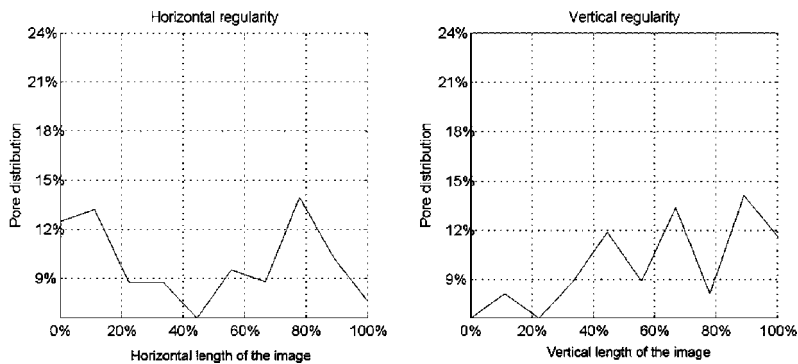


Fig. 5. Graphical results of the regularity of a surface membrane.

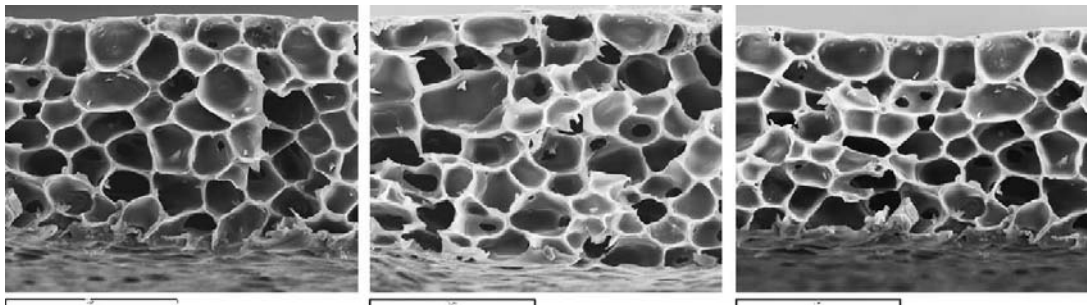


Fig. 6. Original photographs of membrane cross-sections. Author: Carles Torras Font.

Table 2
Numerical symmetry results of membrane cross-sections

	Photograph 1	Photograph 2	Photograph 3
Number of symmetry groups	7	7	7
Final degree of asymmetry (%)	7	11	8

the algorithm works (see the section above). Irregularity in this case is low, which indicates a regular membrane.

3.2. Analysis of a membrane cross-section

In this section, the cross-section of a membrane is analyzed. Three photographs of a cross-section were taken. The images obtained by SEM are shown in Fig. 6.

First of all, the images are processed. After the graphical scales are detected, the matrices are reduced four times so that they are of a suitable size (257 × 257 both of them). Next, the layer selection is carried out and finally the images are horizontally cut in order to remove the external points of the cross-section. The results of this transformation are shown in Fig. 7.

Afterwards, the second module of the software is applied by using the cross-section analysis. Table 2 and Fig. 8 show some numerical and graphical results concerning the sym-

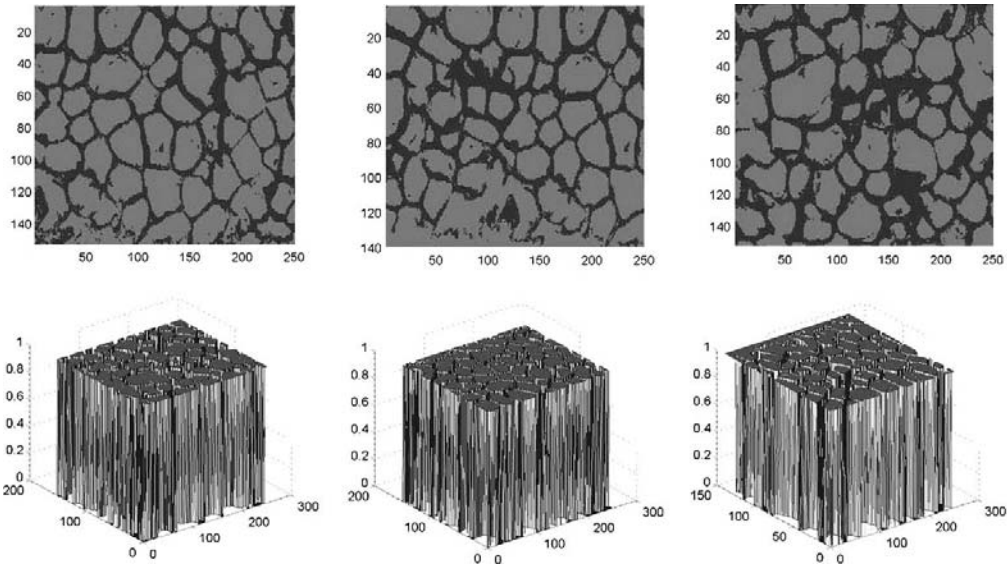


Fig. 7. Transformed photographs of membrane cross-sections.

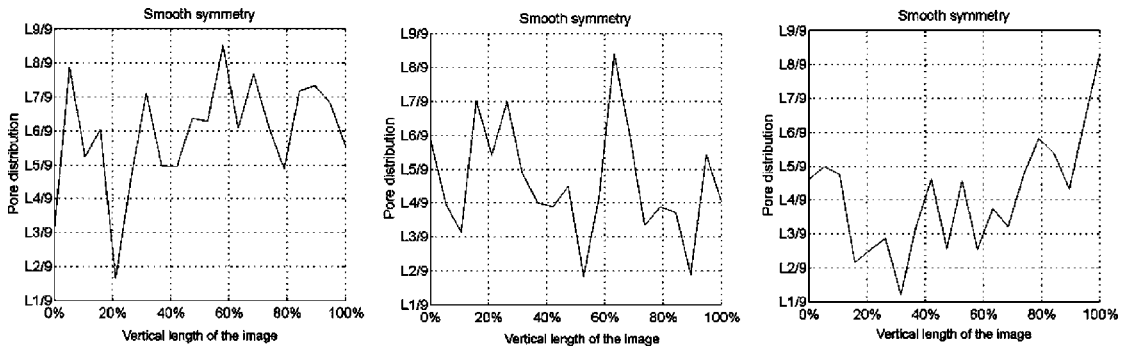


Fig. 8. Graphical results of symmetry of membrane cross-sections.

metry of the three photographs. In both cases, the results show that the membrane is highly symmetric. In fact, the results of the three photographs are very similar to what can be seen on the images.

The next step is the regularity analysis, which also includes the statistics of the pores. Fig. 9 shows the graphical results of the regularity analysis, and Table 3 presents the numerical results of the statistics of the pores.

It should be noticed that, as the symmetry analysis shows, the results of all the photographs are very similar. This is quantified in the global results of the membrane shown in Fig. 10; the confidence interval as well as the standard deviation is quite small.

The mean pore sizes are quite similar for the three photographs. The smallest mean size is that of the second image; the area of the image is also the smallest of them all. In fact, the ratio between the area of the image and the mean

size of the pores is 980, 897 and 1015, respectively. The ratio for the second image is the lowest, which implies that the pore size is bigger, and this is supported by the fact that the value of the biggest pore size is the biggest of the three photographs. This reflects the reality since the second image

Table 3
Numerical results of the regularity and pores of membrane cross-sections

	Photograph 1	Photograph 2	Photograph 3
Image area (μm^2)	9404	7043	9649
Number of pores	62	62	63
Mean size of pores (μm)	9.5917	7.8527	9.5032
Biggest pore size (μm)	15.308	15.689	17.020
Smallest pore size (μm)	5.2135	4.2396	5.2923
Standard deviation	0.5953	0.6449	0.6115
Global irregularity	0.0013	0.0015	0.0017

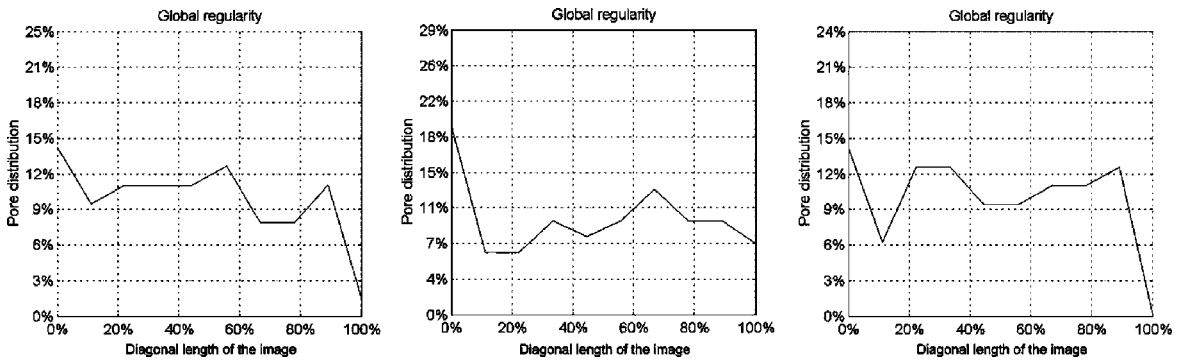


Fig. 9. Graphical results of the regularity of membrane cross-sections.

```

GLOBAL RESULTS OF THE MEMBRANE
=====
Number of analyzed images: 3

Mean number of pores: 62±1
Standard deviation: 0.57735

Mean pore size: 8.9825µm ± 2.4334µm
Standard deviation: 0.97948

Mean pore irregularity: 0.00151±0.000556
Standard deviation: 0.000224

Mean membrane symmetry: 8.7824% ± 21.818%
Standard deviation: 8.7824

```

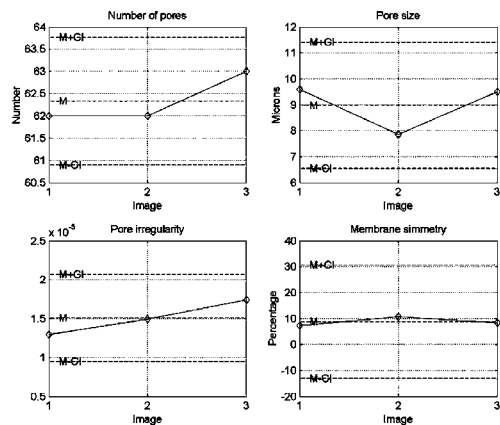


Fig. 10. Global numerical (a) and graphical (b) results of membrane cross-sections.

contains the biggest pores (see the left side of the second image of Fig. 6).

3.3. Membranes with dense top layer variations

In this section, six membranes with changes in their dense layers are analyzed. The program establishes a numerical correlation between the dense layer and the preparation conditions, which were used to produce the membranes. Therefore, tailored membranes can be produced by following the relations obtained with the image analysis. Fig. 11 shows the original images.

The membranes were prepared using polysulfone as polymer (20% (w/w) concentration) and dimethylformamide (DMF) as solvent in the casting solution. The coagulation bath consisted of a mixture of isopropyl alcohol (IPA) and DMF. The proportions were 100.0:0.0; 85.7:14.3; 75.0:25.0; 66.7:33.3; 54.4:45.5 and 42.8:57.2. The dense top layer was largest when no solvent was present. On the other hand, the dense layer was totally eliminated when the percentage in volume of IPA was not greater than 42.8%.

Image analysis with IFME[®] made it possible to establish relationships between the percentage of solvent in the coagulation bath and such properties as asymmetry (given by the dense top layer), porosity (number of pores per square micrometer) and pore size. Table 4 shows the numerical results obtained with the software.

In this case, the asymmetry depends on the dense top layer: as it decreases, the membrane becomes more symmetric. Also, the pore size increases as the dense top layer decreases, which leads to a decrease in the porosity because

Table 4
Numerical results of membranes with dense top layer variations

DMF (%)	Asymmetry (%)	Porosity (p/µm ²)	Pore size (µm)	S.D.	Irregularity
0.0	16	0.205	1.47	0.1493	0.00030
14.3	17	0.156	1.72	0.1118	0.00016
25.0	18	0.087	2.30	0.1088	0.00034
33.3	12	0.115	1.99	0.0864	0.00018
45.5	08	0.084	2.44	0.1181	0.00032
57.2	05	0.059	3.15	0.1611	0.00045

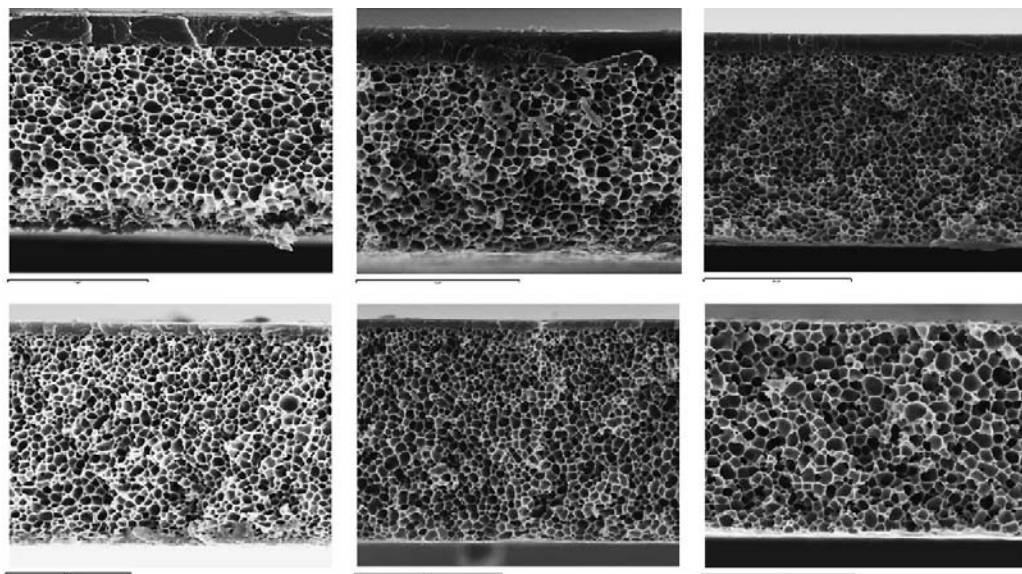


Fig. 11. Original photographs of membranes with top layer variations. Author: Carles Torras Font.

of the lower pore number. The standard deviation of the pore size and the regularity of the membranes are constant in all six membranes.

Fig. 12(a) and (b) shows how the above properties, the thickness of the membranes and the length of the dense layer are related to the variation in the percentage volume of DMF.

It can be seen that the thickness of the membrane increases as the dense top layer decreases due to a mass balance. As the mass per unit of surface should be the same in both cases, the decrease in the dense layer involves an increase in the thickness since the porous layer contains less mass.

The correlation factors vary from 0.76 to 0.95, which indicates a clear tendency of the properties studied in this case. Therefore, tailored membranes with specific properties can be obtained using a calibration determined by IFME®.

3.4. Example of quantitative analysis of a bibliographical reference

The aim of IFME® is to make it possible to analyze membrane photographs quantitatively. This example, then, shows

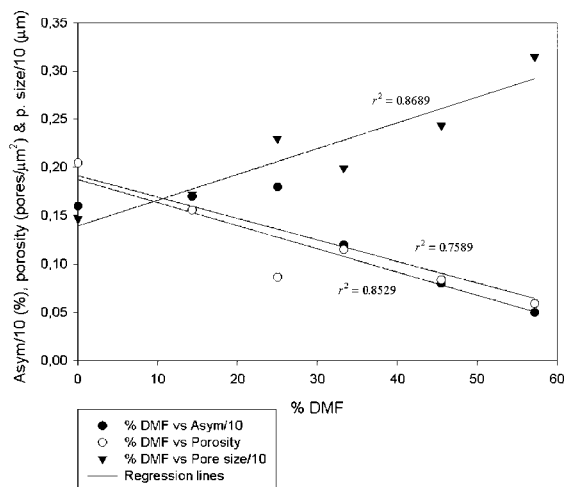
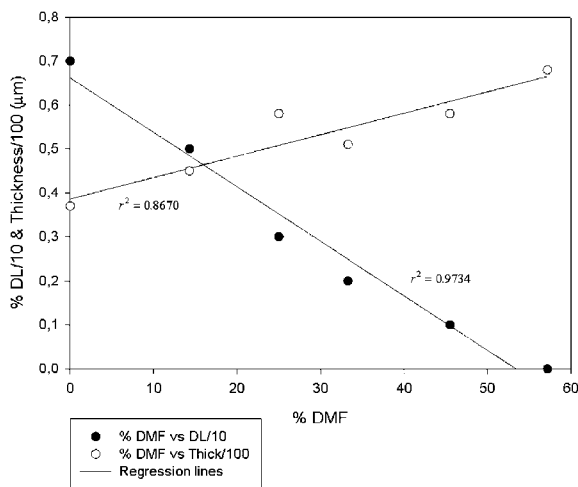


Fig. 12. (a) and (b) Tendencies of membrane properties with top layer variations.

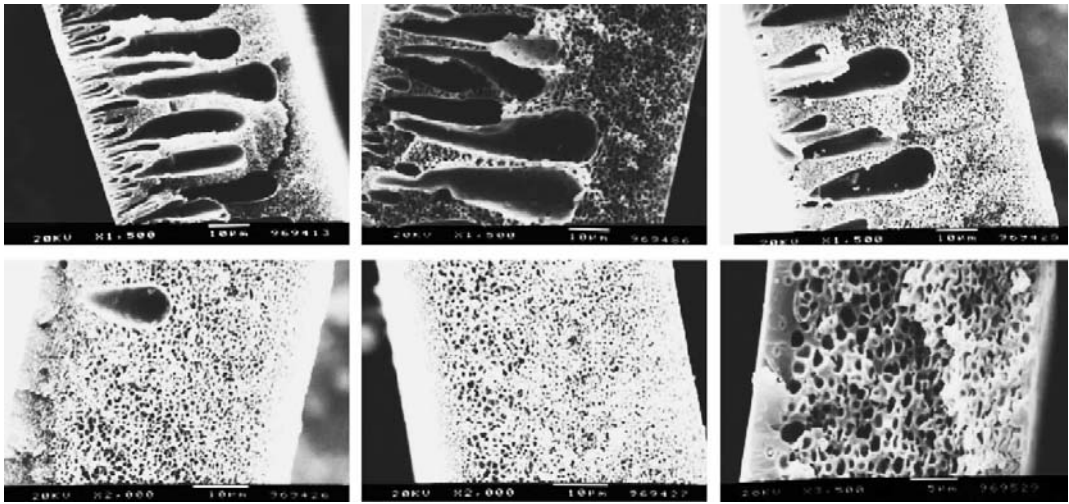


Fig. 13. Original photographs of membranes with morphological variations due to a systematic change in the casting bath composition. Author: W.F.C. Kool, with permission.

how a quantitative analysis can be better than a qualitative one.

The case analyzed is extracted from the thesis “*Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems*” [3]. The morphology of membranes prepared from different baths containing water and isopropyl alcohol is studied on pp. 95–98. The polymer used was polysulfone (25% (w/w) concentration) and the solvent *N*-methylpyrrolidone (Fig. 13).

The volume ratios of the coagulation bath corresponded to 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 and 1:100 of water and IPA mixtures. The membrane with the largest macrovoids was produced in the bath containing 100% water. Table 5 shows the numerical and graphical results obtained using the software and Fig. 14 (a) and (b) shows its tendencies.

Table 5

Numerical results of membranes with morphological variations

IPA (%)	Asymmetry (%)	Porosity (p/ μm^2)	Pore size (μm)	S.D.	Irregularity
0.0	30	0.10	2.167	0.8529	0.0018
20	21	0.08	1.589	0.4304	0.0027
40	19	0.19	1.490	0.4859	0.0023
60	19	0.50	0.841	0.1369	0.0005
80	16	1.13	0.465	0.0374	0.0006
100	13	1.07	0.503	0.0937	0.0009

In this case, the causes of the asymmetry were the macrovoids, the differences in pore size and the dense top layer present in the membranes produced in coagulation baths, which were rich in IPA. Porosity increases as the

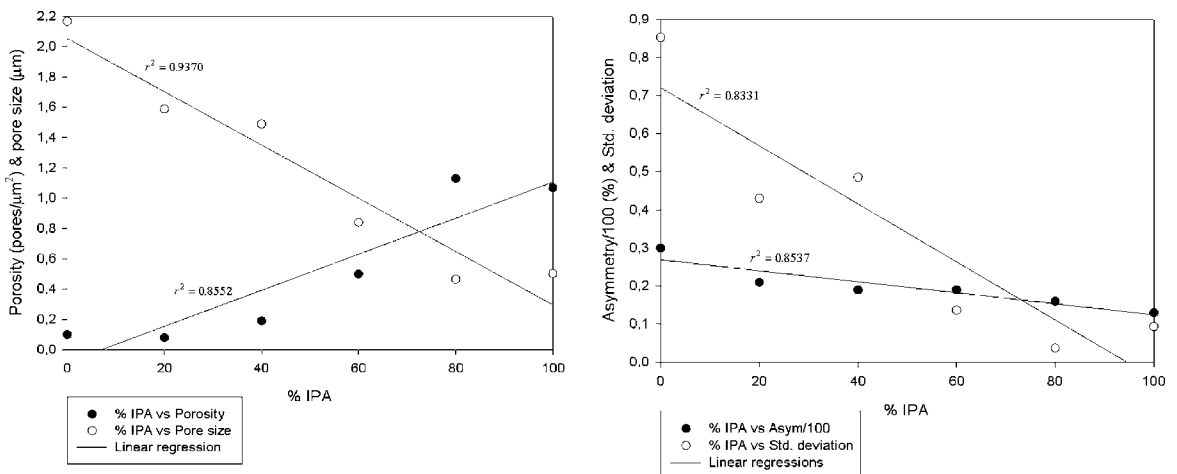


Fig. 14. Properties of membranes with morphological variations.

number of macrovoids decreases (corresponding to the pore size), with the exception of the last membrane, in which it decreases because the pore size increases.

In this case, the standard deviation of the pore size distribution plays an important role because of the presence of macrovoids. The pores in the membranes that contain macrovoids have a wide size range. Therefore, in the membranes which do not contain macrovoids, this range and the standard deviation of the size distribution decrease. Finally, the regularity of the membranes does not change significantly, but the membranes containing macrovoids are more irregular.

It can be seen that the tendencies are clear with correlation factors between 0.83 and 0.94.

4. Conclusions

This article introduces a new step in the analysis of membrane photographs obtained by scanning electron microscopy: a software is used that can quantify the main properties of the morphology of a membrane.

