**Formación de membranas asimétricas de polisulfona por CO2 supercrítico** (máximo 15 palabras, arial 16)

*A. Torres Trueba1\*, F. A. Ruiz Treviño2, C. Y. Díaz Díaz1*, (*Máximo cinco autores)* *(Arial 10 en cursiva)*

*1Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, C.P. 01219, México D. F., México*

*2Departamento de Ingenierías, Universidad Iberoamericana, 01219, México D. F., México*

*\*alondrax@uia.mx*

**Área de participación**: Ingeniería Química (Arial 9)

**Resumen** (máximo 150 palabras, arial 12)

Se generaron membranas asimétricas a partir de membranas densas induciendo asimetría mediante la formación de una capa porosa por la adición de cloroformo y CO2SC en una cara de la membrana y posteriormente expandiendo el CO2SC, se estudió el efecto de la relación en masa de cloroformo/polisulfona, de la densidad del CO2SC y de la velocidad de despresurización sobre el espesor de la capa porosa, su morfología y las propiedades de permeación para O2 y N2. Los resultados muestran que es posible inducir asimetría en una membrana densa mediante el procedimiento desarrollado en este trabajo. Se observó que la relación de espesor de la capa porosa/capa densa aumenta con el incremento de la relación en masa CH3Cl/PSF. Las imágenes de la capa porosa muestran que el tamaño promedio de poros decrece a altas densidades de CO2SC y que la velocidad de despresurización tiene un efecto despreciable sobre el tamaño promedio de poros.

***Palabras clave****: Máximo 4 palabras. (Cursiva, arial 10)*

**Abstract** (150 *words at most, arial 12*)

*Asymmetric membranes were generated starting from dense membranes inducing mediating asymmetry the formation of a porous layer for the addition of chloroform and CO2SC in a face of the membrane and later on expanding CO2SC. The effect of the mass relationship of chloroform/Polysulfone was studied, of the density of CO2SC and of the depressurization rate about the thickness of the porous layer, its morphology and the permeation properties for O2 and N2.*

*The results show that it is possible to induce asymmetry in a dense membrane by means of the procedure developed in this work. It was observed that the relationship of thickness of the porous layer/dense layer CH3Cl/PSF increases with the increment of the mass relationship. The images of the porous layer show that the size average of pores falls to high densities of CO2SC and that the depressurization rate has a worthless effect on the size average of pores.*

***Key words****: (4 word at most).*

**Introducción** (arial 12)

Cada ponencia deberá tener una extensión entre 6 y 8 páginas en letra arial de 10 puntos, interlineado sencillo y márgenes de 2 cm. Las figuras o gráficas, si las hay, deben estar incluidas en el archivo.

Un proceso típico para producir membranas asimétricas es el método inversión de fase en seco y húmedo, en el cual se forma una membrana asimétrica partiendo de una solución líquida polimérica, primero, evaporando el solvente de la solución para formar la capa densa, segundo, llevando a cabo una separación líquido-liquido por el contacto de un no-solvente con la parte húmeda de la membrana. Pinnau y Koros [1991], y Mikawa y col., [2007] han generado membranas asimétricas mediante este procedimiento las cuales exhiben óptimas propiedades de permeación. Sin embargo la principal desventaja de este método es la utilización de solventes orgánicos los cuales son extremadamente volátiles, tóxicos, caros y dañinos tanto para la salud como para el medio ambiente. En respuesta a esta problemática, una nueva alternativa ha emergido basada en la sustitución de algunos solventes por CO2SC el cual puede actuar tanto como solvente como no-solvente en un proceso de separación de fases. La sustitución de un solvente convencional por CO2SC presenta diversas ventajas tecnológicas ya que el CO2SC permite modular la morfología de la membrana manipulando variables como: densidad de CO2SC, velocidad de despresurización entre otras y debido a la rápida expansión del CO2 durante la despresurización del sistema se obtienen membranas secas sin necesidad de postratamientos. Además el CO2 no es tóxico, flamable, es ambientalmente amigable y puede ser fácilmente recuperado simplemente cambiado las condiciones supercríticas a condiciones normales [Temtem y col., 2006]. La utilización de CO2 supercrítico como no-solvente ha sido utilizado con éxito en la formación de membranas porosas de nylon 6, poliestireno[Matsuyama y col., 2001], acetato de celulosa[Reverchon y Cardea, 2004], ácido poliláctico[Xu y col., 2004], polisulfona [Reverchon y Cardea, 2005], PVDF-HFP[Cao y col., 2005], alcohol de polivinilo[Reverchon y col., 2006], polimetilmetacrilato [Reverechon y col., 2006] y recientemente de ácido poli(L-láctico)[Tsivintzelis y col., 2007]. Sin embargo hasta el momento no se ha explorado su aplicación en la formación de membranas asimétricas útiles en procesos de separación de gases.

