

# **Síntesis, optimización y caracterización de membranas asimétricas modificadas por plasma para ser utilizadas en la desinfección de aguas**

Méndez, Mercedes L.; Rajal, Verónica; Castro, Elza

Facultad de Ingeniería - CIUNSa - Universidad Nacional de Salta (UNSa)

Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI)-CONICET. Salta

## **Resumen**

La investigación que se describe a continuación fue parte de la tesis doctoral en Ingeniería. Está basada en la aplicación de uno de los procesos separativos por membranas, ultrafiltración, con el objetivo de desinfección de agua para consumo humano. El trabajo experimental consistió en la preparación de membranas de ultrafiltración a partir de soluciones de polietersulfona (polímero) mediante la técnica de inversión de fase. Además, con el objetivo de disminuir el ensuciamiento (fouling) de las membranas se aplicaron técnicas pre-síntesis y pos-síntesis para modificar su carácter hidrófobo. La modificación pre-síntesis consistió en el agregado de aditivos a diferentes concentraciones (aquí se reporta los resultados de la mayor concentración utilizada) y pesos moleculares. La modificación pos-síntesis consistió en un tratamiento por plasma de un gas inorgánico y posterior polimerización por plasma de un vapor orgánico. Posteriormente, las membranas más adecuadas se utilizaron en la desinfección de aguas, empleándose concentraciones conocidas de un modelo viral, el PP7. La polimerización por plasma resultó efectiva en la modificación superficial de membranas de ultrafiltración, a fin de mejorar, en ciertos casos, el rendimiento de la membrana y su vida útil.

**Palabras claves:** desinfección, membranas, plasma

## **1. Introducción**

Los procesos de separación por membranas (PSM) presentan una serie de ventajas inherentes entre las que se puede resaltar la baja energía necesaria para su operación, la mayor eficiencia en la selectividad, la simplicidad en la operación y el escalamiento (Habert; Borges; Nobrega: 2006). Entre estos procesos, la UF es reconocida como una herramienta de separación promisoría, siendo la desinfección del agua una aplicación de fundamental importancia, debido a la alta eficiencia y excelencia en la calidad del efluente desinfectado (Rajal; Borges; Nobrega: 2009), sin involucrar químicos. Si se considera solamente Argentina, según el resumen anual epidemiológico del 2009 del Ministerio de Salud, se informó que el agua es uno de los principales alimentos asociado a los brotes de enfermedades transmitidas por alimentos; por lo que resulta necesario realizar intervenciones que garanticen la calidad del agua para consumo humano. Sin embargo, uno de los mayores problemas que presentan las membranas de UF poliméricas es la pérdida significativa de funcionalidad a medida que transcurre el tiempo de aplicación del proceso. Esto responde a que se conoce como polarización como concentración y ensuciamiento o fouling (Gupta; Ali, 2006). La carga superficial de la membrana es un factor determinante en la formación del fouling, así las membranas hidrofílicas son más resistentes a este fenómeno (Mosqueda-Jimenez; et al., 2008). La mayoría de los materiales poliméricos usados para la síntesis de membranas son hidrofóbicos. Por este motivo, en los últimos años, se han desarrollado múltiples técnicas para: a) modificar superficialmente las membranas obtenidas de estos polímeros (Roualdes; Rouessac; Durand, 2008), ó b) modificar parámetros involucrados en la síntesis de las membranas para cambiar sus características físico-químicas y morfológicas. Las técnicas de modificación por tecnología de plasma ofrecen grandes ventajas, debido a que la modificación solo se realiza en la superficie para preservar la estructura interna de la membrana y con ello sus propiedades de resistencia química, mecánica y estructural. Las membranas pueden exponerse a diferentes atmósferas de plasmas, pudiendo ser de un gas inorgánico u orgánico. Los tratamientos y modificaciones por plasma son versátiles y las membranas se pueden diseñar a medida.

## **2. Objetivos**

Realizar un aporte al desarrollo de membranas resistentes al fouling. Evaluar el desempeño de las membranas obtenidas en la desinfección de agua, mediante el empleo de un modelo viral.

### **3. Metodología**

#### **3.1. Síntesis y modificación de membranas**

La síntesis de las membranas se realizó por inversión de fase inducida por no solvente, descrita por Mulder, 1992. Para la preparación de las soluciones poliméricas se utilizó Polietersulfona (PES), el aditivo fue polietilenglicol (PEG) de pesos moleculares 400, 1000 y 10000 g/mol y dimetilformamida como solvente. La funcionalización por plasma fue realizado en un reactor marca Harrick Plasma inductivo de radiofrecuencia (8-12 MHz) y a potencia 10.2W. El gas inorgánico utilizado fue Ar y el vapor orgánico para la polimerización por plasma fue ácido acrílico (AA).