The properties quantified by the software (IFME[®]) are symmetry, regularity and pore size distribution. The mechanism of the program is based on the colors that define the image, and takes into account that the depth of the pores in the membrane varies these colors.

The software has two basic implications. First of all, it will be possible to characterize membranes by assigning numerical values to the symmetry, porosity, etc. Secondly, it will be possible to design tailored membranes by specifying several properties, since the program shows the relationships between synthesis conditions and the membrane's morphological properties.

If the efficiency of membranes is to be increased, they must have a certain morphology. So the synthesis should be

controlled. IFME[®] makes it possible to establish numerical relationships between the morphology and the synthesis conditions of the membrane.

Acknowledgements

The authors of this paper acknowledge financial support from the Spanish Ministry of Science for the founding project reference No. PPQ2002-04201-C02 and the Department of Chemical Engineering of the Rovira i Virgili University (Tarragona, Spain).

References

- [1] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
- [2] T. Gumf, M. Valiente, K.C. Khulbe, C. Palet, T. Matsuura, Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR, *J. Membr. Sci.* 212 (2003) 123–134.
- [3] W.F.C. Kools, Membrane formation by phase inversion in multi-component polymer systems, Doctoral Thesis, 1998. ISBN 90-365-10961.
- [4] Software AIM, Satellite image interpretation. <http://www.africover.org/software.htm>.
- [5] Software Image-Pro, Image analysis software. <http://www.mediacy.com>.
- [6] M.A. King, N. Scotty, R.L. Klein, E.M. Meyer, Particle detection, number estimation, and feature measurement in gene transfer studies: optical fractionator stereology integrated with digital image processing and analysis, *Methods* 28 (2002) 293–299.
- [7] Mathworks web site, Enterprise which developed Matlab[®]. <http://www.mathworks.com/>.
- [8] Matlab[®] function. http://www.mathworks.com/access/helpdesk_r12p1/help/techdoc/ref/cov.shtml.
- [9] J. Domingo, Estadística tècnica: una introducció constructivista, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 1997. ISBN 84-88693-87-7.

Reference 2

The second reference corresponds to a submitted paper. It covers the fourth and the fifth chapters of this document.

C. Torras, F. Ferrando, J. Paltakari and R. Garcia-Valls. Performance, morphology and tensile characterization of activated carbon composite membranes for the synthesis of enzyme membrane reactors.

Performance, morphology and tensile characterization of activated carbon composite membranes for the synthesis of enzyme membrane reactors

C. Torras,¹ F. Ferrando,² J. Paltakari³ & R. Garcia-Valls^{1*}

^{1,2}Wood Biopolymers Group, ¹Chemical Engineering Department & ²Mechanical Engineering Department, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans, 26. 43007 Tarragona (Catalonia, Spain).

³Laboratory of Paper Technology, Department of Forest Products Technology, Helsinki University of Technology, P.O. Box 6300, FIN-02015 TKK, Finland

Abstract

Polymeric and activated carbon composite membranes were prepared and their morphology quantitatively, tensile properties and performance (flux and cut-off) characterized. Both types of membranes were prepared by using polysulfone and di-methyl formamide (DMF) as polymer and solvent, respectively. In order to obtain a wide range of morphologies, two non-solvents were used (water and iso-propanol) and eight coagulation baths were produced by using the non-solvents alone, by mixing them and by mixing each one with the solvent. Numerical values for the main morphological properties of the membrane were determined from micrographs obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and IFME[®] software. The tensile properties were also determined. Finally, the performance of the membranes in terms of flux and cut-off was determined.

Results show that varying the coagulation bath can lead to a wide range of morphologies and cut-off. In the range studied, the presence of activated carbon on the membranes does not significantly change the properties studied. Neither the morphology nor the tensile properties are significantly modified. Finally, the presence of water in the coagulation bath very clearly determines the tensile properties of membranes.

Keywords: polymeric membranes, activated carbon composite membranes, morphology, tensile properties, performance, dextrans

List of symbols (nomenclature)

SEM	Scanning electron microscopy
AFM	Atomic force microscopy
PSf	Polysulfone
DMF	Di-methyl formamide
IPA	Iso-propanol
MWCO	Molecular weight cut-off
M_w	Molecular weight
PS	Pore size
ρ	Pore density
STDV/s	Standard deviation
r_r	Solute radii
r_p	Pore radii
R	Retention
f	Component retention
\bar{x}	Mean value
n	Number of samples
t	t-student
γ	Solute radii / Pore radii

* Corresponding author: Tel.: +34-977-55-96-11.

E-mail address: ricard.garcia@urv.net (R. Garcia-Valls).

1. Introduction

One of the promising research lines in the membrane field, and also in general, is process intensification, which means that more than one operation can be carried out in a single unit. If it is used with membranes, systems are often obtained in which both separation and reaction occur. This is one of the advantages of the enzyme membrane reactors (EMR), but as Bouhallab reported [6], there are others: operation can take place in the continuous mode, the catalyst (which is immobilized inside the membrane) can be reused and the enzyme permeate obtained is free, etc.

Membrane reactors can be obtained from composite membranes. A composite membrane consists of more than one material. In this case, fine particles of commercial activated carbon were used with the polysulfone as the polymeric matrix of the membrane. According to the literature, activated carbon is extremely capable of supporting metals through an adsorption process because of its large surface area, high adsorption efficiency, selective adsorption and good micropore structure [8], [9]. Finally, an enzyme, which will catalyze the reaction that will take place in the membrane, can be bound to the metal. Several examples can be found in the literature: Díez et al., for example, reported the characterization of the palladium (metal) with 8-hydroxyquinoline (enzyme) complex [7].

The first step in the development of membrane reactors through activated carbon composite membranes is to study the influence of the activated carbon on the polymeric matrix that constitutes the membrane. This is the aim of the work presented in this paper. Various polysulfone membranes with different morphologies, and therefore different cut-offs and fluxes, are considered. Membranes were obtained by using immersion precipitation methodology (described below) and several different morphologies were obtained by systematically changing the conditions of the coagulation bath. For each morphology, polymeric membranes and composite membranes (formed by adding commercial activated carbon to the polymeric solution) were obtained. Membranes were physically characterized in three different ways: 1) Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and IFME[®] software [2] (the main method to obtain a morphological description of the membrane [4], 2) tensile tests; and 3) microfiltration (to determine the flux and cut-off of the membranes). These experiments were carried out using a mixture of commercial dextrans.

2. Theory

2.1. Membrane synthesis

The method used to obtain membranes was immersion precipitation (a phase inversion type). This method, which is well described in the bibliography [4], is based on the interaction of at least three compounds: the polymer, the solvent and the non-solvent. A polymeric mixture is made with the polymer and the solvent and then immersed in a coagulation bath containing the non-solvent. A mass transfer occurs, which results in the formation of the membrane after a phase inversion process due to reaching a two-phase immiscible region.

The morphology obtained depends on the interaction of the compounds mentioned (and other variables not taken into account in this work). If the polymer is fixed, the best way of obtaining the widest range of membrane morphologies is to modify the composition of the coagulation bath (which includes the non-solvent) [3].

In this work, two non-solvents were used: one with a high interaction parameter with the polymer (which makes the mass transfer fast and usually leads to asymmetric morphologies with macrovoids), and the other with a low interaction parameter (low mass transfer and symmetric structures with no macrovoids).

2.2. Tensile properties

When tension is applied to a sample, there are two steps before the material breaks. First of all, there is an elastic region, in which the process is reversible. In this region, Hooke's law states that stress is directly proportional to strain. Then, there is a plastic region, in which the process is irreversible, the response to the load is no longer linear and the sample ends up by breaking.

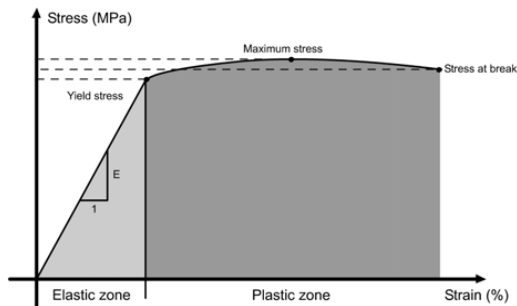


Figure 1: Strain – stress diagram

In the elastic region, two properties are determined: the yield stress and Young's modulus, which is the ratio of stress change during the elastic deformation and, consequently, its value corresponds to the slope of the curve until the material reaches the plastic region. The Yield Stress is the actual stress when the material reaches the plastic region.

In the plastic region, two points are characterized. They are the maximum stress and the stress when the sample breaks. At these two points, stress and elongation are evaluated.

Young's modulus is related to the rigidity of the material, yield stress to resistance and elongation to fragility.

A minimum of five experiments per sample were done in the tensile test. Thus, error bars were calculated from equation 1 with a confidence interval of 95%.

$$\left(\bar{x} - t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_{\frac{\alpha}{2}, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \right)$$

Equation 1: component retention

2.3. Performance

The molecular weight cut-off (MWCO) of membranes corresponds to the size of a sample that has a retention of 90% (equation 2). Results were obtained after correlating scatter plots, which represented each component size with its corresponding permeability.

The component retention is defined as follows:

$$f = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

Equation 2: component retention

Where C_p and C_f are the component concentration in the permeate and in the feed solution. Aimar et al. [13] proposed a correlation between the solute radii (r_s) and the molecular weight as equation 3 shows.

$$r_s = 0.33 \cdot M_w^{0.46}$$

Equation 3: Aimar et al. correlation

A theoretical relation between the radius of the pore (r_p) and the solute (r_s), and the retention ($R=f/100$) has also been provided by the Ferry-Faxen [12] (equation 4).

$$1 - R = \left(1 - \frac{r_s}{r_p}\right)^2 \cdot \left[1 - 0.104 \cdot \frac{r_s}{r_p} - 5.21 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^2 + 4.19 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^3 + 4.18 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^4 - 3.04 \cdot \left(\frac{r_s}{r_p}\right)^5\right]$$

Equation 4: Ferry-Faxen equation

The Ferry-Faxen equation can be easily solved analytically by defining a $\gamma(R)$ which is the quotient between the solute and the pore radii. For each γ there is a solution for the retention (figure 2a). The same results can be found after fixing the retention and solving equation 3 numerically. This was done by function minimization using Matlab[®] software (figure 2b). The solution was found using a large-scale algorithm (trust-region reflective Newton). The residuals were less than 10^{-7} . For $R=0.9$ (which corresponds to the MWCO), $\gamma=0.4752$. S.D. Bae [16] et al., by assuming $r_s \approx r_p$ and developing equation 4, got a $\gamma=0.4278$ for the same retention (10% error).

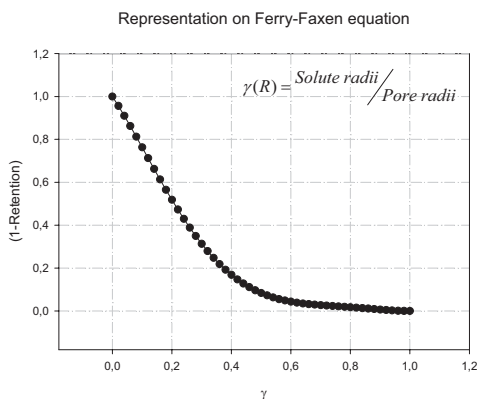


Figure 2a: Representation of Ferry-Faxen equation

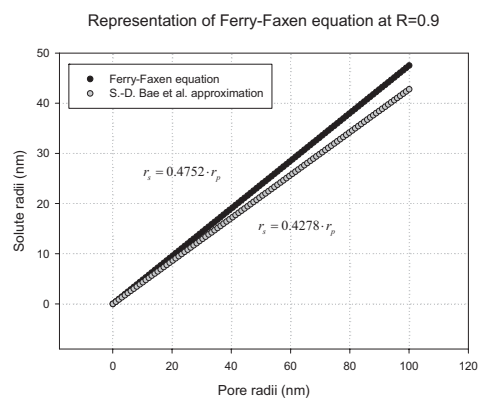


Figure 2b: Ferry-Faxen relationship between r_s and r_p at $R=0.9$.

If the Aimar et al. correlation is substituted into the linearized Ferry-Faxen expression that we obtained (with $R=0.9$, which corresponds to the MWCO), the result is equation 5.

$$MWCO = 2.2 \cdot r_p^{2.1739}$$

Equation 5: M_w - r_p correlation

3. Experimental

3.1. Membrane preparation

Polymeric membranes were obtained by immersion precipitation from a polymeric mixture composed of 20% weight of polysulfone (Sigma-Aldrich, Spain) in di-methyl formamide (Panreac, Spain) as a solvent. The polymer was dissolved after 24h of controlled agitation and in a controlled atmosphere. To obtain different morphologies, two types of non-solvent were used: demineralised water, which interacts to a great extent with the polymer, and iso-propanol (Fluka, Spain), which interacts less. Therefore, the non-solvents and the solvent were combined in several different ways in the coagulation bath. Figure 3 shows all the combinations. In total there were 8 different coagulation baths.

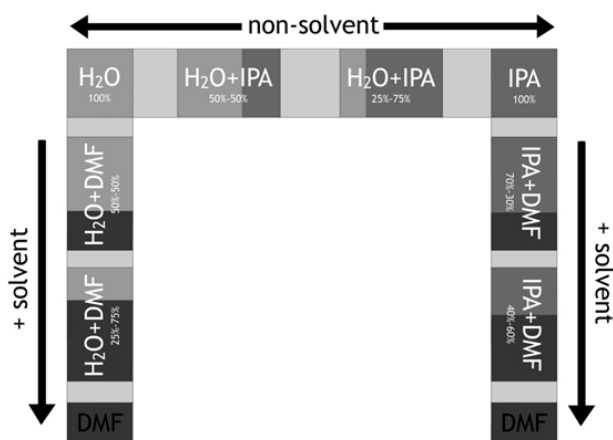


Figure 3: Coagulation bath compositions

Membrane films were produced using a casting knife (150 μm thick), which was pushed by an applicator (K-Paint Applicator, United Kingdom) at a constant velocity rate.

Commercial activated carbon (NORIT DARCO 12 \times 40, Norit Americas Inc.) was used to produce composite membranes (surface area of 650 m^2/g and apparent density of 0.4 g/ml).

Activated carbon was previously ground and sieved to obtain particles of different sizes. It was also pre-treated by sonic sieving with a Gilsonic Autosiever. The activated carbon was added to the polymeric solution before the film was cast.

As shown in previous studies [10], the membrane performances in all the conditions cited above were best at low activated carbon loadings. When the amount of activated carbon is large, the size and number of macrovoid structures decreases in the membrane structure. This involves a significant decrease in the flux but no decrease in the cut-off. Therefore, experiments were carried out at an optimized loading of 0.9% in weight.

Finally, four more membranes were used for purposes of comparison: a 15% w polysulfone membrane (prepared in our laboratories), two commercial PSf membranes from A/G Technology Corporation, models UFP 5E3A and UFP 10E3A with a nominal MWCO of 5kDa and 10kDa, respectively, and a commercial PES membrane from NADIR Filtration GmbH with a nominal cut-off of 50kDa.

3.2. Morphology characterization

The morphology of the membranes was investigated by using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). The SEM used was a JEOL JSM-6400 Scanning Microscopy Series, with a working voltage of 15kV, and the AFM used was a Digital Instruments 3400 Series.

The numerical values of the main properties of the membrane (pore density, pore size and its standard deviation, asymmetry and regularity) were obtained from the micrographs by using IFME[®] software [1,2].

3.3. Tensile behavior characterization

Membrane tensile properties were determined using the American Society for Testing Materials standard ASTM D-882-00. The sample size was 150×10 mm. and a minimum of five tests were made per sample.

Experiments were carried out with a tensile test machine (Zwick 1445) using a load cell model ISO 7500-1, class 05 from 0.08N to 20N. It was operated with pneumatic grips, which were also from Zwick (model 8195.04.00).

The membranes tested were polymeric and composite ones obtained with coagulation water consisting of 100% v H₂O, 25% v H₂O – 75% DMF, 100% v IPA, 75% v IPA – 25% v H₂O and 75% v IPA – 25% v DMF.

Membrane thickness was also measured by using equipment from Mitutoyo (model ID-C112BS). The equipment enabled thickness to be measured to a precision of 1 μm. The user holds the measuring tips close to the sample, and the equipment determines the final force applied to the sample. This prevents false measurements of the thickness due to excessive pressure.

3.4. Membrane performance

Membrane flux and cut-off were evaluated by using a flat module designed in-house operating in continuous mode and with cross-flow over the membrane (surface area of 15.5 cm²). The module was located within an apparatus containing a piston pump with a surge suppressor and a back-pressure controller so that pressure was constant and controlled throughout the experiments. Pressure (driving force) was fixed at 9 bars.

Experiments were carried out using an oligomeric mixture of 6 dextrans from Leuconostoc (Fluka). Their mean molecular weights were 17, 40, 70, 100, 200 and 500 kDa, with an individual concentration of 1.0 g/l.

The oligomers were analysed by gel permeation chromatography (GPC). A PWXL SS, 12 μm precolumn (Teknokroma, Spain) and a G3000PwXL, SS, 6 μm column (Teknokroma, Spain) were used at 25°C. A refractive index detector was used at 30°C and the mobile phase was 0.05 μM KNO₃ (Panreac, Spain) solution.

4. Results and discussion

4.1. Morphology

4.1.1. SEM

Figure 4 shows the cross-section images obtained with SEM from the various polymeric membranes (obtained by varying the composition of the bath as shown in the scheme in figure 3). These images were analyzed using IFME[®] software to obtain numerical values for the main properties of the membranes. Results are shown in Table 1.

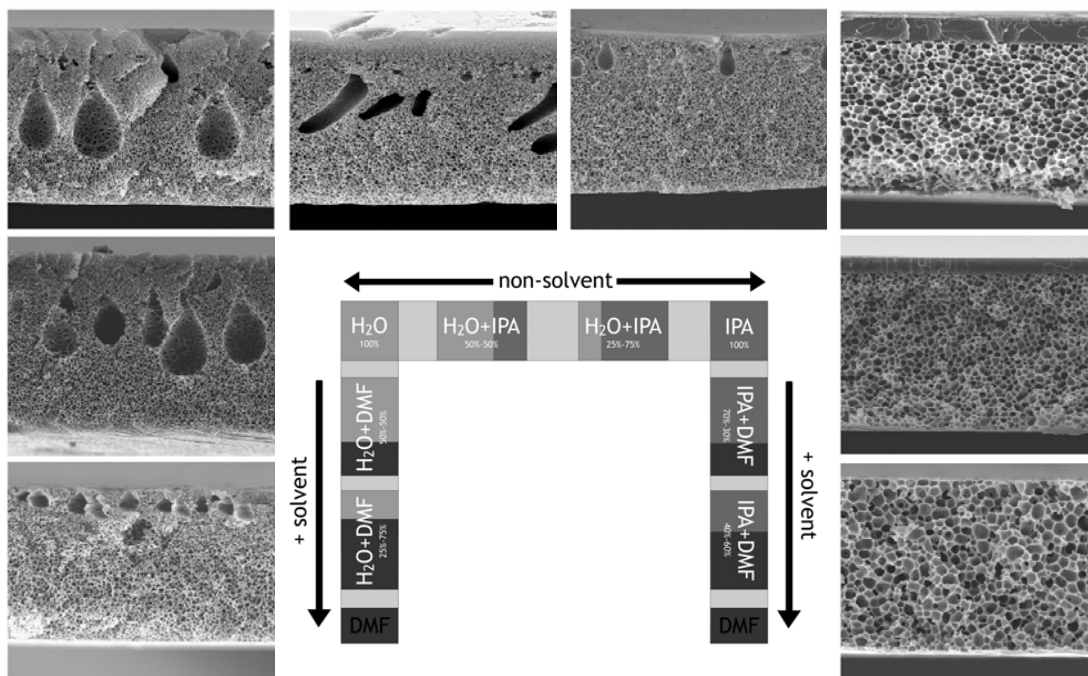


Figure 4: SEM photographs of polymeric membranes

$\rho=0.116 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=1.91 μm , stdv= 0.141 Asymmetry=35%	$\rho=0.217 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=1.51 μm , stdv= 0.163 Asymmetry=33%	$\rho=0.115 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=2.05 μm , stdv= 0.089 Asymmetry=6%	$\rho=0.134 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=1.73 μm , stdv= 0.109 Asymmetry=20%
$\rho=0.129 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=1.83 μm , stdv= 0.098 Asymmetry=28%			$\rho=0.088 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=2.30 μm , stdv= 0.091 Asymmetry=13%
$\rho=0.150 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=1.48 μm , stdv= 0.058 Asymmetry=16%			$\rho=0.057 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=3.09 μm , stdv= 0.136 Asymmetry=7%

Table 1: Numerical properties of polymeric membranes from SEM photographs

The membrane obtained with 100% v water in the coagulation bath has the highest asymmetric structure and the largest macrovoids (based on the mean pore size). When a solvent is added to the coagulation bath, the asymmetry decreases because the macrovoids are reduced. They are also located at the top of the membrane rather than in the mid zone. The pore density increases and the pore size decreases, which is only to be expected because it is the direct consequence of the macrovoid reduction.

The membrane obtained with 100% v iso-propanol in the coagulation bath would have a totally symmetric structure if a dense layer had not been formed on the top of the membrane. When the solvent is added to the coagulation bath, the dense top layer decreases in thickness until it disappears. At this point, the membrane is almost totally symmetric.

Finally, mixtures of the two non-solvents produce intermediate structures that lie between the morphologies obtained with each pure non-solvent. As the iso-propanol concentration increases, macrovoids are reduced in size and number, and the structure becomes more symmetric. But it is not until this concentration is very high that the dense layer appears only when no water is present. In this case, the numerical results make this quite clear. At low IPA concentrations, the pore density increases and the pore size decreases with respect to the membrane obtained with 100% v H₂O in the coagulation bath, because of the reduction of the macrovoids and the non significant change in the porous structure (a similar effect to the one obtained when DMF was added to the coagulation bath). But from this point on, if more IPA is added, the porous structure changes: the size of the pores in the selective area (the top one) increases (and therefore the structure becomes more symmetric) and the pore density decreases.

Before composite membranes were obtained, the interaction between the carbon particles and the solvent was studied. Figure 5 shows a SEM image of an original particle carbon and another from a particle after it had been in contact with the solvent for few hours.