En este trabajo se propone una alternativa al proceso típico de inversión de fase en seco y húmedo en la formación de membranas asimétricas mediante la sustitución de un no-solvente convencional por CO2SC. El método consisten en formar una estructura porosa utilizando una membrana densa, mediante el contacto de una cara con solvente y CO2SC por 30 min y después realizar una despresurización del sistema. En este trabajo, se estudiaron los efectos de la relación masa solvente/polímero, de la densidad del CO2SC y de la velocidad de despresurización sobre la reducción de la capa densa, la morfología de la capa porosa y las velocidades de permeación y sus respectivas selectividades.

**Metodología** (Los títulos de esta sección son ilustrativos, arial 12)

**Materiales**

Se utilizaron: polisulfona (Mn = 16,000) en *pellets* transparentes de Sigma-Aldrich y cloroformo de J. T. Baker grado reactivo analítico; cloroformo de J. T. Baker grado reactivo analítico y CO2 de Praxair (99.99% de pureza). Para los experimentos de permeación de gas se utilizaron O2 y N2, de ultra alta pureza (99.99%), de AGA gas.

**Preparación de membranas densas**

Se prepararon varias soluciones homogéneas de polisulfona y cloroformo en una proporción de 5% en peso, después, las soluciones se vertieron en soportes de volumen controlado y se sometieron a evaporación, tras la evaporación del solvente a temperatura ambiente durante 24 horas las membranas se removieron del soporte y se sometieron a secado durante 24 horas en un horno de convección a 55°C, después se introdujeron en un horno de vacío con una rampa de calentamiento de 50°C por día hasta 150°C en donde permanecieron por otros dos días para asegurar la total remoción del solvente.Finalmente se obtuvieron películas densas de 100-150 μm de espesor.

**Preparación de membranas asimétricas**

Un experimento típico para producir membranas asimétricas consisten en depositar una cantidad predeterminada de cloroformo (controlada como la relación masa cloroformo/polisulfona) en un área delimitada de la membrana densa, posteriormente la membrana se coloca en un soporte de vidrio y se introduce en una celda de alta presión donde el CO2 se introduce hasta alcanzar la presión deseada, después la celda se introduce en un baño se agua y se mantiene a condiciones constantes de presión y temperatura durante 30 min. Finalmente la celda se despresuriza y se obtiene una membrana asimétrica de polisulfona completamente seca.

**Caracterización de la estructura de la membrana**

La estructura porosa de la membrana se caracterizó utilizando un microscopio de barrido electrónico o SEM (*Scanning Electron Microscope*) JEOL 5600, a bajo vacío mediante electrones retro dispersados a una presión de trabajo de 20 bar al microscopio. La membranas se fracturaron utilizando nitrógeno líquido con el objeto de observar la sección transversal de la membrana. Para la determinación del espesor de la fase densa, el tamaño de poros y el número de poros por superficie se utilizó el software *Digital Micrograph de Gatan*.