#### **3.2. Caracterización**

Las caracterizaciones realizadas a las membranas sin modificar y modificadas por plasma fueron microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de fuerza atómica (MFA), medidas de ángulo de contacto (AC); se obtuvieron los espectros de infrarrojo empleando la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection). Adicionalmente, se utilizó porosimetría de desplazamiento líquido – líquido (PDLL); para determinar la distribución de tamaños de poro de las membranas, se midió la permeabilidad hidráulica (Lh), la retención de las partículas virales y el porcentaje de reducción del flujo relativo (RFR) de las membranas antes y después de la modificación por plasma.

### **4. Análisis e interpretación de resultados**

Las imágenes de MEB de la Figura 1 muestran el efecto del agregado de aditivo en la estructura las membranas de UF. Las membranas de PES presentan una subcapa porosa con grandes macroporos, con el agregado y aumento del peso molecular del aditivo los macroporos se tornan semejantes a dedos y evolucionan alineándose de forma más ordenada, disminuyendo las grandes cavidades o huecos en la subestructura favoreciendo la interconectividad porosa. En la Figura 2, se observa que la modificación por plasma produce

en la superficie de las membranas estructuras similares a ramificaciones, pudiendo estar debajo del film depositado por polimerización por plasma.

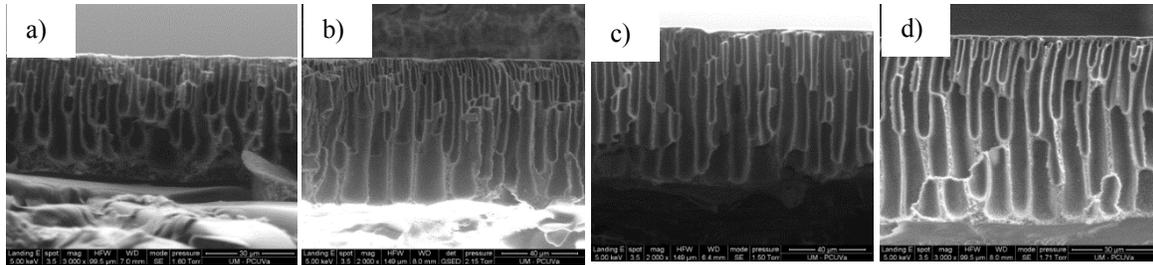


Figura 1. Imágenes de MEB de membranas de PES a) sin aditivo, con b) PEG400, c) PEG1000 y d) PEG10000 como aditivo.

Las ramificaciones observadas pueden atribuirse a la exposición de la subestructura de las membranas debido a una posible ablación del Ar en la etapa de activación y limpieza de las superficies de las membranas de PES. Este efecto es más evidente en las membranas con PEG de bajo peso molecular donde la capa activa es de menor espesor. En cuanto a los cortes transversales, se evidencia un film descolgado de la superficie siendo el recubrimiento depositado.

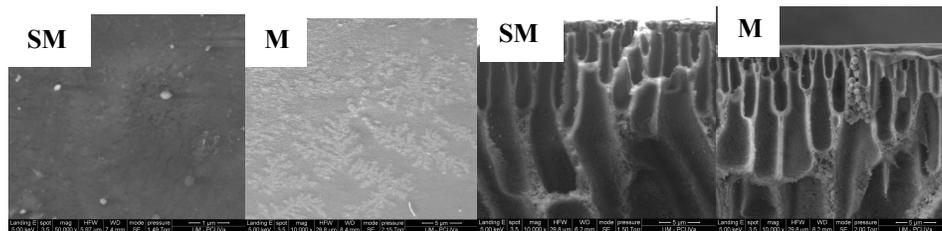


Figura 2. Imágenes de MEB superficiales y de cortes transversales de una membrana de PES sin (SM) y con modificación (M) por polimerización por plasma.

Tabla 1. Valores de rugosidad (Rq) y de dimensión fractal (DF) a partir de las imágenes de MFA.

Membrana	Rq (nm)		DF	
	Virgen	Modificada	Virgen	Modificada
PES sin aditivo	5,153	3,395	1,618	1,718
Con PEG10000	4,875	4,905	1,768	1,775
Con PEG1000	8,365	4,905	1,743	1,763
Con PEG400	16,2	3,72	1,743	1,801

De MFA se obtuvieron los valores de rugosidad, Tabla 1, lo cuales indican la obtención de superficies con mayor uniformidad después de la modificación por plasma, mientras que el agregado de aditivo la disminuye. Los valores de DF nos indican que después del tratamiento aún se dispone de membranas porosas. De los espectros de infrarrojo se observó el aumento del peso molecular del aditivo PEG adicionado a las membranas de PES intensifica los picos correspondientes al polímero poli(ácido acrílico), siendo de mayor amplitud en las membranas con PEG10000, esto indica que el film polimérico depositado puede haber sido de mayor espesor en este caso. El pico que se observa con claridad en todas las muestras corresponde a la banda de absorción fuerte de  $1718\text{ cm}^{-1}$ , asociado con la banda de estiramiento del grupo carbonilo del ácido acrílico.