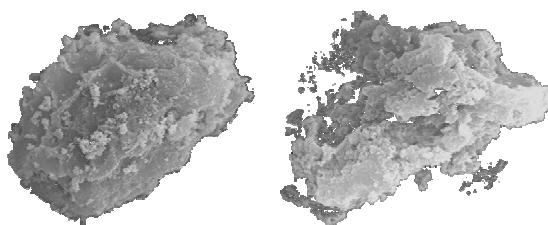


Figure 5: Carbon particle before and after being in contact with the solvent (15 μ m)

The images show that the solvent channeled the particle and broke it. From this observation, it is expected that the carbon particle will not be seen in the membrane. In fact, carbon cannot be distinguished in the cross-section SEM images, so final particles should be in the order of nanometers. What is more, if the carbon particle size is considered and compared with the thickness of the membrane, it can be seen that both are similar.

As explained in the section above, the carbon loading was 0.9%. This is an optimized value in the studies by Ballinas et al. [10]. At this loading, the morphology of the membrane does not change significantly when activated carbon is added (figure 6).

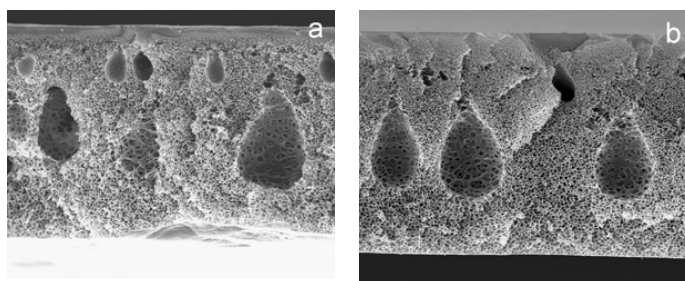


Figure 6: SEM photographs of composite membranes
a) Composite membrane obtained with 100% v H₂O in the coagulation bath (0.9% carbon loading)
b) Polymeric membrane obtained with 100% v H₂O in the coagulation bath

Membrane thicknesses were also measured, as figure 7 shows.

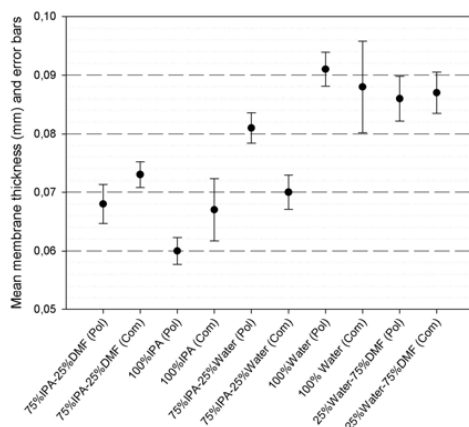


Figure 7: Membrane thicknesses

Thicknesses were greater in membranes obtained with coagulation baths near 100% v H₂O. As shown above, these membranes have macrovoids but no dense layer. On the other hand, the thicknesses of membranes obtained with baths containing almost 100% v IPA are lower. In these cases, membranes do not have macrovoids but they do have a dense top layer. The membrane is denser than in the first case and, because of mass balance, less thick.

4.1.2. AFM

Atomic force microscopy surface images were also obtained from the same polymeric membranes as in the previous case. The AFM technique outputs two images: phase and topographical. Figure 8 shows the phase images (in which grain particles can be clearly seen).

Also, the numerical results of the main membrane properties were obtained from topographical images after they had been analysed with IFME[®] software (table 2), software from the microscope supplier and also other software developed by a Spanish company [5]. The results shown in table 2, except for roughness, were those obtained with the IFME[®] software.

Since it is not easy to measure pores in three dimensions, we found it more appropriate to measure pore sizes and the other properties in the top surface area. It has been well reported in the literature [11] that the size of the pores depends on the vertical plane in which the measurement is made (the AFM technique outputs a three-dimensional image). So far, however, authors feel that choosing one horizontal plane from the image is completely arbitrary: although at one particular horizontal plane a pore may be small in size, at other planes they may not be. There is nothing to ensure an overall result and not merely a local one. Figure 9 shows two examples of height images and the horizontal plot for the diagonal line. It can be clearly seen that the cross area of the pores is highly dependent on the height. This is particularly important because of the relationship between the pore radii and the MWCO, which is exponential (equation 5).

Although it is not easy to find SEM software that can numerically analyse main membrane properties from images, AFM software is readily available but provides numerical results with precisions of 0.01 nm, which have little physical meaning. Although we found that the pores in SEM images are often clearly defined, this is not the case in AFM, where pore structures are spaces between grain particles which are more difficult to define geometrically and interpret, particularly when images are shadows in which it is very difficult to delimit particles and pores.

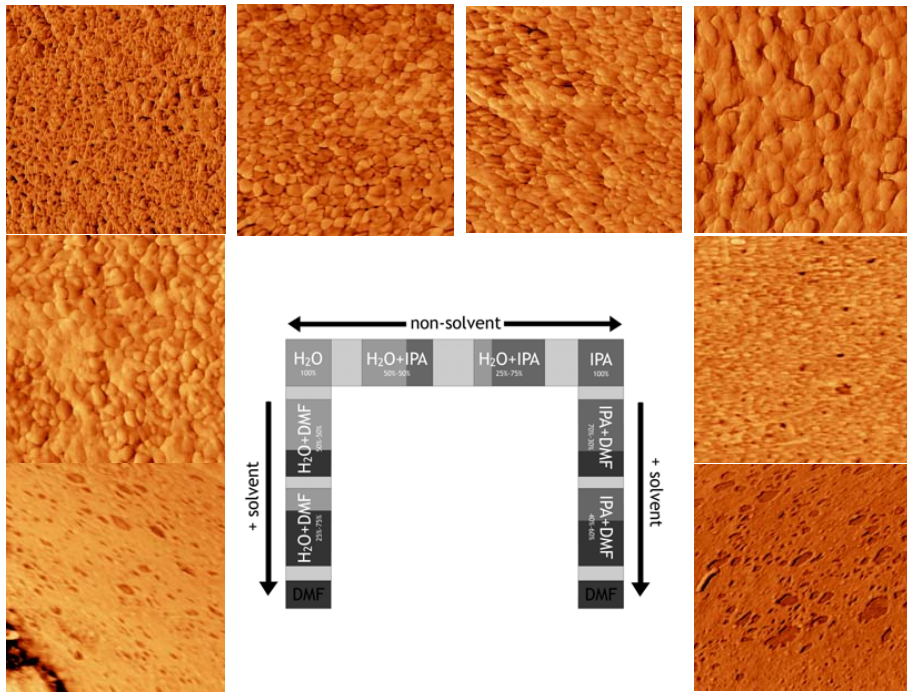


Figure 8: AFM phase images of polymeric membranes

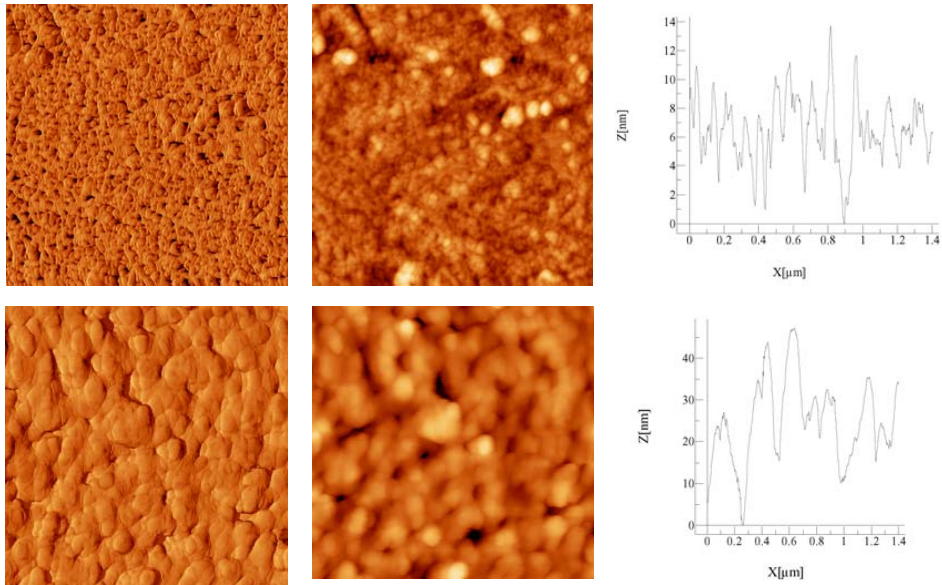


Figure 9: AFM phase, height images and plots of the diagonal line from height images of polymeric membranes

$\rho=202 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=14 nm, stdv=13 nm Regularity=0.0004 Roughness=2.63	$\rho=68 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=23 nm, stdv=28 nm Regularity=0.0018 Roughness=4.03	$\rho=46 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=23 nm, stdv=20 nm Regularity=0.0034 Roughness=3.01	$\rho=23 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=44 nm, stdv=67 nm Regularity=0.0036 Roughness=9.53
$\rho=26 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=33 nm, stdv=48 nm Regularity =0.0054 Roughness=2.77			$\rho=42 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=15 nm, stdv=17 nm Regularity =0.0016 Roughness=0.99

$\rho=68 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=25 nm, stdv=41 nm Regularity =0.0033 Roughness=2.09		$\rho=44 \text{ p}/\mu\text{m}^2$ PS=32 nm, stdv=60 nm Regularity =0.0048 Roughness=1.03
---	--	---

Table 2: Numerical properties of polymeric membranes from AFM photographs

The photographs show the grain particles much more clearly than the nanopores, which are the spaces between the grains. The smallest grain particles are those in the membrane obtained with H₂O in the coagulation bath. As IPA is added, the grain particles get larger. Adding the solvent makes the surface smoother (see roughness values), and at the highest concentration, grain particles cannot be seen. Although there is good agreement between the pore density and the membrane flux (see section 4.3), conclusions cannot be drawn from the sizes of the grains (or the pores) because they depend considerably on the height.

SEM shows that membrane morphology does not change significantly when activated carbon is added.

4.2. Tensile properties

Young's modulus and the yield stress were determined from the elastic region results (see figure 10). The values are the same for both properties and were of two types. They were low for membranes produced with water in the coagulation bath and high for the ones produced without water. Thus, membranes produced without water are the most rigid (as they have the highest Young's Modulus values) and also the most resistant (as they have the highest yield stress values). No significant changes were observed in composite membranes. The most significant changes took place in membranes produced without water in the coagulation bath, where results are lower.

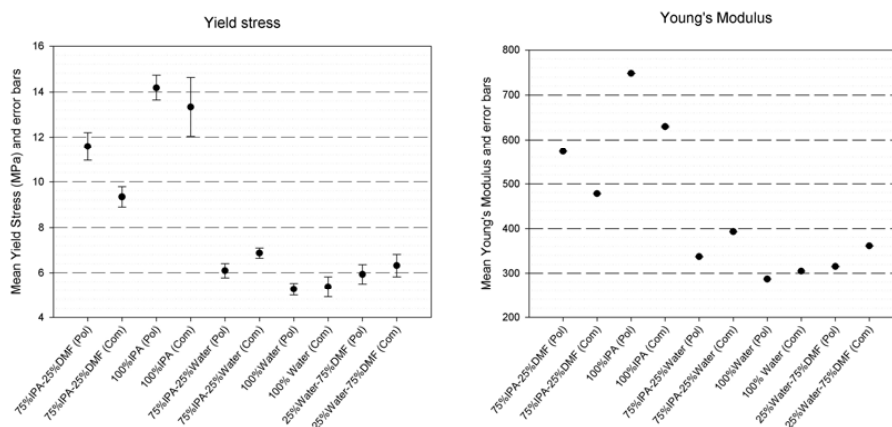


Figure 10: Tensile property results in the elastic region

In general, error bars are low in all cases. Thus, it can be concluded that the results of the two properties are very well determined for these materials.

The maximum and break stresses in the plastic region were determined with their elongations (figure 11). As shown, error bars from elongation are very high. The reason for this is that first, the maximum stress is very close to the stress at the breaking point, and second, that the material did not break because it had reached its plastic limit but because it probably contained a defect. Defects appear arbitrarily, and when they do, the membrane is quickly broken. These defects usually appear from the side because of the sample cut. Although the cuts are made carefully following the ASTM rules, the material is very sensitive.

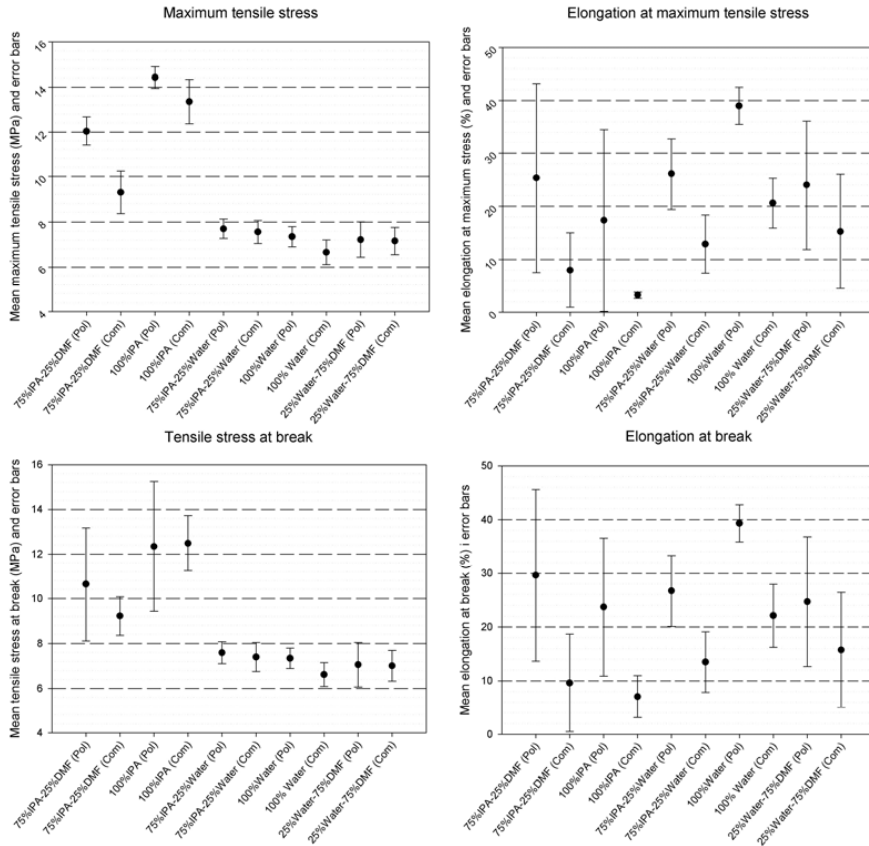


Figure 11: Tensile property results in the plastic region.

The stress results are parallel to the ones obtained in the elastic region. Although it is hard to draw conclusions from the elasticity results, the values for all composite membranes are lower than for polymeric ones and, so far, composites membranes are more fragile.

The main conclusion that can be drawn from these tests is that the tensile behavior of the membrane depends on whether water was present in the coagulation bath (see figure 10). Membranes obtained without water in the coagulation bath are more rigid and more resistant, and the limit between the elastic and the plastic region is very well defined by an inflection point. When the coagulation bath contains water and as the ASTM rule indicates, this limit is determined by the intersection of the curve with a parallel line offset 10% to the tangent determined by the linear behaviour of the curve (as figure 12 shows).

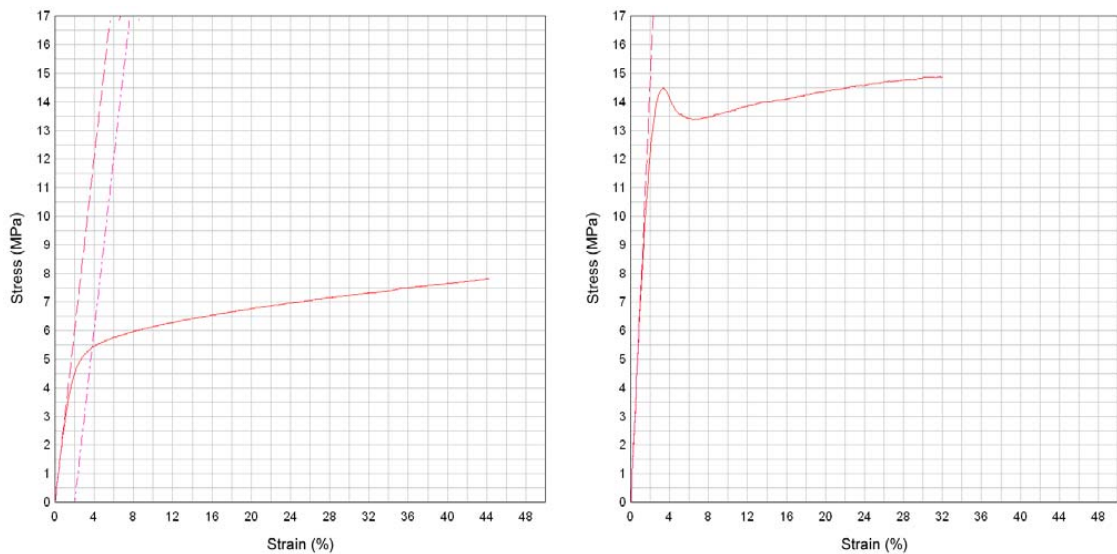


Figure 12: Membrane tensile behaviour. A) Water in the coagulation bath. B) No water in the coagulation bath.

4.3. Performance

The performance of the membranes was determined in terms of water permeability, dextran flux and dextran molecular weight cut-off (MWCO). First of all, the results obtained with the synthesised membranes are discussed, and then they are compared with the commercial ones.

4.3.1. Performance of synthesized membranes

Figure 13 shows the numerical values of the water permeability and dextran flux for the synthesised membranes and the commercial one. In all cases, permeability is higher than dextran flux because flux is reduced by membrane fouling and other effects.

Concerning on synthesized membranes, the results can be classified in three groups: high, intermediate and low. The highest values were for those membranes produced with 100% v of water in the coagulation bath; the intermediate values were for membranes produced with mixtures of water and DMF and membranes produced with water and IPA with concentrations less than 50% v; and the lowest values were for membranes produced with water and IPA with concentrations greater than 50% v but below 100% v (where no dense top layer is formed).

The macrovoid structures have a considerable influence on these results. The membranes that have the largest number of macrovoids and also the largest sizes have the highest flux values. As the macrovoid structures decrease in number and size, the flux also decreases. Thus, flux is lowest for membranes obtained with water and high concentrations of IPA, in which macrovoid structures are not formed. But the porous structure also has some effects, especially in the selective region. Membranes obtained with 100% v of water in the coagulation bath, which are the most permeable, are the ones which also have the greatest pore density.

The presence of activated carbon does not significantly change the performance of the membranes in terms of flux. The decrease is only slight. As reported in reference [10], when large amounts of activated carbon are added, the porous structure of the membrane does not change but macrovoids are not formed, which means that the flux decreases. In this case, as the amount of activated carbon is low (0.9%), the effect is the same but not very significant.

The same experiments were carried out with a PES commercial membrane (50kDa MWCO) and with one that was prepared at our laboratory with 15%w of PSf. The permeability of the commercial one was 128 L/h/m²/bar and for the home-made 15% w PSf membrane obtained with water 120 L/h/m²/bar. Dextran flux was 2.4 and 7.6 L/h/m²/bar respectively. These fluxes are greater than those obtained with the synthesized membranes, but as mentioned, the final purpose is the synthesis of the enzymatic membrane, and thus, the velocity should not be the highest one, but the optimum for the reaction.

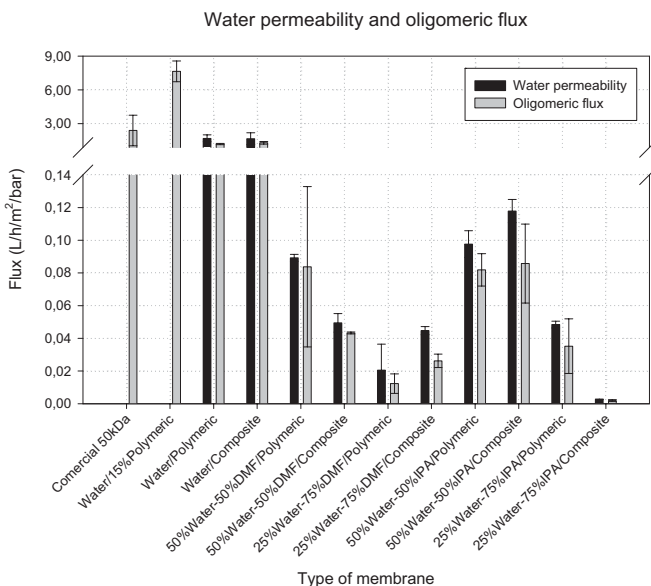


Figure 13: Water permeabilities and oligomeric fluxes. For the commercial membrane and the one obtained with 15% polymer, permeabilities are 129 and 120 L/m²/h/bar. Confidence intervals are 19.7 and 3.32 L/m²/h/bar.

Figures 14 to 19 show the separation capability of each membrane as well as the cut-off. The figures are more informative than the MWCO value because cut-offs values are interesting but so are the slopes of the curves, which give information about the selectivity of the membranes. If membranes have the same cut-off but different separation curve slopes, then the selectivity is different and, so far, the performance changes significantly.

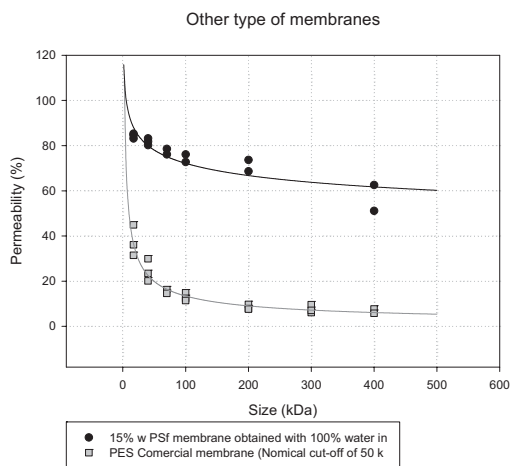


Figure 14: Separation capability of a commercial membrane with a nominal cut-off of 50kDa and a 15% PSf membrane obtained with water in the coagulation bath

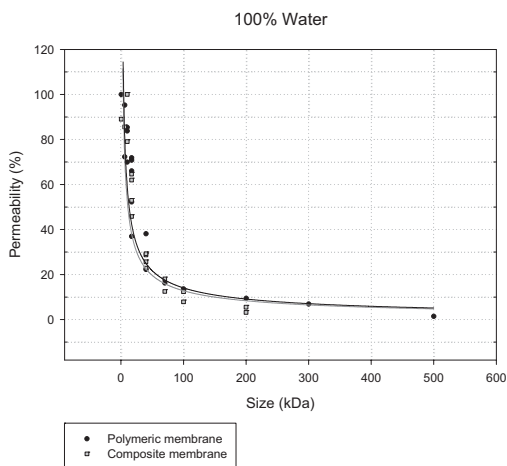


Figure 15: Separation capability of the polymeric and composite membrane obtained with water in the coagulation bath

As for the fluxes, a similar classification can be applied for the cut-offs. There are three levels of cut-off. The membranes obtained with 100% v of water in the coagulation bath (figure 15) have a cut-off close to 150kDa. The membranes obtained with mixtures of water and IPA at concentrations above 50% v (figure 19) have cut-offs greater than 600kDa, higher than the previous ones because the selective pores located at the top of the membrane are clearly larger (see the SEM micrographs). Finally, membranes obtained with mixtures of water and DMF, and water and IPA with concentrations below 50% v (figures 16, 17 and 18) have the lowest cut-off between 25 and 60kDa. In these membranes, the morphology is similar: pore sizes, and macrovoid numbers and sizes are all low.