**Caracterización de las propiedades de permeación de gases**

Las propiedades de transporte de gases de la capa selectiva de las membranas se evaluaron utilizando un permeador de gas de volumen constante, midiéndose las velocidades de permeación de las membranas hacia O2 puro y N2 puro, a 35°C con una presión de alimentación de 2 atm. Los intervalos entre los registros de lecturas de las presiones variaron entre 0.3 y 0.2 segundos dependiendo de la velocidad de permeación. Utilizando el método de *time lag* se calcularon las velocidades de permeación.

**Resultados y discusión** (arial 12)

**Efecto de la relación masa solvente/polímero**

De acuerdo a lo observado en la Figura 1 se puede inferir que existe una tendencia creciente entre la relación masa solvente/polímero y el porcentaje de reducción, es decir entre mayor sea la cantidad de solvente adicionado a una cierta cantidad de polímero mayor será la penetración del mismo, lo que genera mayor reducción de la capa densa de la membrana. En la Figura 2 se muestra la transformación que sufre una membrana densa (izquierda) por la adición de solvente y el contacto con CO2SC, donde se observa la formación de una estructura porosa en la parte superior de la membrana (derecha). Existe una relación lineal de reducción de la capa densa, acompañada por un incremento en el espesor de la capa porosa conforme aumenta la relación masa CH3Cl/PSF. Esto se debe a que la capa porosa se obtiene por la disolución del polímero cuando se adiciona solvente a la superficie de la membrana, como la capa densa ya se encuentra presente, su espesor es determinado por la penetración de solvente. Cuando la disolución de polímero entra en contacto con CO2SC, éste último actúa como no-solvente generando una separación de fases, provocando que la fase pobre en polímero se nuclea sobre la fase rica en polímero. Cuando se lleva a cabo la despresurización, el CO2 sale rápidamente del sistema arrastrando consigo al solvente disperso tanto en la fase pobre como en la fase rica en polímero, lo cual lleva a la solidificación de la fase rica en polímero formando una membrana asimétrica completamente seca.

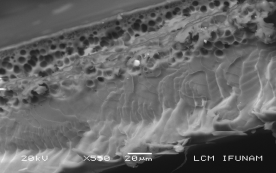
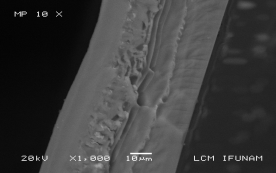
Estos resultados muestran una forma diferente de formar membranas asimétricas mediante variables que pueden ser controladas fácilmente. Hasta el momento este método es una alternativa a aquellos publicados hasta el momento.



**Relación masa CH3Cl/PSF**

**Espesor de la capa densa [μm]**

**Figura 1. Espesor real de la capa densa de la membrana asimétrica de polisulfona. Condiciones: 30 minutos de contacto con CO2 SC a una densidad de 0.7986 g/cm3 (35°C; 140 bar) y velocidad de despresurización de 718 bar/min.**



**Figura 2. Micrografías que muestran el corte transversal, lado izquierdo membrana densa, lado derecho membrana asimétrica.**

**Efecto de la densidad del CO2SC**

De acuerdo a lo mostrado en la Figuras 3 se observa que el tamaño de poros disminuye conforme aumenta la densidad, esto se debe al efecto que tiene el aumento de la densidad del CO2SC en su poder de solvatación. Cuando la densidad del CO2SC es alta, también lo es su poder de disolución sobre el solvente, generando un incremento en la relación fase pobre en polímero/fase rica en polímero, esto significa que existe una mayor cantidad de fase pobre en polímero en forma de un mayor número de micrositios y menor cantidad de solvente en la fase rica en polímero, generando que esta última sea más viscosa y por lo tanto limitando el crecimiento de los micrositios o núcleos de fase pobre en polímero. Por el contrario cuando la densidad del CO2SC es baja, lo que implica un aumento de área de la región metaestable, también lo es su poder de solvatación, esto genera mayor solvente en la fase rica en polímero haciéndola menos viscosa y facilitando el crecimiento de los micrositios o núcleos de fase pobre en polímero. La tendencia de los resultados anteriores coinciden con los reportados por Reverchon y Caredea [2005]. Para los sistemas PSF-CHCl3-CO2SC y PSF-NMP-CO2SC y por Tsivintzelis y col. [2007] para el sistema PLLA-CH2Cl2-CO2SC.