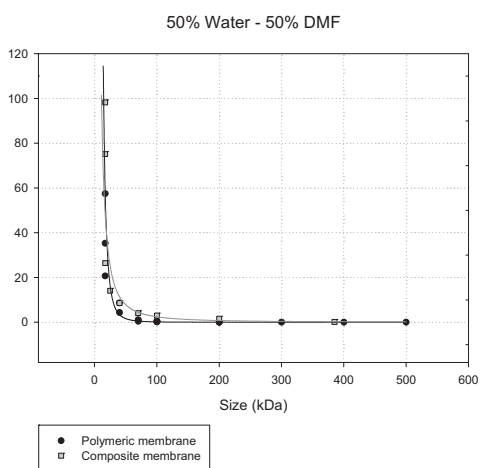


Figure 16: Separation capability of the polymeric and composite membrane obtained with 50%water-50%DMF in the coagulation bath

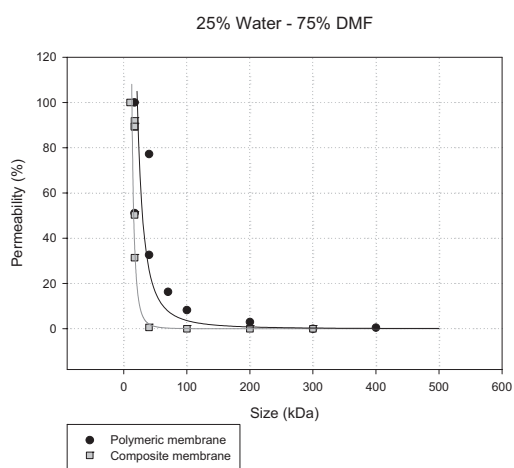


Figure 17: Separation capability of the polymeric and composite membrane obtained with 25% water-75%DMF in the coagulation bath

The group of membranes with the lowest cut-off also have a very high slope. This means not only that the MWCO is low but also that the selectivity is high. So the membrane is extremely capable at separating neighbouring components in size.

As in previous cases, the activated carbon has almost no influence on the results. This is only to be expected since the AFM morphological study of the membranes found no differences between polymeric and composite membranes in the selective part of the membrane: pore size distributions were almost the same.

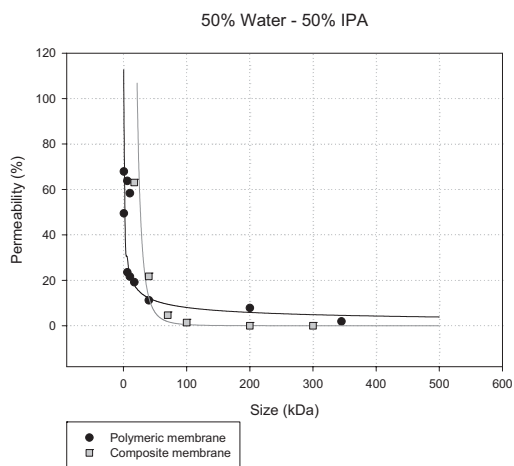


Figure 18: Separation capability of the polymeric and composite membrane obtained with 50% water-50%IPA in the coagulation bath

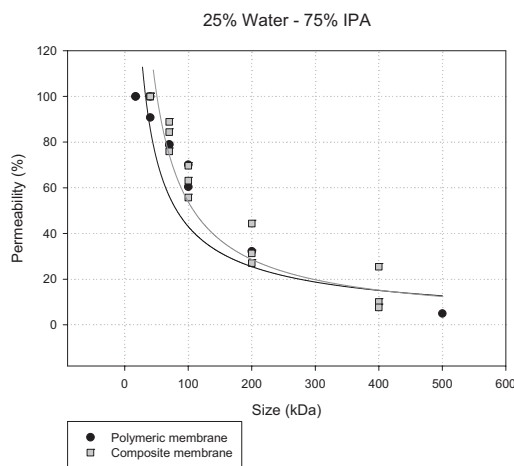


Figure 19: Separation capability of the polymeric and composite membrane obtained with 25%water-75%IPA in the coagulation bath

Concerning on the commercial membrane and on the one obtained with 15% w PSf, MWCO values obtained were 170kDa and undetermined due to the GPC column range (MWCO higher than 500kDa).

The cut-off determined for almost all membranes is higher than expected, taking into account the pore radii in the membranes determined by the AFM. Table 3 shows the pore radii determined by AFM, the pore radii estimated by equation 5 (from the Ferry-Faxen equation and Aimar correlation) taking into account the MWCO determined and the quotient between them.

Membrane	Pore radii (from AFM)	Pore radii (from eq. 5)	Factor
50% Water – 50% DMF	16	77.3	5
25% Water – 75% DMF	12.5	73.4	6
50% Water – 50% IPA	11.5	94.2	8

Table 3: Comparison between pore radii determined by AFM and by dextran retention experiments

In this case, the type of compound used seems to play an important role. The relation between the solute, the pore radius and the retention could not follow the Ferry-Faxen equation. To confirm this, Lindau et al. [14] made some interesting experiments with a commercial PSf membrane of a nominal and measured cut-off of 50 kDa (GR51 from Dow Denmark). They also determined that membrane pore radii were between 10 and 25 nm (from SEM images). But if the radii are calculated using equation 5 and MWCO results, they are found to be 101 nm, which corresponds to a factor of 6 (similar to the ones from table 3).

Osmonics polysulfone commercial membrane (E-500, estimated MWCO 340kDa) also gives different retention for different compounds with the same size [18].

These results indicate that one membrane do not have a single cut-off. The cut-off value will depend significantly on such experimental conditions as the filtrating compounds: the geometry of the molecule, its molecular behavior, its hydrodynamic radii, concentration and so on.

5. Conclusions

This study has compared several polymeric membranes with their related composite membranes obtained with activated carbon. The aim was to characterize the morphology and the performance of both membranes, and determine to what extent the presence of the filler affected the performance of the membranes. This is the first step in the synthesis of an enzymatic membrane reactor by using the activated carbon as a support for the metal-enzyme complex.

The morphology was characterized using the main microscopy techniques which are SEM and AFM (in order to determine pore sizes and their distribution, which are the main parameters for porous membranes). Indirect techniques such as the calculation of pore sizes from MWCO were also used. Only by combining all methods is it possible to obtain an approximation of the variables cited. It is not possible for the results to be exact and precise because of the limitations of the techniques: obtaining SEM micrographs with the necessary magnification to describe the selective pores is very difficult and sample preparation also alters the surface pore structure [17]. AFM micrographs do not provide good image resolutions and the measurement of the pore sizes depends on height, which also corresponds to local results. Finally, cut-off results (usually used to estimate the pore size [16]) are of limited use because of their dependence on the experimental conditions. MWCO is not an intrinsic membrane property, whereas pore size is.

Results show that when large amounts of activated carbon are added, membrane performances decrease because, although the cut-off does not change, the flux decreases significantly. When low amounts of activated carbon are added, the membrane performance does not change significantly because the morphological properties do not change either, a fact that was determined by SEM and AFM, which also does not change. Varying the composition of the coagulation bath leads to considerable variations in the membrane fluxes and cut-offs, which are of the same order for both polymeric and composite membranes. The tensile properties of the membranes depend on the composition of the coagulation bath in which they are obtained; if water is present in the coagulation bath, the behavior is completely different to that of membranes obtained in coagulation baths without water (hypothetically, this can be generalized to non-solvents that interact to a great extent with the polymer). The presence of the activated carbon does not significantly change the tensile properties.

Finally, activated carbon can be used to obtain a composite membrane without changing the performance of the precursor polymeric membrane. The next step will be to obtain an enzymatic membrane reactor (EMR) by binding the metal-enzyme complex to the activated carbon that could be used in any of the basic polymeric membrane with a desired cut-off from a wide range.

Acknowledgements

Carles Torras acknowledges the Rovira i Virgili University for a doctoral scholarship, Pepa Lázaro, Débora Nabarlatz, Mikko Jokinen, Jani Salmi and Mika Sirviö for their contribution to the experimental work and Prof. Michel Jaffrin for the loan of the commercial membranes. Finally, I am also grateful to Dr. Daniel Montané for long and valuable discussions. This work has been supported by the Spanish Ministry of Science and Technology; project PPQ2002-04201-C02.

References

- [1] **C. Torras & R. Garcia-Valls.** Quantification of membrane morphology by interpretation of scanning electron microscopy images. *Journal of Membrane Science* 233 (2004) 119-127.
- [2] **C. Torras.** IFME[®]. Registered software 02/2003/3395 Spain.
- [3] **C. Torras.** Obtenció, caracterització i ús de membranes polimèriques i membranas carbonoses. Master's thesis.
- [4] **M. Mulder.** Basic Principles of Membrane Technology. 2nd edition. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands), 1997. ISBN: 0-7923-4247-8.
- [5] WSxM© software. Nanotec Electronics. <http://www.nanotec.es>
- [6] **S. Bouhallab.** Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire. Tech. Doc. Lavoisier. Paris, 1998.
- [7] **S. Díez et al.** Immobilized soft-metal affinity system for amino acids based on an 8-hydroxyquinoline-Pd(II) complex; characterization using glycine as a model. *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 339-345.
- [8] **Chan-Jun Moon, Jung-heon Lee.** Use of curdlan and activated carbon composed adsorbents for heavy metal removal. *Process Biochemistry* 40 (2005) 1279-1283.
- [9] **A. Üçer et al.** "Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption". *Separation and Purification Technology*. In press.
- [10] **L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro and R. Garcia-Valls.** Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 633-637.
- [11] **A. K. Fritzsche et al.** The Structure and Morphology of the Skin of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes: A Comparative Atomic Force Microscope and Scanning Electron Microscope Study. *Journal of Applied Polymer* 11 (1992) 1945-1956.

- [12] **J.D. Ferry.** Statistical evaluation of sieve constants in ultrafiltration. J. Gen. Physiol. 20 (1936) 95-104.
- [13] **P. Aimar et al.** A contribution to the translation of retention curves into pore size distributions for sieving membranes. Journal of Membrane Science 54 (1990) 321-338.
- [14] **J. Lindau, A.-S. Jönsson, A. Botino.** Flux reduction of ultrafiltration membranes with different cut-off due to adsorption of a low-molecular weight hydrophobic solute-correlation between flux decline and pore size. Journal of Membrane Science 149 (1998) 11-20.
- [15] **T. Gumí et al.** Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR. Journal of Membrane Science 212 (2003) 123-134.
- [16] **Sang-Dae Bae, Masaki Sagehashi, Akiyoshi Sakoda.** Activated carbon membrane with filamentous carbon for water treatment. Carbon 41 (2003) 2973-2979.
- [17] **A.K. Fritzsche et al.** The structure and morphology of the skin of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes : A Comparative Atomic Force Microscope and Scanning Electron Microscope Study. Journal of Applied Polymer 11 (1992) 1945-1956.
- [18] Osmonics commercial catalog. E-Series (PSf membranes). <http://www.gewater.com/>.

Reference 3

The third reference corresponds to a paper which is in preparation. It covers the first part of chapter six of this document, related to the CFD study of a flat membrane module using a rotative disk.

C. Torras, J. Pallarès, M.Y. Jaffrin and R. Garcia-Valls. CFD simulation of a rotating disk flat membrane module.

CFD simulation of a rotating disk flat membrane module

C. Torras¹, J. Pallares², R. Garcia-Valls¹ and M. Y. Jaffrin^{3†}

¹Wood Biopolymers Group, Chemical Engineering Department, ²Experiments, computation and modelization in fluid mechanics and turbulence group, Mechanical Engineering Department, Universitat Rovira i Virgili, Av. Països Catalans, 26, 43007 Tarragona, Catalunya, Spain. ³Biomechanics and Biomedical Engineering laboratory, UMR CNRS 6600, Technological University of Compiègne, Compiègne, France

Abstract

The characterization of the flow inside a flat membrane module using a smooth rotating disk was performed. The module consists in a disk rotating at speeds up to 3000 rpm inside a cylindrical housing equipped with a stationary circular flat membrane. The characterization was carried out by using a finite volume CFD software with the k- ω turbulence model and results in the range $300 \leq \Omega \leq 20000$ were compared with experimental and theoretical data reported in previous studies. The simulations show a good overall performance of the device and reveal on average large shear stresses on the membrane and the absence of stagnant zones with poor mixing inside the module, which are desirable features to avoid membrane fouling processes.

The simulations show an overall good agreement with theoretical results based on the main assumption that the wall shear stress on the membrane and on the disk can be predicted using modified versions of the convective correlations for rotating flow over a stationary wall and for flow induced by a rotating disk, respectively. At the membrane some discrepancies were found between the results obtained with the simulations and with the theoretical approach because of the limitations imposed by the assumptions, especially at low rotating speeds. The correlations relating disk rotation rate with the surface averaged pressure and shear stress on the membrane were determined.

Theoretical models

In the case of laminar boundary layers ($Re_{\Omega} < 10^5$) and neglecting the end effects of the disk and the membrane and the interaction between the two boundary layers developed near both walls, a prediction of the wall shear stress can be obtained by solving the simplified continuity and Navier-Stokes equations shown in equations 1 to 4 [1 and 2], where the variation of the velocities with the azimuthal direction has been eliminated.

$$[Eq.1] \quad v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_{\theta}^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \cdot \left[\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right]$$

$$[Eq.2] \quad v_r \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} + \frac{v_r v_{\theta}}{r} + v_z \frac{\partial v_{\theta}}{\partial z} = \nu \cdot \left[\frac{\partial^2 v_{\theta}}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_{\theta}}{\partial z^2} \right]$$

$$[Eq.3] \quad v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \cdot \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right]$$

$$[Eq.4] \quad \frac{1}{r} \frac{\partial (r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$$

† Corresponding author: Tel.: (33) 3 44 23 43 98.
E-mail address: michel.jaffrin@utc.fr (M.Y. Jaffrin).

This set of partial differential equations can be transformed into a system of four non-dimensional ordinary differential equations using the length, velocity and pressure scales indicated in equations 5 to 9.

$$[Eq.5] \quad z^* = \frac{z}{\delta} = \frac{z}{\sqrt{\nu/\Omega}}$$

$$[Eq.6] \quad v_r^*(z^*) = \frac{v_r}{r \cdot \Omega}$$

$$[Eq.7] \quad v_\theta^*(z^*) = \frac{v_\theta}{r \cdot \Omega}$$

$$[Eq.8] \quad v_z^*(z^*) = \frac{v_z}{\delta \cdot \Omega} = \frac{v_z}{\sqrt{\nu \cdot \Omega}}$$

$$[Eq.9] \quad p^*(z^*) = \frac{p}{\mu \cdot \Omega} = \frac{p}{\rho \cdot \nu \cdot \Omega}$$

The integration of this system, with the appropriate boundary conditions, can be performed by a conventional Runge-Kutta method and the expressions for the wall shear stresses can be obtained: equations 10 for the membrane and equations 11 for the disk [3]. It can be seen, according to expressions 10 and 11 that the shear stress on the membrane is about 50% larger than on the disk.

$$[Eq.10a] \quad \tau_{membrane,radial} = 0.94 \cdot \rho \cdot \nu^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r$$

$$[Eq.10b] \quad \tau_{membrane,azimuthal} = 0.77 \cdot \rho \cdot \nu^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r$$

$$[Eq.10c] \quad \tau_{membrane} = 1.21 \cdot \rho \cdot \nu^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r$$

$$[Eq.11a] \quad \tau_{disk,radial} = 0.51 \cdot \rho \cdot \nu^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r$$

$$[Eq.11b] \quad \tau_{disk,azimuthal} = 0.62 \cdot \rho \cdot \nu^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r$$

$$[Eq.11c] \quad \tau_{disk} = 0.81 \cdot \rho \cdot \nu^{1/2} \cdot (k \cdot \omega)^{3/2} \cdot r$$

For turbulent boundary layers, Bouzerar et al. [4] used the correlation reported by Murkes and Carlsson [5] and the Blasius correlation for turbulent boundary layers to predict the azimuthal component of the disk and membrane shear stress, respectively. The resulting local wall shear stresses are indicated in equations 12 and 13, for the disk and the membrane.

$$[Eq.12] \quad \tau_{disk} = 0.057 \cdot \rho \cdot \nu^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot r^{8/5}$$

$$[Eq.13] \quad \tau_{membrane} = 0.0296 \cdot \rho \cdot \nu^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot r^{8/5}$$

If equations 12 and 13 are integrated in order to obtain the area-weighted average of the wall shear stress, equations 14 and 15 are obtained.

$$[Eq.14] \quad \bar{\tau}_{disk} = 0.057 \cdot \rho \cdot \nu^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot \frac{1}{A} \int_0^{R_{disk}} r^{8/5} dA = 0.057 \cdot \rho \cdot \nu^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot \frac{5}{9} \cdot R^{8/5}$$

$$[Eq.15] \quad \bar{\tau}_{membrane} = 0.0296 \cdot \rho \cdot \nu^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot \frac{1}{A} \int_{R_{in}}^{R_{mem}} r^{8/5} dA = 0.0296 \cdot \rho \cdot \nu^{1/5} \cdot (k \cdot \omega)^{9/5} \cdot \frac{5}{9} \cdot (R_{mem} - R_{in})^{8/5}$$

Equations 16 and 17 relate the azimuthal component of the wall shear stress for the disk and the membrane, respectively, for the fluid properties and the dimensions considered in this study. In these equations the value of the constant k , that models the fact that the fluid outside the boundary layers is rotating with at a smaller rotation rate than the disk, is set to 0.42 according to Bouzerar et al. [6]

$$[Eq.16] \quad \tau_{disk} = 0.0059 \cdot \omega^{1.8} = 1.02 \cdot 10^{-4} \cdot \Omega^{1.8}$$

$$[Eq.17] \quad \tau_{membrane} = 0.0028 \cdot \omega^{1.8} = 4.82 \cdot 10^{-5} \cdot \Omega^{1.8}$$

The pressure distribution on the disk and the membrane can be estimated by assuming that the flow is potential outside the boundary layers (i.e. the viscous stresses are negligible). Under this assumption equation 4 can be simplified and equation 18 is obtained. The integration of equation 16 leads to the pressure distribution outside the boundary layers of equation 19, which can be used to estimate the pressure at the disk and the membrane following the conventional boundary layer approximation.

$$[Eq.18] \quad -\frac{v_{\theta}^2}{r} = -r \cdot (k \cdot \omega^2) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}$$

$$[Eq.19] \quad \Delta p = 0.5 \cdot \rho \cdot (k \cdot \omega^2) \cdot \Delta R^2$$

Methods and materials

Description of the membrane module device

The main characteristic of the module is the inclusion of a rotating disk near the membrane. Figure 1 shows an image of the module.

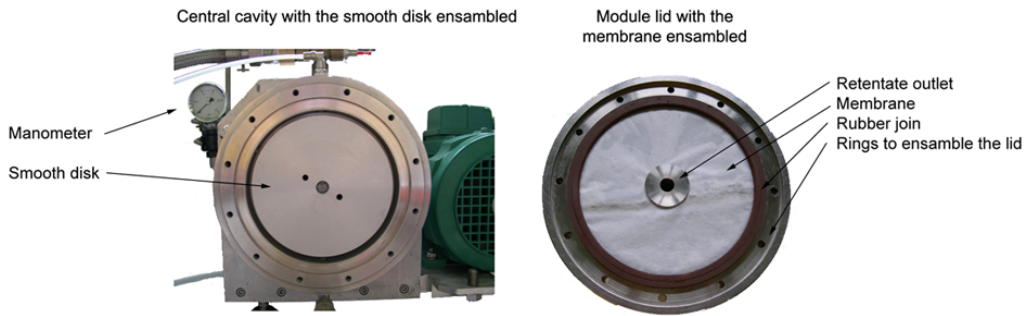


Figure 1. Rotating disk membrane module device.

The simulations were performed in the physical model of the module shown in figure 2, which considers the annular inlet, the fluid layer between the disk and the membrane confined laterally by the housing and the exit tube with a length of 2 diameters in order to avoid the influence of the exit boundary condition on the flow near the membrane. The dimensions of the physical device are also shown in the figure 2.

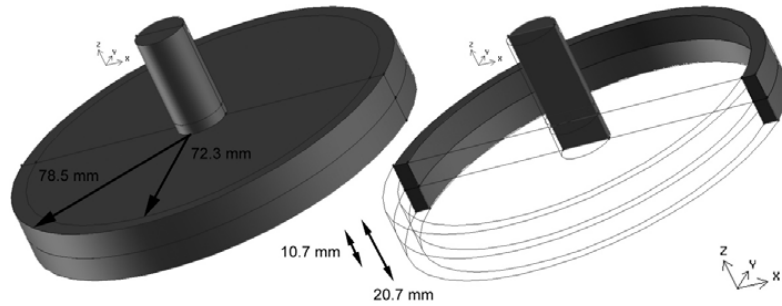


Figure 2. Simplified configuration of the membrane module

The fluid considered was skim milk, with the following constant physical properties:

- a) *Viscosity*: $\nu=1.06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ($\mu=9.8 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m/s}$)
- b) *Density*: $\rho=924 \text{ kg/m}^3$

The flow through the module was considered to be 3 l/min, which corresponds to an axial velocity component at the module annular inlet of 0.017 m/s. It should be noted that the flow at the inlet is considered to be rotating at the same rotating rate of the disk. The flow rate across the membrane depends highly on several parameters as the type of membrane, the transmembrane pressure, the contribution of fouling or polarization phenomena, but it can be up to 2% with respect to the inlet flow rate and consequently, has been ignored because of the small effect in the overall flow in the module, which is dominated by the disk rotation.

The module design analyzed in this study is the result of several modifications introduced in that one used by Bouzerar et al. [6]. The main difference is the change of the position of the retentate outlet that previously was located in the centre of the rotating disk, and the fluid exited in the opposite direction of the membrane. Because of many results were obtained with the old module and the objective of this study is also to compare results, the old module was also simulated. So far, results referred to module A are related to the new module (with the retentate outlet at the membrane), and those referred to module B are related to the old one.

The simulations were carried out at six rotation rates of the disk (Ω): 300, 1000, 2000, 3000, 10000 and 20000 rpm. Considering the Reynolds number based on the maximum linear velocity and inlet width ($Re=1.4 \cdot 10^5$), which characterizes the Couette type flow generated at the inlet of the module, the $k-\omega$ turbulence model [7,8] was used in the simulations. This turbulence model has been previously used successfully in simulations of turbulent rotating disk flows [8].

Brief description of the software used for the simulations

The commercial software used to develop the study was Gambit & Fluent 6.2 [9]. The geometry and the mesh were created with Gambit with the following boundary conditions:

- a) Velocity inlet at the inlet annular space.
- b) Pressure outlet at the exit.
- c) Stationary wall at the membrane, tube exit and lateral wall.
- d) Moving wall at the disk surface

The mesh used in the simulations contains 1,750,000 hexahedral elements. The first grid node near the membrane was located at 10^{-6} m from the wall to properly resolve the thin boundary layer and, thus, the wall shear stress distribution on the membrane, produced by the effect of the rotation of the disk.

Results and discussion

A general discussion of the results obtained at 2000 rpm is first presented. At this rotation rate the Reynolds number indicates a flow dominated by the rotation at any radius value. For higher rotational speeds the profiles are similar and the results corresponding to the study of their influence to the main flow properties are showed and discussed in the next subsection.

The flow in the module is dominated by the disk rotation. Near the disk the flow is pumped by the centrifugal acceleration radially and near the membrane the flow is conducted to the outlet, located at the symmetry axis of the module, through a thin boundary layer. This flow circulation has superimposed an important azimuthal flow component, with linear angular velocities at the edge of the disk of 16.4 m/s at 2000 rpm. It should be noted that the flow circulation near the disk and the membrane follows the one predicted by the combination of the two canonical flows described in the previous section with positive radial velocities near the disk and negative radial velocity components near the membrane.

In order to capture the thin boundary layer developed near the membrane, the grid nodes were stretched towards the wall. Figure 3 shows the velocity vectors within this boundary layer. Note that the vectors indicate the position of the grid nodes and, consequently, the boundary layer can be considered well resolved by the grid used. The velocity vectors in the boundary layer near the rotating disk have almost the same velocity as the disk. On the other hand, it can be seen in Figure 3 that the boundary layers at the rotating disk and at the membrane do not interact because of the large space between them in comparison with their thickness.

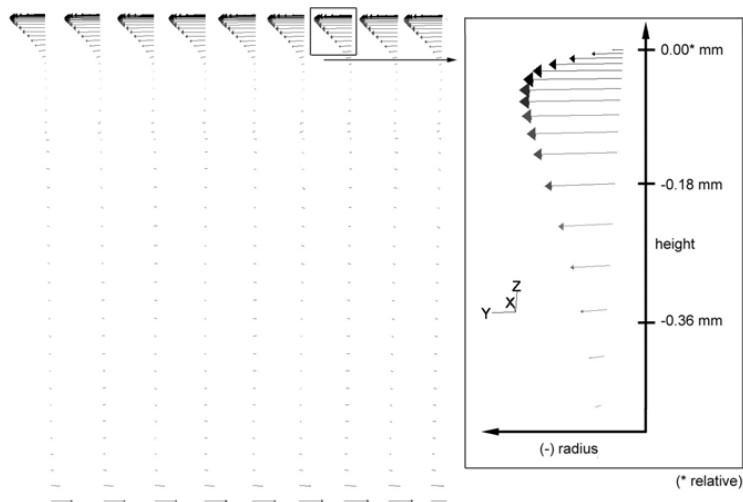


Figure 3. Velocity vectors in the central transversal plane. Magnification of the plane at the membrane boundary layer.

Figure 4 shows the distribution of pressure along the radius at the membrane (Fig. 4.a) and at the disk (Fig. 4.b), which includes the ring-shaped inlet. In both cases, the pressure increases with the radius and differences between the local values of pressure of the two profiles are least, indicating that the pressure distribution on the walls is imposed by the rotating flow in the core of the module.

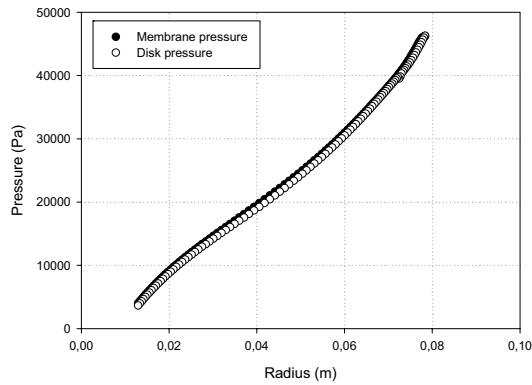


Figure 4. Distribution of the pressure along the radius at the membrane and at the disk for module A

Figure 5 shows the distribution of the modulus of the wall shear stress along the radius at the membrane (Fig. 5.a) and at the disk (Fig. 5.b). At $\Omega=2000$ rpm and in both cases, the shear stress tends to increase with the radius. It can be seen that the mean shear stress in the membrane is larger than in the disk, as suggested by the wall shear stress distributions predicted by equations 10.c and 11.c. It can be seen in Figure 5.a that the end effects near the outlet ($r=0.01$ m) and near the lateral housing ($r=0.08$ m) are important and that the theoretical model given by equation 10.c underpredicts the modulus of the wall shear stress, specially near the lateral housing by the effect of the inlet.

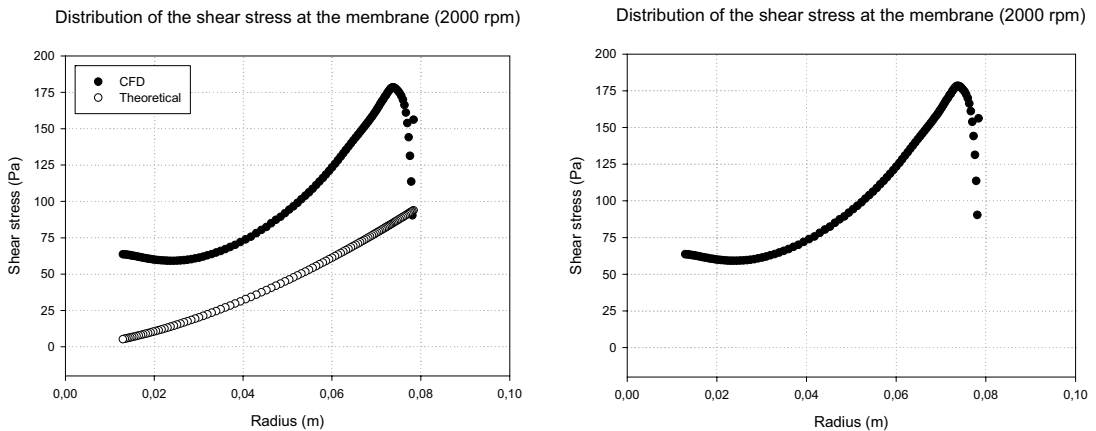


Figure 5. Distribution of the shear stress along the radius at the membrane (simulated and theoretical) and at the disk (simulated) of module A.

a) Study of the shear stress as function of the rotating speed

Figure 6 shows the modulus of the surface averaged wall shear stresses predicted by the simulations and the predictions using the model of Bouzerar et al. [4] at the membrane (Fig. 6.a) and at the disk (Fig. 6.b) for the two modules, as a function of the disk rotation rate. It can be seen that the wall shear stress increases as the rotation is increased with a power relation with an exponent for the membrane about 10% larger in comparison with the disk.

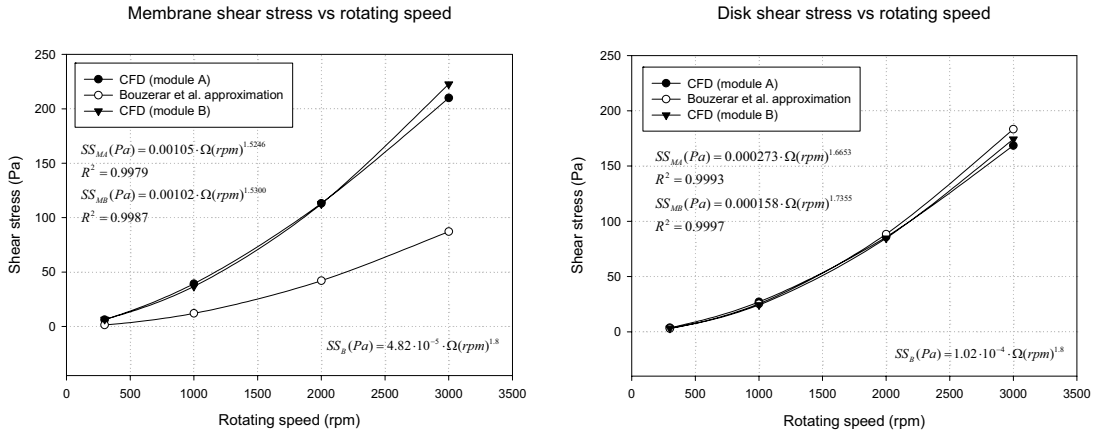


Figure 6. Variation of the shear stress with the rotating speed at the membrane and at the disk for modules A and B

The model proposed by Bouzerar et al. [4], using the Blasius boundary layer expression, predicts wall shear stresses on the disk in agreement with the simulations as shown in Fig. 6.b. However for the membrane the model using equation 13, underpredicts the wall shear stress by about a factor of 4 at large rotation rates, as shown in Fig. 6.a. This deviation can be partly attributed to the fact that the model does not take into account the effects of the flow inlet and of the lateral confining wall, as suggested by figure 5a. It also should be noted that the theoretical model neglects the radial shear stress contribution to the overall wall shear stress.

This is supported by equations 16 and 17 and also by the simulations, which show that both components have effect on the global shear stress. This does not occur at the disk, in which the radial component is negligible compared with the azimuthal one. Nevertheless, this contributes between 9% (at high rotating speed: 3000 rpm) and 15% (at low rotating speed: 1000 rpm) to the differences between the predictions considering only the azimuthal component and the simulations as shown in figure 7. Although the radial component seems to contribute significantly, considering that the total shear stress is obtained from the geometrical mean of both components (the modulus), the influence is low.

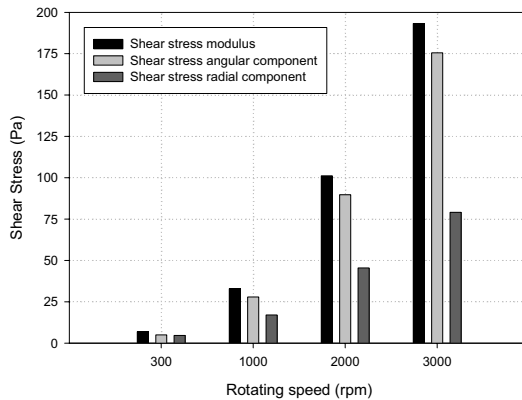


Figure 7. Influence of the two components of the shear stress in the global one at the membrane for module A

It can be seen in figure 6 that the overall wall shear stress on the membrane and the disk in the two modules are not significantly different because the flux is dominated by the disk rotation, the pump impulsion and the location of the inlet and the outlet relative to the radial direction (not to the axial one), as explained before. Therefore, it implies that the overall flux flow in the module is located near the membrane in both cases and the shear stress is very similar.

The shear stress profiles along the radial direction at different rotation rates are shown in figure 8. It can be seen that on the disk (figures. 8.a and 8.c) the main contributor to the modulus of the disk wall shear stress is the $\tau_{\theta z}$ component. The change of the sign of the components of the wall shear stress shown in figures 8.a and 8.c shows the presence of a recirculating bubble near the axis attached to the disk with the position of the stagnation point indicated by a zero value of the modulus of the wall shear stress. From this point to the positive radial direction, the force applied to the fluid due to the rotation is the dominant one, and the more radius increment, the more dominant. But to the opposite direction, rather than this force, the dominant one is that caused for the pump impulsion. It can be seen in figures 8.a and 8.c that the extension of this recirculation bubble is reduced as the rotation rate is increased from 300 rpm to 1000 rpm and is not observed at 2000 rpm, as shown in figure 5.a.

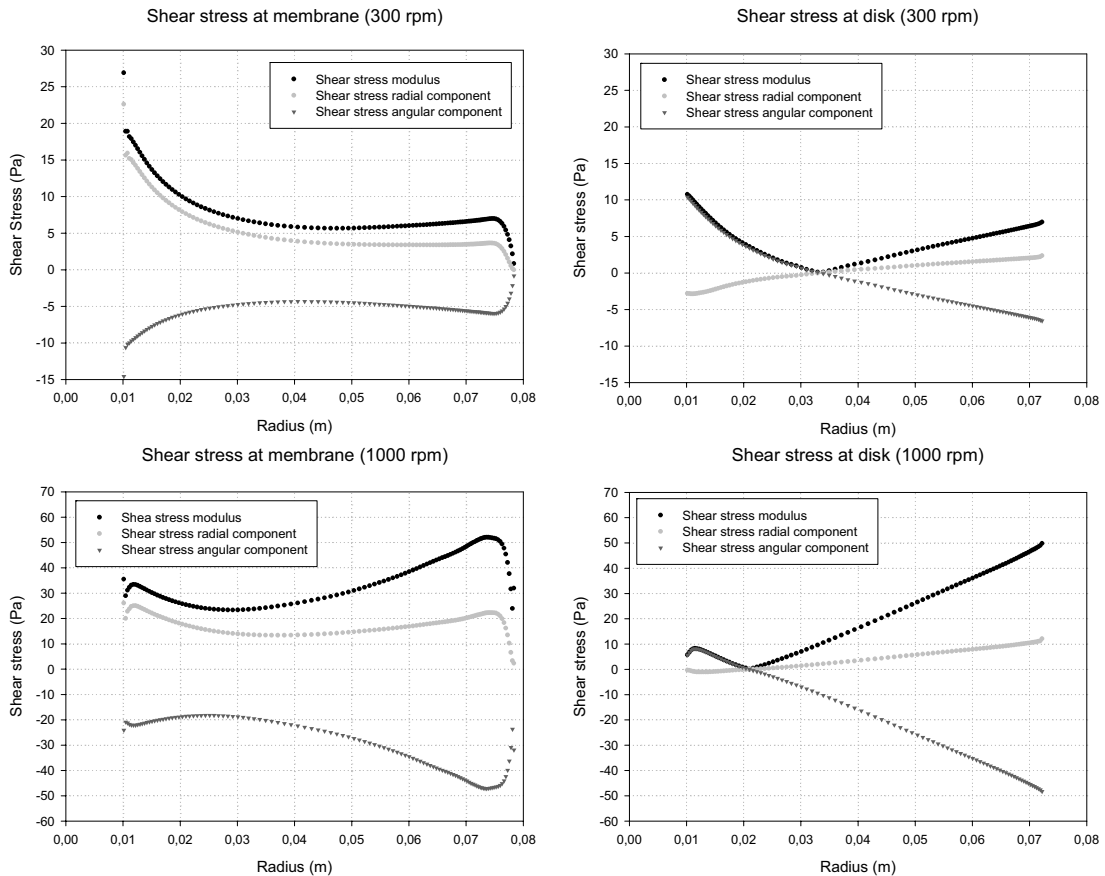


Figure 8. Shear stress distribution along the radius at the membrane and at the disk for several rotation speeds and for the module A.

Figures 8.b and 8.d show the local wall shear stress distribution on the membrane. At low rotation rates (fig. 8.b) both components contribute to the modulus of the wall shear stress and the end effects of the outlet are clearly dominating the wall shear stress distribution near the membrane. It can be seen that the wall shear stress increases as the radial flow near the membrane from the radial position of the inlet approaches the outlet. As shown comparing figures 8.b and figure 8.d, corresponding to 1000 rpm, the rotation rate increase produces an overall increase of the values of the local wall shear stress. At 1000 rpm and at moderate values of the radius, ($0.04 \text{ m} \leq r \leq 0.07 \text{ m}$) the modulus of the wall shear stress increases with the radius, indicating the progressive increase in importance of the rotation imposed by the disk in the membrane boundary layer.

It can be seen comparing figures 5.b ($\Omega=2000$ rpm) and 8.b ($\Omega=1000$ rpm) that the end effects on the wall shear distribution are strongly damped as the rotation rate is increased from 1000 rpm to 2000rpm.

b) Study of the pressure as function of the rotating speed

Figures 9.a to 9.c show the radial profiles of the pressure at the membrane at 1000, 2000 and 20000 rpm, respectively. The scale of pressure is relative to the pressure at $r=0$ at the outlet. The symbols indicate the results obtained with the simulations and the lines represent the theoretical profiles given by equation 19 at $k=1$ and $k=0.42$. Figure 9 shows that at high rotating speeds, the theoretical values, obtained assuming a rotation dominated potential core outside the boundary layers, agree with the simulations if the $k=0.42$ is used in equation 19, following ref [7]. As expected differences between simulations and the theoretical model increases as the rotation rate is decreased. But the more decrease of the rotating speed, the more differences appear between them. This is explained by two facts. First is all, it is clear that as the rotating speed decreases, the theoretical model loss veracity (including the Blasius solution). The clearest case is at a rotating speed of 300 rpm, where results have nothing to do with the model (another time, at this rotation the flux in not turbulent all where, and centrifugal force is not determining the flux). Secondly, k factor could not only depend on the geometry of the rotating disk, but also on the rotating speed.

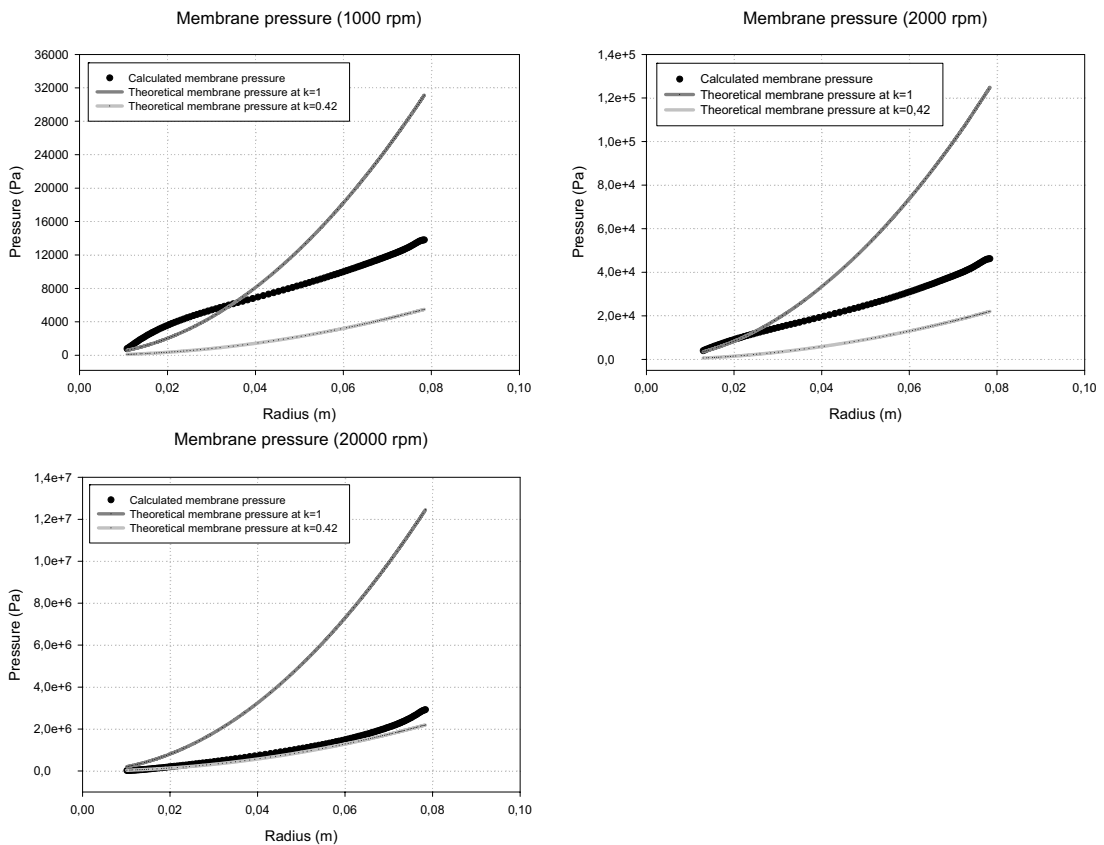


Figure 9. Distribution of the membrane pressure along the radius for several rotating speeds for module A.

Figure 10 shows the influence of the rotating speed on the surface averaged pressure at the membrane and at the disk for the two modules. As shown in figure 9, it is important to note that the local pressure on the membrane is not proportional to Ω^2 at $\Omega < 20000$ rpm. Therefore, and as figure 10 shows, calculated results with $k=0.42$ show discrepancies with the theoretical model, especially at low rotation rates. It can be seen in figure 9 that on average the pressure at membrane is a slowly higher than at the disk. Also, it can be seen that there are low discrepancies between the pressure at the membrane and at the disk. The difference is low (between 5 and 20%). Theoretical values were also represented at $k=0.42$. The parallelism between curves is loosed at low rotating speeds. It evidences another time that the theory is less valid at that zone, where the regime is not turbulent at all.