**Densidad de CO2 SC [g/cm3]**

**Tamaño promedio de poro [μm]**

**Figura 3. Efecto de la densidad de CO2SC en el tamaño promedio de poro. Condiciones: relación masa CH3Cl/PSF de 7.44, 30 minutos de contacto con CO2SC y velocidad de despresurización de 718 bar/min.**

**Efecto de la velocidad de despresurización**

Se estudiaron dos velocidades de despresurización para determinar su efecto sobre el tamaño promedio de poros. Las membranas se formaron con una relación masa solvente/polímero de 7.44 y una densidad de CO2SC de 0.7989 g/cm3 (35°C; 140 bar). Los resultados se reportan en la Figura 4, donde puede observarse que el efecto de la velocidad de despresurización es mínimo sobre en el tamaño promedio de poros y en su distribución. Esto se debe a que los poros se forman antes de la despresurización, como se describió anteriormente, sin embargo los poros no están rígidos y es por eso que existe esa ligera diferencia en el tamaño promedio de poros, ya que a altas velocidades de despresurización los poros pueden crecer por más tiempo contrario a lo ocurrido a bajas velocidades de despresurización.



**Promedio de tamaño de poros, [μm]**

**% Poros**

**Figura 4. Efecto de la velocidad de despresurización de CO2SC en el tamaño promedio de poros y en la distribución de tamaño de poros. Condiciones: relación masa CH3Cl/PSF de 7.44 y 30 minutos de contacto con CO2 SC.**

**Propiedades de separación de gases**

La Tabla 1 muestra las velocidades de permeación, P(i)/L, y los coeficientes de permeabilidad P(i) para O2 y N2, así como sus respectivas selectividades O2/N2, obtenidas para las membranas asimétricas de polisulfona generadas mediante el procedimiento propuesto en este trabajo. Como se esperaba las velocidades de permeación se incrementan conforme disminuye el espesor de la capa densa o selectiva. Sin embargo la característica más importante se debe a que las selectividades se mantienen constantes, lo que lleva a la conclusión de que la capa densa se encuentra libre de defectos por lo que el transporte se lleva a cabo únicamente por el mecanismo de solución-difusión.

**Tabla 1. Espesor, velocidades de permeación y coeficientes de permeación para O2 y N2, a 35°C y 2 bar, de membranas asimétricas de polisulfona formadas a partir de membranas densas de espesor ~101 μm.**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Espesor final. capa densa [μm]** | **RO2=PO2/L**  **[GPU]** | **RN2=PN2/L**  **[GPU]** | **PO2**  **[Barrer]** | **PN2**  **[Barrer]** | **Selectividad**  **O2/N2** |
| 51.13 | 0.0253 | 0.00497 | 1.293 | 0.254 | 5.28 |
| 43.72 | 0.0276 | 0.00528 | 1.207 | 0.23 | 5.23 |
| 40.57 | 0.0332 | 0.00653 | 1.347 | 0.265 | 5.08 |
| 38.58 | 0.0359 | 0.00654 | 1.385 | 0.252 | 5.49 |
| 35.05 | 0.0381 | 0.00741 | 1.335 | 0.259 | 5.15 |
| 31.08 | 0.0419 | 0.0075 | 1.302 | 0.233 | 5.59 |
| 26.16 | 0.0532 | 0.00987 | 1.391 | 0.258 | 5.39 |

**Trabajo a futuro** (arial 12)

En esta sección debe incluirse el trabajo que falta por realizar.