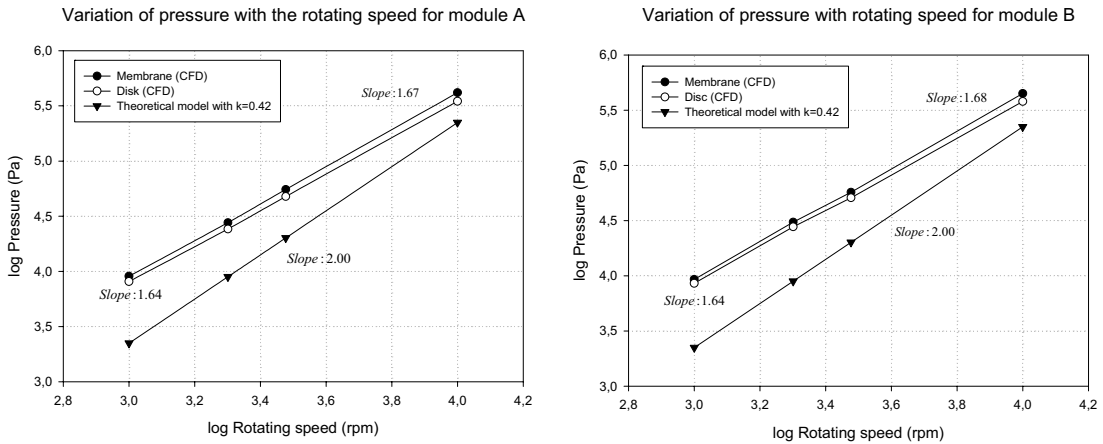


Figure 10. Variation of the logarithm of pressure with the logarithm of the rotating speed for the (a) module A and (b) module B.

Conclusions

The results obtained show that the flux is turbulent at any radius value and also that the different profiles (velocity, shear stress, etc.) are continuous (dominated by the centrifugal force) at a rotating velocity equal or greater than 2000 rpm. Also, the flux distribution on the module is proper (without recirculating fluxes or death zones) and specially near the membrane, where a thin boundary layer is present with a large tangential velocity field, which increases the shear stress over the membrane and reduces membrane fouling. Considering also the energy consumed by the motor, a rotating velocity round 2000 rpm would be an optimum one.

The solution proposed by Bouzerar et al. partially agrees with the results predicted by Fluent. Results especially coincide at the disk and at medium to high rotating velocities. When they are low, the results do not coincide because the rotating velocity is not responsible anymore of the flux in the module. Also, results at the membrane do not coincide although they correspond to a same order of magnitude. The differences are caused by two facts: the assumption made in the theoretical model, in which the radial module of the shear stress was not considered, and the no consideration of the lateral wall effect on the flux.

The flux in the two modules is very similar, since the main variables are the rotation of the disk, the pump impulsion and the radial location of the inlet and outlet (not the axial one), and they are the same in the two modules.

Acknowledgements

C. Torras acknowledges Universitat Rovira i Virgili for the doctoral scholarship and Omar Al-Akoum and Matthieu Frappart for her contribution on the experimental work. This work has been supported by the Spanish Ministry of Science and Technology; project PPQ2002-04201-C02.

Notation

A	Area (m ²)
J	Flux (L/h/m ² /bar)
k	Velocity factor (adim.)
P	Pressure (Pa)
r	Radial distance (m)
R	Disk radius (m)
v	Velocity (m/s)
z	Height (m)

Greek letter

ν	Kinematic viscosity (m ² /s)
μ	Dynamic viscosity (kg/m/s)
ρ	Fluid density (kg/m ³)
τ	Shear stress (Pa)
Ω	Rotating speed (rpm)
ω	Angular velocity (rad/s)

References

- [1] – **Bödewadt, U. T.** “Die Drehströmung über festem Grunde”. *Z. Angew. Math. Mech.* **20**, (1940) 241-253.
- [2] – **Kármán, T. von** “Über laminare und turbulente Reibung”. *Z. Angew. Math. Mech.* **1**, (1921) 233-252.
- [3] – **Vanyo, J.P.** Rotating fluids in engineering and science. Butterworth-Heinemann, 1993. ISBN: 0-7506-9261-8.
- [4] – **Bouzerar, R., Jaffrin, M.Y., Ding, L., Paullier, P.** “Influence of Geometry and Angular Velocity on Performance of a Rotating Disk Filter”. *AIChE Journal* **46** (2000) 257-265.
- [5] – **Murkes, J., Carlsson, C. G.**, Crossflow Filtration, Wiley, New York, 1988.
- [6] – **Bouzerar et al.** “Local permeate flux – shear – pressure relationships in a rotating disk microfiltration module: implications for global performance”. *Journal of Membrane Science* **170** (2000) 127-141.
- [7] – **White, Frank M.** Viscous fluid flow. 2nd edition, McGraw-Hill, 1991. ISBN: 0-07-069712-4.
- [8] – **Liu, S.Z., Tsai, H.M.** “Simulation of boundary layer transition with a modified k- ω model” AIAA-Paper 1998-340, Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 36th, Reno, NV, Jan. 12-15, 1998
- [9] – Fluent software. <http://www.fluent.com>

Reference 4

The fourth reference corresponds to a poster presented at Euromembrane 2005 conference at Hamburg (Germany). Due to the reduction of the size of the poster in order to be published next, some figures are not clear. Please, refer to chapter 6 of the thesis to examine them. It covers the first section of chapter 6 of this document, related to the CFD study of the circular and channelled plane membrane modules.

C. Torras, J. Pallarés & R. Garcia-Valls. Characterization of an aqueous stream in continuous operation mode in a membrane module by using CFD.

characterization of an aqueous stream in continuous operation mode in a membrane module by using CFD

c. torras¹, j. pallares² and r. garcia-valls¹

¹wood biopolymers group, chemical engineering department

²experiments, computation and modelization in fluid mechanics and turbulence group, mechanical engineering ets enginyeria química, universitat rovira i virgili, av. països catalans, 26, 43007 tarragona, catalunya, spain

introduction and objectives

experimental environment: microfiltration process for oligomeric separation in a continuous operation mode¹
 type of flux: aqueous stream tangential to the polymeric and composite membranes
 simulations: computational fluid dynamics (CFD) by using Fluent software

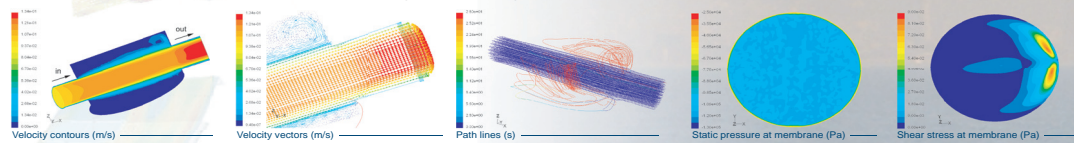
- ⇒ characterize the fluid dynamics in membrane modules considering experimental conditions and their geometry by using CFD
- ⇒ determine new conditions for the above variables in order to optimize the performance of the system

results

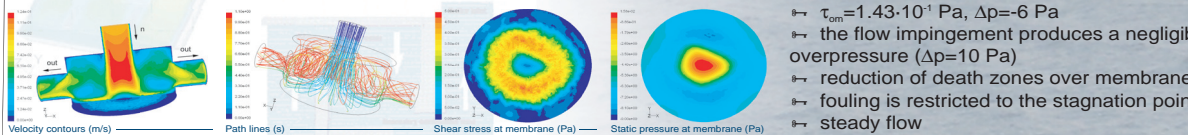
experimental work was carried out using a circular module with an effective membrane area of 8.5 cm²; TMP was 9 bar, flow was laminar at 0.6 l/min and inlet velocity 0.1 m/s



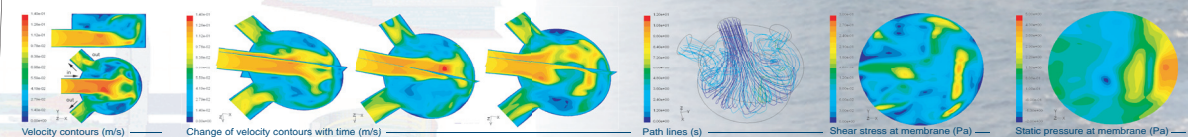
the first part of the work consisted on simulating the existing module with the membrane; main results are presented below



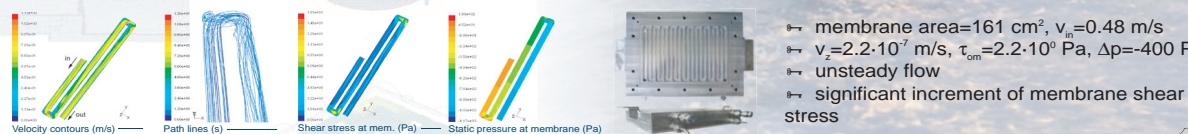
- ⇒ $v_z = 9 \cdot 10^{-7}$ m/s, $\tau_{\text{over-mem}} = 1.86 \cdot 10^{-4}$ Pa, $\Delta p = -4$ Pa
- ⇒ pressure and membrane shear stress fields over the membrane are constant
- ⇒ the flow near membrane is almost stagnant, steady flow
- ⇒ membrane fouling is expected to be important in this configuration
- ⇒ the performance of the module is not optimum; three alternatives are given below



- ⇒ $\tau_{\text{om}} = 1.43 \cdot 10^{-1}$ Pa, $\Delta p = -6$ Pa
- ⇒ the flow impingement produces a negligible overpressure ($\Delta p = 10$ Pa)
- ⇒ reduction of death zones over membrane
- ⇒ fouling is restricted to the stagnation points
- ⇒ steady flow



- ⇒ $\tau_{\text{om}} = 8.36 \cdot 10^{-2}$ Pa, $\Delta p = -6$ Pa
- ⇒ better uniform distribution of membrane shear stress
- ⇒ good mixing (unsteady flow)
- ⇒ optimal configuration to avoid fouling



- ⇒ membrane area = 161 cm², $v_z = 0.48$ m/s
- ⇒ $v_z = 2.2 \cdot 10^{-7}$ m/s, $\tau_{\text{om}} = 2.2 \cdot 10^9$ Pa, $\Delta p = -400$ Pa
- ⇒ unsteady flow
- ⇒ significant increment of membrane shear stress

conclusions

- ⇒ simple modifications of the module can optimize the flow properties over the membrane and consequently, increase the membrane performance (decreasing fouling, etc.)
- ⇒ CFD simulations are a powerful tool to characterize flux in the membrane modules and allow better and optimized designs

Reference 5

The fifth reference corresponds to an accepted paper in *Journal of Membrane Science*, which covers the seventh chapter of this document.

C. Torras, V. Torné, V. Fierro, D. Montané & R. Garcia-Valls. Enzymatic composite membranes based on Carbon/PSf. *Journal of Membrane Science*, accepted.

Polymeric composite membranes based on carbon/PSf

C. Torras, V. Torné, V. Fierro, D. Montané and R. Garcia-Valls[†]

Grup de Biopolimers Vegetals. Departament d'Enginyeria Química. Universitat Rovira i Virgili. Av. Països Catalans, 26. 43007 Tarragona, (Catalonia, Spain)

Abstract

Enzymatic membrane reactors were obtained from polymeric membranes and activated carbon, and used for oligosaccharide purification. The activated carbon was used to adsorb the enzyme, directly or via a metal ion as intermediate. We studied the adsorption capacity of two activated carbons (a commercial carbon and a home-made one) and the formation of the complex. In a second step, we studied the activity of the enzymes in batch experiments and analyzed the synthesis and performance of the membrane reactors. Different kinds of enzymatic membrane reactors were obtained with immobilized solid enzymes. Our results show good agreement between the kinetics of the reactions and the velocity of the flux across the membrane since both reaction and separation were properly achieved. We also determined optimum amounts of enzyme for obtaining the desired products with a low degree of polymerization and low concentrations of monomer.

Keywords: enzymatic membrane reactor, activated carbon, oligosaccharides.

Nomenclature

AC	Activated carbon
BET	Gas adsorption surface area analyzer
DMF	Dimethyl formamide
EMR	Enzymatic membrane reactors
GPC	Gel permeation chromatography
MWCO	Molecular weight cut off
PSf	Polysulfone

Introduction

Process Intensification, in which two unit operations are combined in a single step, is one of the most promising lines of research in chemical engineering. In the area of membrane research, this concept means that the reaction and separation/purification steps are combined in a new single unit. Thanks to their expected selectivity, enzymatic membrane reactors (EMR) offer great potential in this area. In addition to the intrinsic advantages of these systems, the process is continuous, the catalyst component can be re-used and a permeate free of this compound is obtained [1,2].

EMRs include a membrane that holds an active enzyme either by light or by strong bonding. In this project we have used a carbon/PSf composite membrane. The carbon acts as the base surface on which the enzyme bonds [3]. The carbon can hold the enzyme by one of two methods: by holding a metal ion as an intermediate (as IMACS [4]) or by adsorbing the enzyme directly onto the carbon surface. When the metal is used, activated carbons, whose structure is highly microporous, are able to complexate Cu(II) ions that will act as the intermediate component in an IMAC-like structure.

[†] Corresponding author: Phone +34.977.55.96.11
E-mail address: ricard.garcia@urv.net (Ricard Garcia-Valls)

Several publications related to protein binding due to adsorption processes can be found in the literature. Salins et al. [5] published an interesting application of this technique to a biological process. This technique has also been applied to membranes [6] [7].

Experimental

Three types of enzyme membrane reactors were obtained. One contained solid enzyme, which was trapped between two membrane layers (without chemical bonds). The other two were prepared with an enzymatic liquid solution, and the enzyme was bound to the activated carbon or to the pair activated carbon-metal system (to obtain a complex). The difference between these last two reactors was the number of layers of the composite membrane. The monolayer EMR was obtained by adding the complex to the polymeric solution, thus obtaining a homogeneous layer. The two-layer EMR was obtained by adding the complex over the top of the surface of the polymeric film (after casting) before precipitation in the coagulation bath and before the membrane is obtained. Figure 1 shows schematically these three configurations.

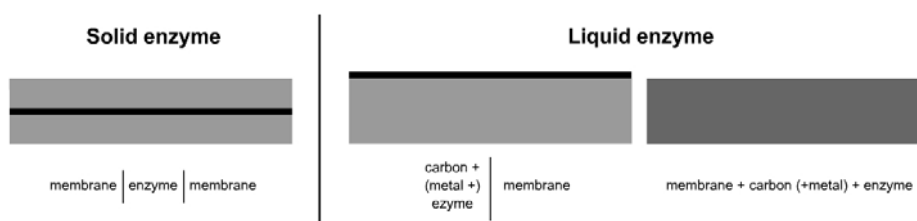


Figure 1. Scheme of the three types of enzymatic membrane reactor synthesized

a) Membrane synthesis

Membranes were obtained by immersion precipitation (phase inversion) from a polymeric mixture comprising 20% weight of polysulfone (Sigma-Aldrich, Spain) in di-methyl formamide (DMF, Panreac, Spain) as solvent [8]. The polymer was dissolved after 24h of controlled atmosphere and agitation. The coagulation bath comprised 50% v demineralised water and 50% v DMF. When composite monolayer membranes were obtained, the complex was also added to the polymeric solution with a composition of 0.9%.

The polymeric film was obtained using a casting knife with a thickness of 150 μm applied over a glass support with a controlled and constant velocity using a K-Paint Applicator (R.K. Print Coat Instruments Ltd., United Kingdom).

b) Activated carbon

Two kinds of activated carbons were used. One of these was prepared in our laboratories and the other was a Norit Darco 12X40 from Norit Americas Inc. In our laboratories the activated carbon was prepared by phosphoric acid activation (a 85% H_3PO_4 solution from Panreac, Spain) of Kraft lignin (provided by Lignotech Iberica S.A.) by varying the carbonization temperature (400-650°C) and with a weight ratio of phosphoric acid to lignin of P/L=0.7-1.75 [9]. Surface area and pore size characterization were performed using a Micromeritics ASAP2020 gas adsorption surface area analyzer. The specific surface area of the samples was determined from the nitrogen isotherms at -196°C and the BET equation. Micropore volume was determined from the t-plot, mesopore volume from the BJH equation and total volume of pores was calculated with a relative pressure (p/p_0) of 0.99.

c) Metal

The metal ion used as intermediate in the IMAC-like structures was copper from a solution of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Spain) with a purity of 99.9% ACS. To study the adsorption capacity of the activated carbon to the metal, an atomic adsorption spectrophotometer (Perkin Elmer, Spectrometer 3110) was used to determine the copper concentration in solutions. The experiments were carried out by preparing several solutions containing the activated carbon and the metal solution in stirred agitation and by keeping the temperature and pH constant and controlled. A water bath was used at 25°C and the pH was kept constant at 5 using a basic solution of NaOH 0.5M (Panreac, Spain).

d) Enzymes

We used two kinds of enzymes: a solid enzyme made up of 1,4-beta-xylanase from Sigma-Aldrich (2500 U/g) and a liquid solution made up of a mixture of enzymes (including arabanase, cellulase, β -glucanase, hemi-cellulase and xylanase) from Sigma-Aldrich. To obtain the complex with the liquid enzyme, solutions containing the activated carbon or the activated carbon-metal system and the enzyme solution were agitated for controlled periods.

e) Experimental device

Enzymatic reactor membranes were tested in an experimental system containing a pump piston, a surge suppressor, a back-pressure controller (to keep the pressure constant) and a circular flat membrane module with an effective membrane area of 15 cm². The pressure was fixed at 9 bars. Figure 2 shows the experimental device (2a) and the membrane module (2b).

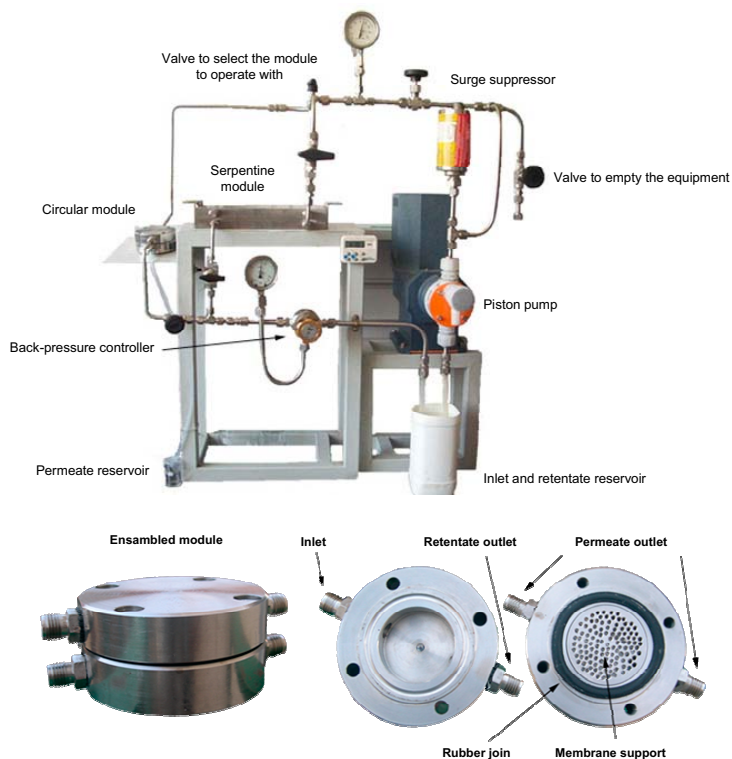


Figure 2. (a) Experimental device (b) Membrane module

Two different oligosaccharides solutions were tested. A real sample mixture of oligosaccharides obtained in the laboratory by acid hydrolysis from nutshells for the EMR containing the solid enzyme, and a commercial dextrane (Leuconostec, Fluka) of 200kDa with a concentration of 1 g/l aprox. for the EMR containing the liquid enzyme. Oligosaccharides analysis was performed by gel permeation chromatography (Agilent). A PWXL SS, 12 μm precolumn (Teknokroma, Spain) and a G3000PwXL, SS, 6 μm column (Teknokroma, Spain) were used at 25°C. A refractive index detector was used at 30°C and the mobile phase was a 0.05 M KNO_3 (Panreac, Spain) solution.

In this paper, the results are presented in chromatographic formats related to the logarithm of mass. Table 1 shows the equivalence between this number and the size of several compounds.

Compound	Logarithm of mass	Compound	Logarithm of mass
Monomer	2.256	Dextrane 12kDa	4.064
Polymer DP=3	2.703	Dextrane 50kDa	4.687
Polymer DP=6	2.996	Dextrane 150kDa	5.169
Dextrane 1kDa	3.104		

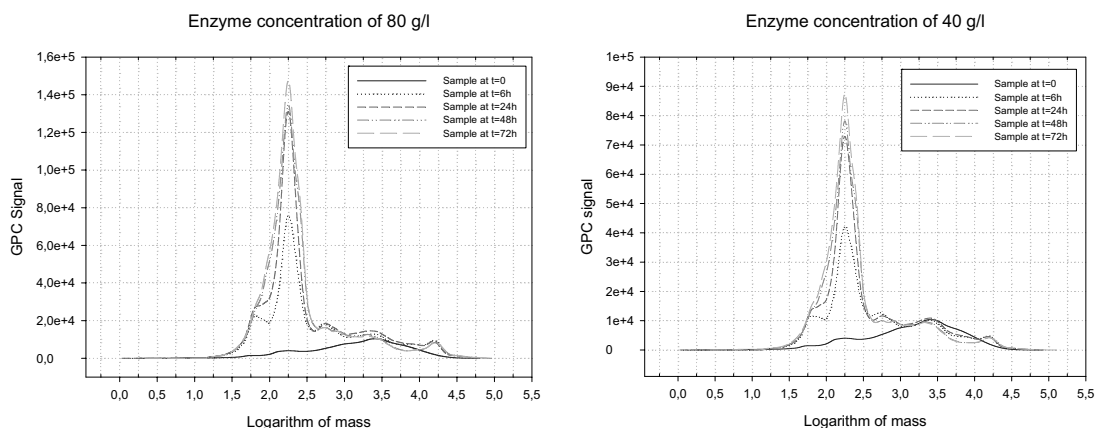
Table 1. Relation between the size of several compounds and their logarithm of mass

Results and discussion

a) Enzymatic activity

Activity of the solid enzyme

The test fluid used to determine the activity of the xylanases (solid enzyme) was a mixture of oligosaccharides obtained by acid hydrolysis from nutshells. Two enzyme concentrations were tested in batch experiments and for each concentration the kinetics were studied. The concentrations considered were 80, 40, 10, 2 and 0.5 g/l. Figure 3 shows the results for each concentration, as well as the GPC signal of oligosaccharides at several times. We can see that when the enzyme concentration decreases, the activity also decreases. When the activity is high, the main product obtained corresponds to the monomer saccharide. This is the least interesting compound since there are easier ways to obtain it e.g. hydrolysis at high temperature. The most interesting compounds, which are the most difficult ones to obtain, are those with a low and controlled degree of polymerization, such as the dimmer and trimmer, etc. These compounds are obtained when the enzyme activity is low.



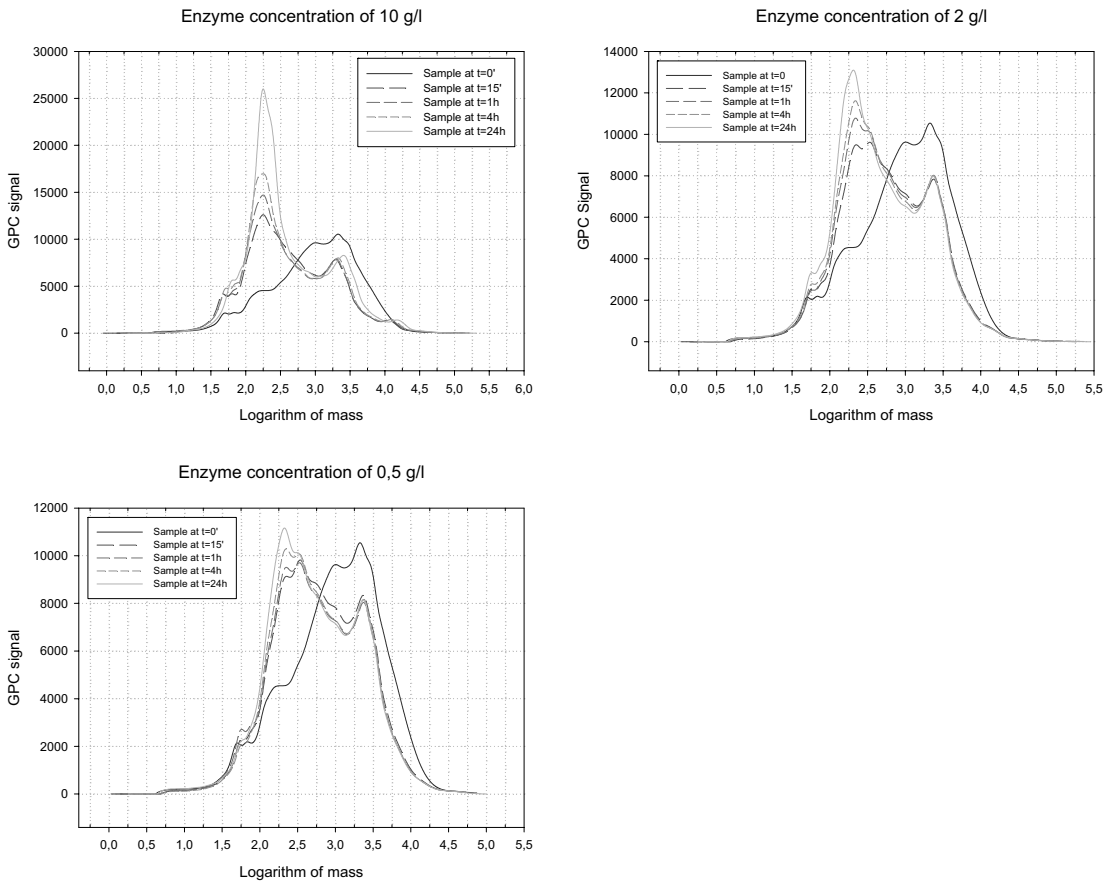


Figure 3. Chromatographic results of oligosaccharides corresponding to the study of the solid enzyme activity at several concentrations: (a) 80 g/l, (b) 40 g/l, (c) 10 g/l, (d) 2 g/l and (e) 0.5 g/l.

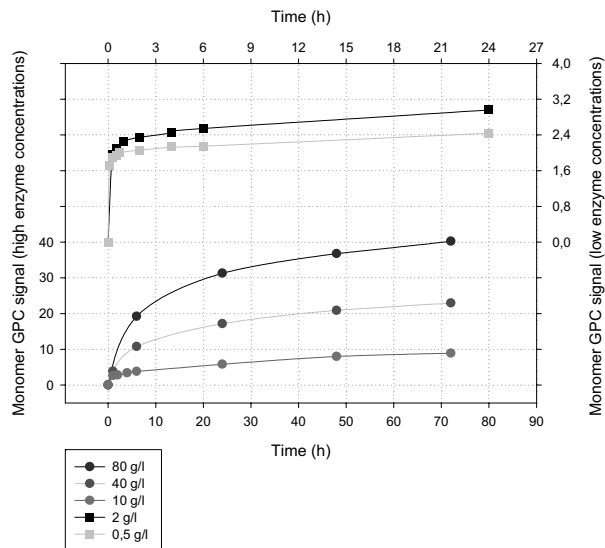


Figure 4. Kinetics corresponding to the production of the monomer in the reactions carried out with the solid enzyme.

When checking the kinetics of the reaction (figure 4), we found that a high percentage of monomer production was carried out in the first few minutes of the reaction. This is interesting because, ideally, the velocity of the reaction should agree with the velocity of the flux across the membrane.

Activity of the liquid enzyme

The test fluid used to evaluate the activity of the liquid enzyme contained a 200kDa commercial dextran. As in the previous case, several enzyme concentrations were tested in batch experiments: 100, 10, 2 and 0.44 ml/l. Figure 5 shows the chromatographic results related to the enzyme and to the dextrans at several times, for the lowest concentrations.

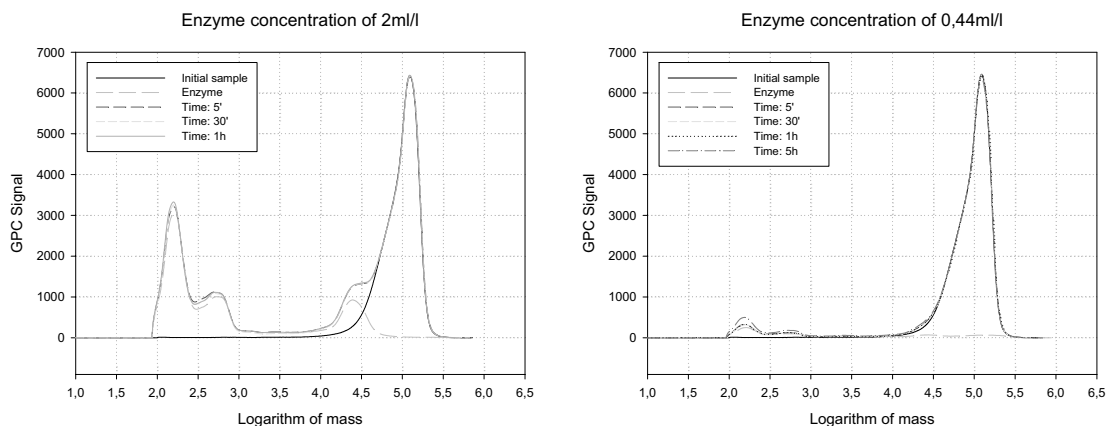


Figure 5. Chromatographic results of dextrans and enzyme corresponding to the study of the liquid enzyme activity at several enzyme concentrations: (a) 2 ml/l and (b) 0.44 ml/l

From the reaction we can see that the signals corresponding to the products of the reaction increase with time. This indicates that the reaction occurs, though at a slow rate. Also, our results indicate that the concentration of the enzyme in this case is not a critical factor since the reaction rate is similar in all cases.

b) Adsorption capability of the activated carbons

The optimal conditions for the home-made activated carbon were already determined in a previous study [10]. In that study, the adsorption results were best with activated carbon produced at a carbonization temperature of 450°C and a phosphoric acid to lignin ratio of P/L=1.4. We studied how three variables influenced the commercial carbon: the concentration of the metal in solution, the agitation time (24 and 48h) and the particle size. The particle size of the home-made activated carbon was between 30 and 100 microns. The particles of the commercial carbon were therefore ground and sieved in order to also obtain particles of similar size to those produced in the lab. Before the activated carbons were tested, their surface characteristics were determined (see table 2).

	Surface area	Total pore volume	Micro pore volume
Commercial AC (manufacturer's data)	650	0.93 ml/g	N/A
Commercial AC (original particle size)	578±6 m ² /g	N/A	0.14 ml/g
Commercial AC (30-60 µm particle size)	584±5 m ² /g	N/A	0.13 ml/g
Home-made activated carbon	1047±4 m ² /g	0.51 ml/g	0.41 ml/g

Table 2. Results of the characterization of the activated carbons with the gas adsorption surface area analyzer.

These results show that there are small discrepancies between the results provided by the manufacturer and those obtained with the BET. These discrepancies could be due to differences in measurement conditions and type of analyzer, etc. With regard to the differences in particle size, similar results were obtained for all properties, although the smaller particles have a larger surface area. There are clear differences between the commercial and the home-made activated carbon. Our results show that the home-made activated carbon has a larger surface area and a larger micro pore volume, which indicates that the adsorption capability is higher.

The results obtained by keeping the metal solution in contact with the activated carbon in batch experiments and using the same variables as before confirmed that there was no variation with time, since the copper adsorbed by the carbon was almost the same for both times. With regard to the concentration of the metal solution, the best results in terms of loading were obtained at high concentrations, and with regard to particle size, the best results were obtained with small sizes. Variations in these two parameters do not imply significant variations in results. The activated carbon, in agreement with the characterization results, is what really causes different results. The adsorption capability of the home-made activated carbon is about 6 times higher than that of the commercial membrane (see Figure 6). Taking into account these results, we performed the following experiments using the home-made activated carbon.

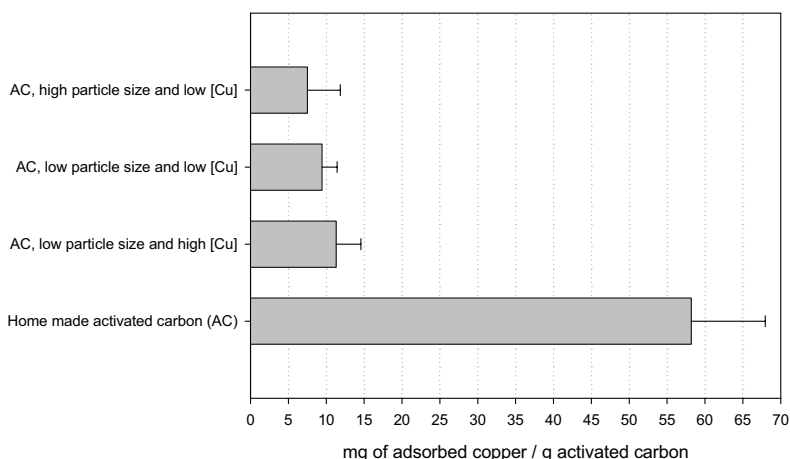


Figure 6. Results of the metal adsorption capability of the activated carbons

c) Batch enzyme loading

As we stated earlier, the enzyme was immobilized with or without a metal ion intermediate but always on the carbon/polysulfone composite. In all cases, two enzyme concentrations were considered with a fixed amount of activated carbon in batch experiments. These concentrations were 100 and 250 ml of enzyme/l of dissolution. The concentrations were high so that the enzyme amount would not be the limiting factor.

All cases showed a reduction in the concentration of the enzyme because a part of it was bound either to the activated carbon or to the activated carbon-copper system. The concentration decreased the most (about 27% in 48 hours) when the initial enzyme concentration was low and with the system containing activated carbon-copper.

Note with regard to the presence of the metal, and despite the previous case, that in the first 24 hours, the reduction of enzyme in the solution was greater with the systems that did not contain metal, though the difference in absolute terms was low (9 and 11% versus 4 and 6%). With regard to time, the reduction of enzyme in the solution was always greater at 48 hours. It would therefore be suitable to consider longer times to check whether more enzyme can be bound to the precursors. Finally, with regard to concentration, results do not show an optimum configuration.

d) Enzymatic membrane reactors

EMR with solid enzyme

To obtain the EMR with the solid enzyme, one polymeric membrane supported the enzyme after dispersing it over the surface of the polymeric film and before immersing it in the coagulation bath to obtain the membrane. Another membrane without the enzyme was then also obtained. The system involved disposing the two membranes in the module, with the layer containing the enzyme located between the two membranes. The enzyme was therefore immobilized in one membrane and encapsulated between the two membranes, and could not escape because the particles were larger than the membrane pores.

The membrane obtained with 20% PSf in DMF and in a coagulation bath containing 50% v DMF and 50% v water has a permeate flux of 0.09 L/m²/h/bar and a molecular weight cut-off of 28 kDa, measured with the same dextrane samples [11].

Two membrane reactors containing different amounts of solid enzyme were prepared. One of these contained 0.5g of enzyme and the other contained 3.0g. Figure 7 shows the chromatograms corresponding to the initial sample and the permeate of two experiments for each membrane.

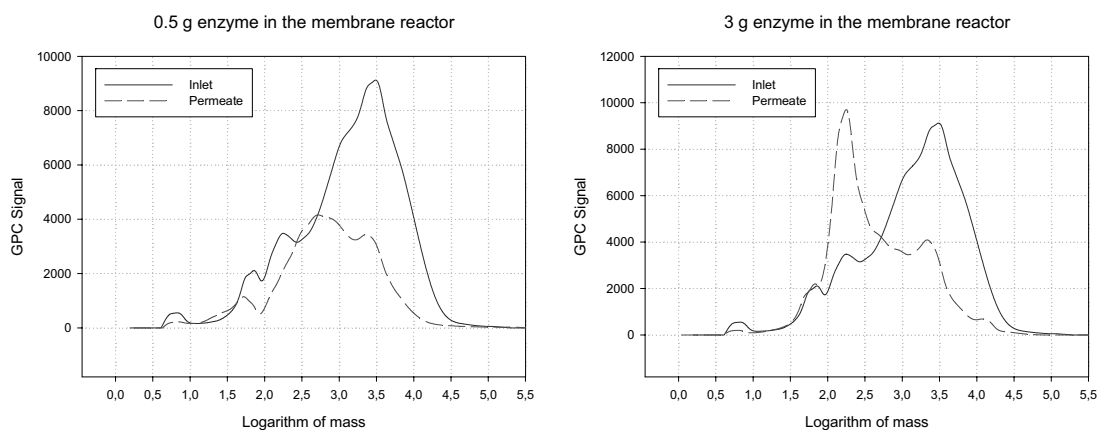


Figure 7. Chromatographic results of oligosaccharides corresponding to the performance of the EMR containing the solid enzyme in two amounts: (a) 0.5g and (b) 3g.

These results clearly show that the reaction took place, and that a separation step occurred. In all cases, therefore, some reaction compounds with low molecular weights were produced, and those components with the highest molecular weight were removed from the permeate sample. With the EMR with the largest amount of enzyme, the main component produced in the reaction corresponded to the monomer (in agreement with the results of the batch study of the enzyme activity). With the EMR with the least amount of enzyme, monomer formation was very low and the main component produced was the one corresponding to a molecular weight of about 500 Da. In the retentate we observed that no reaction products were obtained, which indicates that no reaction occurred, and that the enzyme was properly immobilized in the membranes (which was not in contact with the feed).

Finally, the fluxes measured for the membranes tested were 0.11 and 0.12 L/m²/h/bar, which is in good agreement to the nominal ones. Note the good agreement between the flux velocity across the membrane and the kinetics of the reaction. This does not occur with the commercial polysulfone membranes, which have larger fluxes (and also larger molecular weight cut-offs).

Figure 8 shows the results obtained using an EMR from a commercial membrane, with a permeability of 10 L/m²/h/bar and containing 3g of enzyme, under the same conditions as the previous membrane reactors. Results show that no reaction occurred, though the amount of enzyme was high. This clearly indicates that, in this case, the kinetics of the reaction does not correspond to the membrane flux, which is too high.

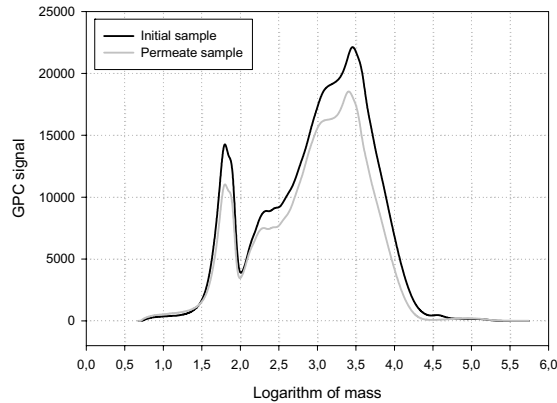


Figure 8. Chromatographic results of oligosaccharides corresponding to the performance of the EMR containing 3g of solid enzyme in a commercial membrane.

EMR with liquid enzyme

Two types of EMR-containing liquid enzyme were obtained: one monolayer membrane reactor and a two-layer membrane reactor. Figure 9 shows two photographs of the two type of membrane reactors, and a cross-section SEM micrograph of the structure of all membranes (which not change).

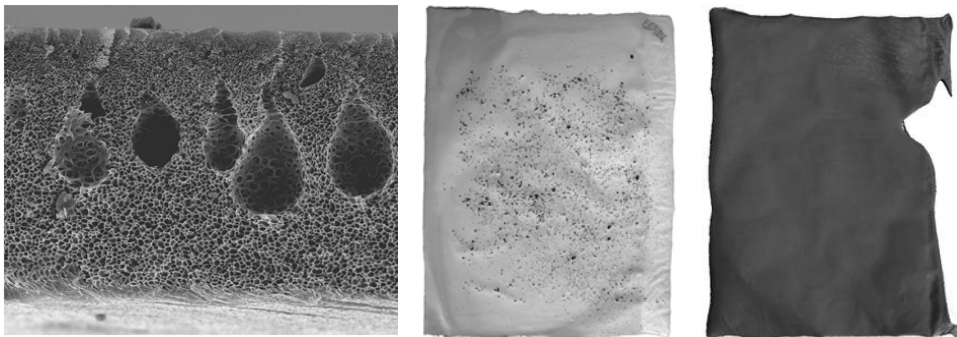


Figure 9. (a) SEM micrograph of a polymeric membrane obtained with 20% PSf and 50% DMF and 50% H₂O in the coagulation bath. (b) Photograph of a two-layer membrane reactor and (c) one-layer membrane reactor

For several reasons, the membrane reactors produced with one layer are those with the greatest potential. First, they are the most compact because they comprise a single layer containing the polymeric matrix and the complex activated carbon-metal-enzyme (or activated carbon-enzyme). Second, the enzyme does not significantly affect the sample feed that does not cross the membrane, so no reaction products are expected to be detected in the retentate stream. Third, the morphological structure of the membrane, determined by the polymeric matrix, does not change when the complex is added (as shown in SEM images and in the conclusions of previous studies [11]).

Finally, the presence of the complex throughout the membrane means it can be used in diffusive processes (without pressure and, therefore, without convection) because of the active sites provided by the complex.

On the other hand, this type of membrane reactor presents the most difficulties in its synthesis process because of the greater number of interactions between the components used in the process. Specifically, as is demonstrated in our previous studies [11], the interaction between the solvent (DMF) and the carbon is high. The solvent breaks the carbon particles and may break part of the complex made up of the activated carbon, the metal and the enzyme.

Figure 10 shows the results from using the monolayer membrane reactor with a test fluid containing a 200kDa commercial dextrane. These results show that the reaction and the separation were successful. The membrane cut-off is similar to the nominal one, and two basic reaction products were produced—one corresponding to a component of 630Da and one corresponding to a component of 3200Da. The signal of the permeate is lower than the one of the initial sample, but if we examine it alone we find that the area occupied by the reaction product is 32% of the total area.

As in the other cases, the retentate stream is free of reaction products. The superficial enzyme of the EMR therefore does not significantly affect the initial sample. The chromatogram shows that, because of the concentration effect of this stream after the most dilute sample crossed the membrane, the height of the signal related to the retentate is slightly higher than that of the initial sample.

Finally, the flux was $0.06 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$, which is slightly lower than the nominal flux of the membrane.

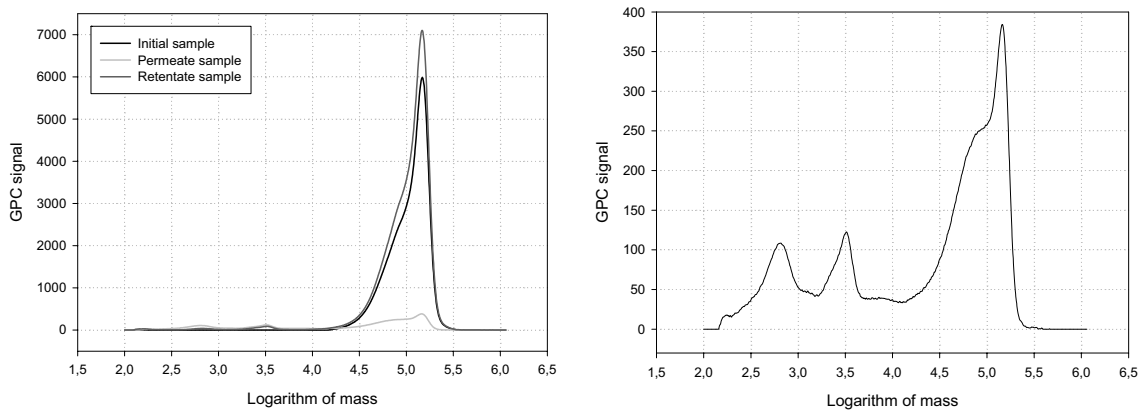


Figure 10. Chromatographic results of dextrans corresponding to the performance of the monolayer EMR containing the liquid enzyme bound to the activated carbon-metal system: (a) signals corresponding to the initial sample, retentate and permeate, (b) signal corresponding to the permeate.

The two-layer membrane reactor was obtained with the liquid enzyme. The main advantage of this reactor is the low interaction between the solvent and the enzymatic complex. These reactors can be obtained because the complex particles added on the top of the film do not migrate from the membrane after it is immersed into the coagulation bath. In these types of membranes, the entire enzymatic complex is in contact with the initial sample and some reaction products are expected to form on the retentate. Finally, this method requires a special technique both to ensure that the complex deposition over the film is homogeneous and to control the amount of complex added.

Figure 11 shows the results of the performance with this system. An EMR containing activated carbon-enzyme complex and another containing activated carbon-metal-enzyme were tested. Results are similar to those from the monolayer reactors. In these cases, the signals corresponding to the reaction products in the permeate are higher but they are also part of the feed component, which indicates that the MWCO of the membrane is higher. This always occurs with the two-layer membrane reaction, which suggests that the presence of the complex over the top surface slightly modifies the top nanoporous structure of the membranes. The experiments conducted with these membranes do not show that, overall, results are better with systems that contain metal.