**Conclusiones** (arial 12)

Se formaron membranas asimétricas de polisulfona aplicables en separación de gases mediante un método alternativo al proceso de inversión de fase en seco y húmedo, aplicando cloroformo y CO2SC en una cara de una membrana densa. Los resultados prueban el éxito del método mediante la manipulación de variables como: relación masa solvente/polímero y densidad de CO2SC, que pueden llevar a la formación de membranas asimétricas completamente secas, libres de defectos en la capa densa y con una capa porosa bien definida. Se observó que el promedio de tamaño de poros en la capa porosa se incrementa conforme disminuye la densidad y que el efecto de la velocidad de despresurización en el tamaño promedio de poros es mínimo.

**Agradecimientos** (arial 12)

Esta sección es opcional (Arial 10).

**Referencias** (arial 12)

1. Cao, J-H.; Zhu, B-K.; Ji, G-L. and Xu, Y-Y. (2005). Preparation and characterization of PVDF-HFP microporous flat membranes by supercritical CO2 induced phase separation. *J. Membrane Sci.* **(266)** 102-108.
2. Matsuyama, H.; Yano, H.; Maki, T.; Teramoto, M.; Mishima, K. and Matsuyama, K. (2001). Formation of porous flat membrane by phase separation with supercritical CO2. *J. Membrane Sci.* **(194)** 157-165.
3. Mikawa, M.; Seki, N.; Nagaoka, S. and Kawakami, H. (2007). **Structure and gas permeability of asymmetric polyimide membranes made by dry-wet phase inversion: influence of alcohol as casting solution,** *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **(45)** 2739-2747.
4. Pinnau, I. and Koros, W. J. (1991). Structures and gas separation properties of asymmetric polysulfone membranes made by dry, wet, and dry/wet phase inversion, *J. Appl. Polym. Sci*. **(43)** 1491-1502.
5. Pinnau, I. and Koros, W. J. (1991). Relationship between substructure resistance and gas separation properties of defect-free integrally skinned asymmetric membranes, *Ind. Eng. Chem. Res*. **(30)** 1837-1845.
6. Reverchon, E. and Cardea, S. (2004). Formation of cellulose acetate membranes using asupercritical fluid assisted process. *J. Membrane Sci*. **(240)** 187.
7. Reverchon, E. and Cardea, S. (2005). Formation of polysulfone membranes by supercritical CO2. *J, Supercrit, Fluids*.**(35)** 140-148.
8. Reverchon, E. and Cardea, S. (2006). PVDF-HFP Membrane formation by supercritical CO2 processing: elucidation of formation mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 8939-8946.
9. Reverchon, E.; Cardea, S.; Rapuano, C. (2006). Formation of poly-vinyl-alcohol structures by supercritical CO2. *J. Appl. Polym. Sci*., **104**, 3151.
10. Reverchon, E.; Schiavo Rappo, E. and Cardea, S. (2006). Flexible supercritical CO2-assisted process for poly (methyl methacrylate) structure formation. *Polym. Eng. Sci*. **(46)** 188-196.
11. Temtem, M.; Casimiro, T. and Aguilar-Ricardo, A. (2006). Solvent power and depressurization rate effects in the formation of polysulfone membranes with CO2-assisted phase inversion method. *J. Membrane Sci*. **(283)** 244-257.
12. Tsivintzelis, I.; Pavlidou, E. and Panayiotou, C. (2007). Porous scaffolds prepared by phase inversion using supercritical CO2 as antisolvent I. Poly (L-lactic acid). *J. Supercrit. Fluids*. **(40)** 317-326.
13. Xu, Q.; Pang, M.; Peng, Q.; Jiang, Y. and Li, J. (2004). Application of supercritical carbon dioxide in the preparation of effect of biodegradable polylactide membranes. *J. Appl. Polym. Sci*. **(94)** 2158-2165.