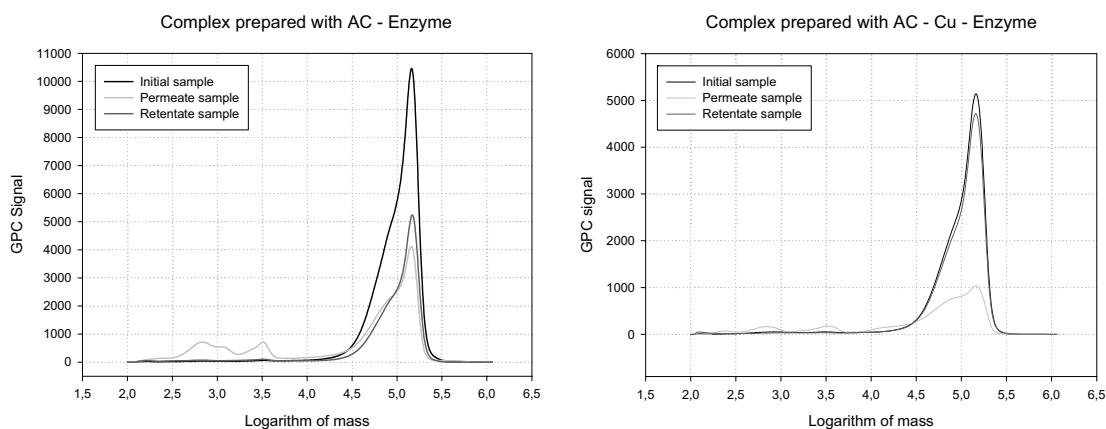


Figure 11. Chromatographic results of dextrans corresponding to the performance of the two-layers EMR containing the liquid enzyme bound to (a) activated carbon and (b) activated carbon-metal system

Conclusions

In this study, several enzymatic membrane reactors were obtained from polymeric membranes using activated carbon as support to bind the enzyme directly or using a metal ion as precursor. Also, enzymatic membranes reactors were produced without a chemical bond by encapsulating the enzyme between two membrane layers.

Two types of activated carbons were used, a commercial one and a home-made one. Characterization results showed that the surface area was larger for the last one and spectrometer results obtained after the metal was adsorbed by the activated carbon show that adsorption capability was also higher. It is better, therefore, to use the home-made activated carbon.

Using copper to increase the enzyme immobilization with the activated carbon does not provide better overall results, though there is a tendency to increase enzyme adsorption. A more detailed study is needed to obtain more definitive conclusions.

With regard to the membrane reactors, a clear reactivity was demonstrated in all cases and the separation capability of the membrane was maintained, though in some cases this was slightly reduced. The immobilization of the enzymes was also successful in all cases since they were not detected in any stream (permeate and retentate). Also, though optimization was not the aim of this project since it corresponds to future work, there was good agreement in all cases between the kinetics of the reaction and the velocity of the flux across the membrane. The optimal ratio between kinetics and transport did not occur with commercial membranes, in which the velocity of the flux is too high and no reaction occurs.

With regard to the reactors in which the enzyme was encapsulated, although the system corresponds to the less compact EMR produced (two layers are required), it is easy to control the parameters to be considered in the synthesis process (especially the amount of enzyme), the interaction between the compounds that take part in the process is low, and the reactivity levels are satisfactory. In this case, the amount of enzyme should be carefully controlled to avoid the production of monomer.

With regard to the reactors in which the enzyme was adsorbed by the activated carbon or by the pair-activated carbon metal, the one made up of a single layer performs well since it is compact, it facilitates diffusive transport, the reactivity is satisfactory without the production of monomer, and it maintains the separation capability of the membrane almost intact. The one made up of two layers is easier to produce (because of the fewer interactions between the compounds) and reactivity is higher, but it loses separation capability and is less compact. For these reasons, the reactive membrane with a single layer has the greatest potential.

These results correspond to basic research into this type of enzymatic membrane reactors based on polysulfone and activated carbon. A more detailed study is therefore needed to optimize the various parameters. Promising results are likely, not only in this field of application but also in others.

Acknowledgements

C. Torras acknowledges the Universitat Rovira i Virgili for the doctoral scholarship and Pepa Lázaro for her contribution to the experimental work. This work has been supported by the Spanish Ministry of Science and Technology; project PPQ2002-04201-C02.

References

- [1] Bouhallab, S. Les separations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire. Tech. Doc. Lavoisier. Paris, 1998.
- [2] Chan-Jun Moon, Jung-heon Lee. Use of curdlan and activated carbon composed adsorbents for heavy metal removal. *Process Biochemistry* 40 (2005) 1279-1283.
- [3] A. Üçer et al. "Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption". *Separation and Purification Technology*. In press.
- [4] Díez, S et al. Immobilized soft-metal affinity system for amino acids based on an 8-hydroxyquinoline-Pd(II) complex ; characterization using glycine as a model. *Analytica Chimica Acta* 315 (1995) 339-345.
- [5] Salins, L.L.E., Deo, S.K., Daunert S. Phosphate binding protein as the biorecognition element in a biosensor for phosphate. *Sensors and actuators B* 97 (2004) 81-89.
- [6] Avramescu M.E. et al. Preparation of mixed matrix adsorber membranes for protein recovery. *Journal of Membrane Science* 218 (2003) 219-233.
- [7] Lensmeyer G.L. et al. Use of particle-loaded membranes to extract steroids for high-performance liquid chromatographic analyses, improved analyte stability and detection. *J. Chromatogr. A* 691 (1995) 239.
- [8] M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd edition. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands), 1997. ISBN: 0-7923-4247-8
- [9] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero and J. J. Rodríguez. Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon* 31 (1993) 87-95.
- [10] V. Fierro, V. Torne, D. Montané and R. Garcia-Valls. Removal of Cu (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbons Prepared from Kraft Lignin. Conference proceedings Carbon 2003 (Oviedo, Spain).

[11] Torras C., Ferrando, F., Paltakari, J. and Garcia-Valls, R. Performance, morphology and tensile characterization of activated carbon composite membranes for the synthesis of enzyme membrane reactors. Submitted for publication at Journal of Membrane Science (July, 2005).

Reference 6

Finally, the sixth reference corresponds to a poster presented at Engineering with membranes: medical and biological applications, 2005 conference, held at Camogli (Italy). It also covers the seventh chapter of this document.

C. Torras, V. Torné, V. Fierro, D. Montané & R. Garcia-Valls. Polymeric composite membranes based on carbon/PSf.

Enzymatic composite membranes based on carbon/polysulfone

Carles Torras, Vanessa Torné, Vanessa Fierro, Daniel Montané & Ricard Garcia-Valls

e-mail: ricard.garcia@urv.net
phone: +34.977.55.96.11



Wood Biopolymers Group
Department of Chemical Engineering
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química
Universitat Rovira i Virgili
Av. Països Catalans, 26. 43007 Tarragona (Catalonia - Spain)

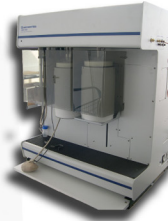
Introduction

Versatile materials that have selective properties are of high interest. The idea of these materials is its application in membrane selective reactors. In these reactors the reaction and separation steps are combined in a single unit. In order to obtain an optimized reactor, the base material (support) is of great importance. In this work, the support is a composite polysulfone membrane that contains activated carbon.

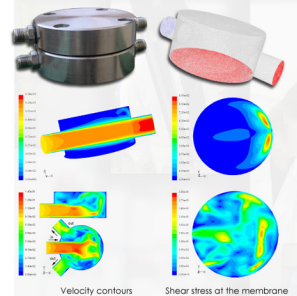
Methods and materials.

- Membranes. Obtained from PSf (20%w) by immersion precipitation. Solvent: DMF, Non-solvents: IPA & H₂O.
- Activated carbon. From residual lignin with carbonization at 450°C Characterized by Micromeritics ASAP 2020 (gas adsorption surface area analyzer).
- Enzyme. Xylanase (from Sigma-Aldrich), 2.5 u/mg.
- Test fluid: Oligosaccharides from acid hydrolysis of nuts (up to 40kDa).
- Experiments carried out in a plane membrane modules.

Micromeritics ASAP 2020



Membrane module and optimization



1. Membranes, activated carbon & composite membranes.

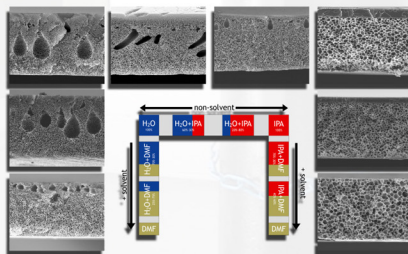
- Membranes: Cut-off range: 20-600 kDa.
- Activated carbon. Type I (Langmuir). Microporous character (0.35 cm³/g). BET surface area: 959 m²/g. Total volume pores: 0.53 cm³/g.
- Composite membranes. Addition of 0.9% w AC. Membranes morphology & performance do not change.

2. The activity of the enzymes

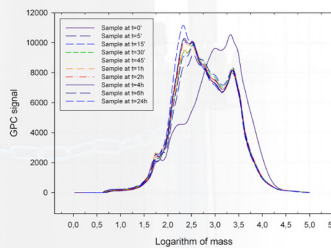
- Conditions to obtain chains of 2/3 monomers: Enzyme concentration: low/very low. Reaction time: 0-5'

Chromatographs illustrating the degradation of the oligosaccharides due to the enzyme activity

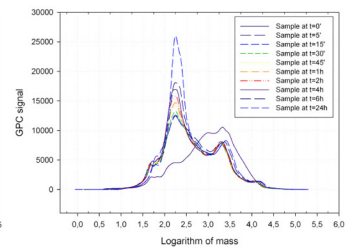
Membrane obtained from several coagulation baths



Enzyme concentration of 0.5 g/l



Enzyme concentration of 10 g/l

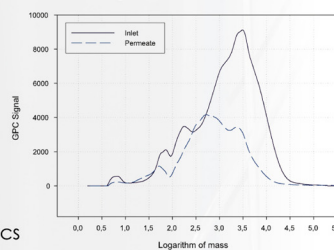


3. The membrane reactor

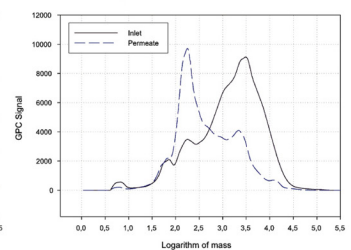
- Enzyme was immobilized over the composite membranes.
- Results show evidence of separation and reaction.
- With a membrane of 40kDa MWCO and with low amounts of enzyme, a retention of 90% for a sugar size of 17kDa was obtained and also, the permeate contains mainly oligosaccharides of DP=3. This evidences a good equilibrium between the kinetics of the reaction and the separation.
- With an enzyme concentration too higher, the kinetics is not adequate and monomers are mainly obtained.

Chromatographs illustrating the performance of two membrane reactors

0.5 g xylanase in the membrane reactor



3 g xylanase in the membrane reactor



Conclusions, references & acknowledgements

- Activated carbon does not change the morphology and the performance of the membranes.
- Membranes capable to held a separation and reaction process have been successful obtained.
- Although an optimization should be done, the kinetics of the reactions is consistent with the kinetics of the separation.
- The immobilization of the enzyme on the carbon-metal complex is in process.
- C. Torras & R. Garcia-Valls. Quantification of membrane morphology by interpretation of scanning electron microscopy images. *Journal of Membrane Science*, 233 (2004) 119-127.
- L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro & R. Garcia-Valls. Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 633-637.

C. Torras acknowledges the Rovira i Rovira University for a doctoral scholarship. This work has been supported by the Spanish Ministry of Science and Technology, project PPQ2002-04201-C02.

Publicacions

La consecució del treball realitzat d'aquesta tesi ha comportat la publicació dels següents articles:

1.- C. Torras and R. Garcia-Valls. Quantification of membrane morphology by interpretation of Scanning Electron Microscopy Images. *Journal of Membrane Science* **233** (2004) 119-127.

2.- C. Torras, V. Torné, V. Fierro, D. Montané and R. Garcia-Valls. Polymeric composite membranes based on carbon/PSf. *Journal of Membrane Science*. Acceptat.

3.- L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro y R. Garcia-Valls. Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65** (2004) 633-637.

4.- Xiao Zhang, Luizildo Pitol Filho, Carles Torras, Ricard Garcia-Valls. Experimental and computational study of proton and methanol permeabilities through composite membranes. *Journal of Power Sources* **145** (2005) 223-230.

5.- T. Gumí, C. Torras, R. Garcia-Valls and C. Palet. Application of activated composite membranes containing the chiral carrier n-hexadecyl-l-hydroxyproline for filtration purposes. *Industrial Engineering and Chemical Resources* **44** (2005) 7696-7700.

6.- C. Torras, V. Torné, V. Fierro, D. Montané and R. Garcia-Valls. Polymeric composite membranes based on carbon/PSf. (Comunicació curta). *The International Journal of Artificial Organs*, **5** (2005) 529.

7.- C. Torras, F. Ferrando, J. Paltakari and R. Garcia-Valls. Performance, morphology and tensile characterization of activated carbon composite membranes for the synthesis of enzyme membrane reactors. Enviat.

8.- C. Torras, J. Pallarès, R. Garcia-Valls and M.Y. Jaffrin. CFD simulation of a rotating disk flat membrane module. En preparació.

9.- Carles Torras Font. Membranes. *Rels (revista d'idees i cultura)*. Número **4**. ISSN: 1698-6660.

Igualment, la publicació dels següents capítols de llibres:

1.- L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro y R. Garcia-Valls. Polymer carbon composite membranes for oligosaccharide separation. ISBN 84-607-8305-7

2.- C. Torras, R. Garcia-Valls. Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. ISBN 84-688-3132-8

I finalment, les comunicacions a congressos es llisten a continuació:

1.- C. Torras, V. Torné, V. Fierro, D. Montané & R. Garcia-Valls. Polymeric composite membranes based on carbon/PSf. Presentació de pòster. Engineering with membrains: medical and biological applications, 2005. Camogli (Itàlia).

2.- C. Torras, M. Garcia, V. Fierro, F. Ferrando & R. Garcia-Valls. Characterization and application of activated carbon polymeric membranes for the purification of oligosaccharides. Presentació oral. Euromembrane 2004, Hamburg (Alemanya).

3.- T. Gumí, C. Torras, A. Cano, R. Garcia-Valls & C. Palet. Propanolol filtration across activated composite membranes. Presentació de pòster. PERMEA 2005, Polanica Zdrój (Polònia).

4.- L. Pitol, X. Zhang, C. Torras & R. Garcia-Valls. Evaluation of sorption contribution to transport of methanol and protons through composite membranes. Presentació de pòster. Euromembrane 2004, Hamburg (Alemanya).

5.- C. Torras, J. Pallarés & R. Garcia-Valls. Characterization of an aqueous stream in continuous operation mode in a membrane module by using CFD. Presentació de pòster. Euromembrane 2004, Hamburg (Alemanya).

6.- L. Terrazas-Bandala, H. E. Esparza-Ponce1, A. Robau, L. Manjarrez-Nevárez, A. Rueda-Ramírez, C. Torras, R. García-Valls, G. González-Sánchez, L. Ballinas-Casarrubias. Structural modification of hybrid organic polymer membranes by addition of activated carbon nanoparticles in different physicochemical conditions. Presentació oral. Polymers for Advanced Technologies International Symposium 2005, 8a edició, Budapest (Hongria).

7.- L. Pitol, X. Zhang, C. Torras & R. Garcia-Valls. Evaluation of sorption contribution to transport of methanol and protons through composite membranes. Presentació oral. Fuel Cells, 2004, Munic (Alemanya).

8.- A. Cano, C. Torras, R. Garcia-Valls & C. Palet. Purification and treatment of vegetal biomass oligosaccharides with enzymatic polymeric membranes. Presentació de pòster. PERMEA 2003. Tatranské Matliare (Eslovàquia).

9.- L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro & R. Garcia-Valls. Polymer carbon composite membranes for oligosaccharide separation. Presentació de pòster. Carbon 2003. Oviedo (Espanya).

10.- L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro y R. Garcia-Valls. Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. Presentació de pòster. International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC12), 2003. Poznan (Polònia).

11.- C. Torras & R. Garcia-Valls. Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance. Presentació oral. Network Young Membrains (NYM5), 2003. Barcelona (Espanya).

12.- C. Torras & R. Garcia-Valls. Preparation of selective polymeric membranes. Presentació oral. Network Young Membrains (NYM4), 2002. Toulouse (França).

Curriculum vitae

Carles Torras va nàixer a Igualada, Catalunya, el 9 d'octubre de 1976. Va començar els estudis d'Enginyeria Química a la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona) l'any 1994, on al juliol de 2001 va graduar-se. Posteriorment va realitzar el curs d'Adaptació Pedagògica, per tal de formar-se com a docent per ensenyament secundari, ja que la docència és un dels seus principals interessos professionals. L'any 2001, va iniciar activitats de recerca mitjançant una beca de col·laboració amb els departaments universitaris que li va concedir el govern espanyol i treballant durant uns mesos en un centre d'investigació en curts. Posteriorment va iniciar els estudis graduats de *Chemical and Process Engineering* a la Universitat Rovira i Virgili, mitjançant una beca doctoral concedida per la mateixa universitat. L'any 2003 va obtenir el Diploma d'Estudis Avançats (DEA) que li va reconèixer la suficiència investigadora en Enginyeria Química. Durant els quatre anys de doctorat, va realitzar dues estades de recerca a la Universitat Tecnològica de Hèlsinki (Finlàndia) i a la Universitat de Tecnologia de Compiègne (França) i ha participat en diversos projectes espanyols i europeus. L'any 2004 va obtenir el títol d'Enginyer Tècnic Industrial, especialitat en Química Industrial. Durant els darrers quatre anys també ha estat docent a l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química de la URV, impartint diverses assignatures en dos dels ensenyaments que s'ofereixen i a l'any 2005 va rebre l'acreditació de professor col·laborador per l'Agència de la Qualitat del Sistema Universitari de Catalunya.

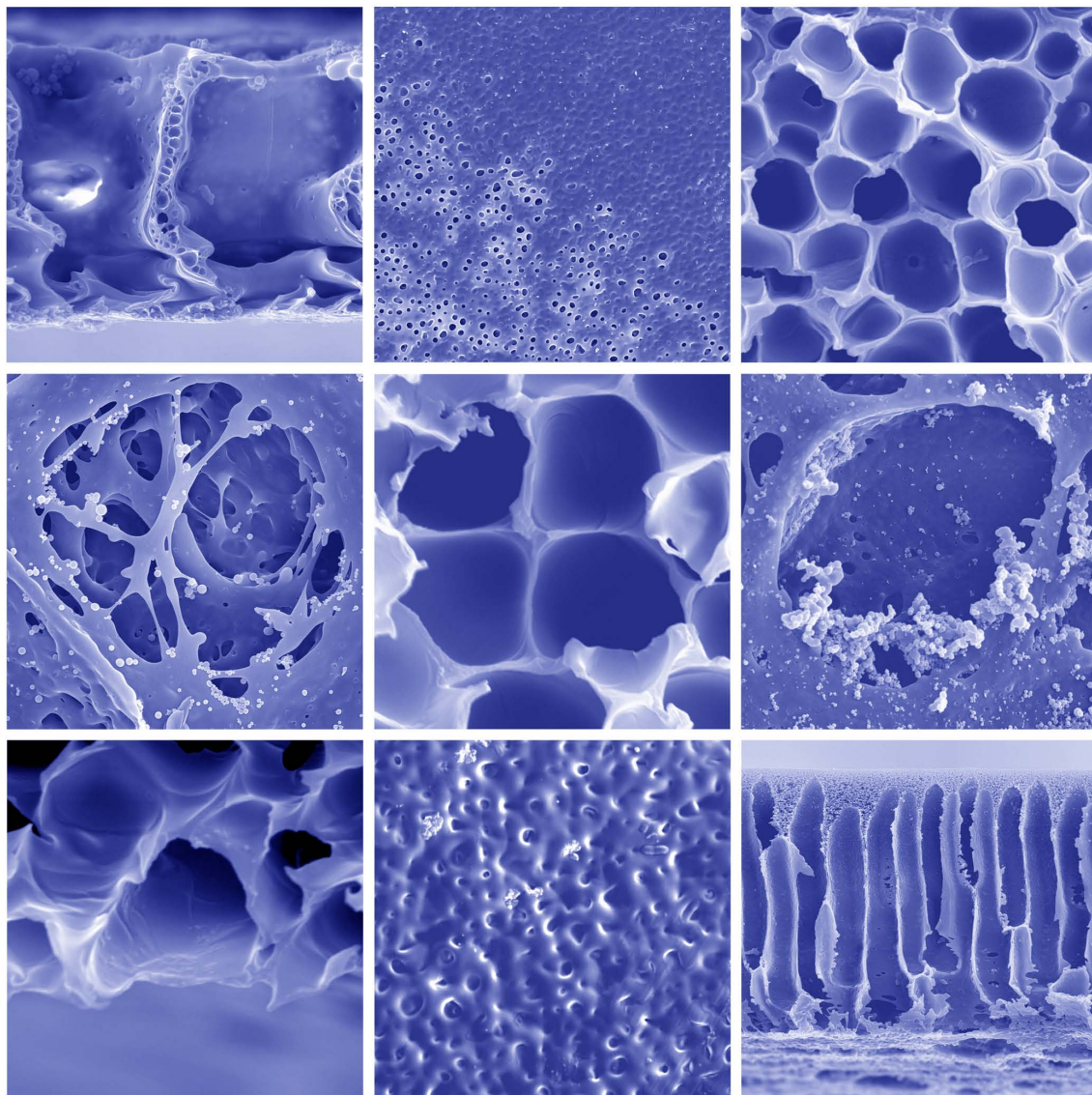
Carles Torras ha publicat set articles en revistes internacionals, un en una publicació nacional i ha enviat dos articles més per publicar també en revistes internacionals. És autor d'onze publicacions en resums de congressos internacionals, i ha contribuït en presentacions orals i pòsters en sis conferències internacionals. També ha desenvolupat dos programes informàtics, el qual un està registrat i pendent de comercialització. Finalment, ha estat també membre d'un comitè organitzador d'un congrés internacional.

Carles Torras té previst defensar la seva tesi doctoral a l'octubre de 2005 per optar al títol de doctor per la Universitat Rovira i Virgili.

Tesi doctoral

Obtenció de membranes polimèriques selectives

En aquesta tesi han col·laborat els següents centres:
Laboratori del Paper de la Universitat Tecnològica de Hèlsinki (Finlàndia)
Unitat d'Òrgans Artificials i Processos amb Membranes de la
Universitat de Tecnologia de Compiègne (França)



ISBN 84-689-3628-6



9 788468 936284