Tabla 2. Valores obtenidos por PDLL y de AC de las membranas modificadas y vírgenes. rp: radio de poro promedio.

Membrana	$r_p$ (dist. num.) (nm)		Densidad de poros ( $10^{15}\text{ m}^{-2}$ )		Porosidad (%)		AC (°)	
	Virgen	Mod.	Virgen	Mod.	Virgen	Mod.	Virgen	Mod.
	PES	6,1	21,0	5,5	0,05	22,0	1,18	$66,7 \pm 0,8$
Con PEG400	4,8	8,9	2,9	0,2	12,9	1	$59,5 \pm 0,3$	$31,1 \pm 2,8$
Con PEG1000	5,1	2,0	3,4	50	12,5	89	$51,8 \pm 0,3$	$30,6 \pm 1,3$
Con PEG10000	4,6	1,9	8,9	79	11,9	80	$49,4 \pm 0,7$	$31,2 \pm 0,6$

En la Tabla 2, se observan los valores obtenidos de PDLL, los que indican que las condiciones de modificación empleadas en algunos casos producen una ablación de la superficie y la capa depositada no logra recubrir completamente la nueva superficie, obteniéndose radios promedio de poros de mayor tamaño, efecto notable en las membranas con PEG de bajo peso molecular y la membrana de PES sin aditivo. Los valores de permeabilidad obtenidos para cada membrana están de acuerdo a los datos anteriores de PDLL, Figura 3, viéndose también afectada por la hidrofilia superficial.

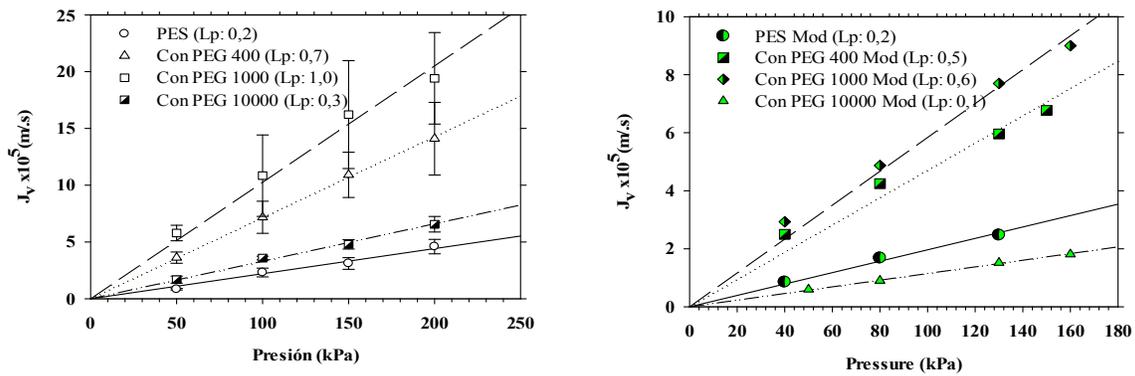


Figura 3: Permeabilidad al agua pura (Lp) para las membranas antes y después de la modificación por plasma.

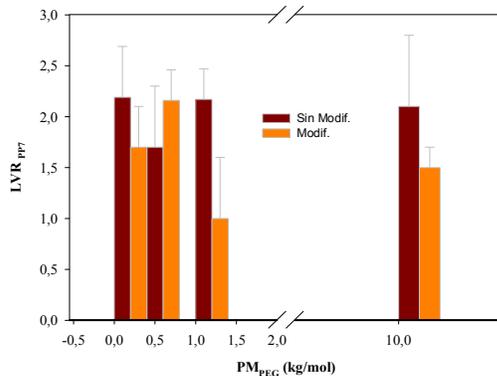


Figura 4. Remoción del modelo viral PP7, para las membranas vírgenes y modificadas por plasma.

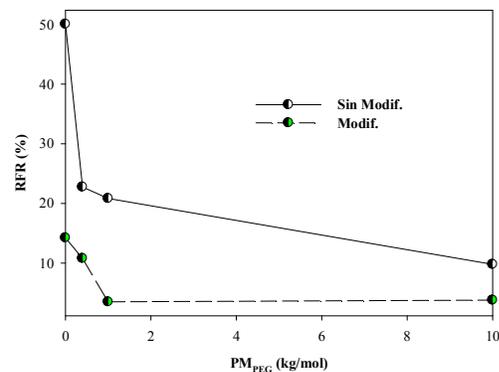


Figura 5. Reducción de flujo relativo (RFR), después de la filtración con PP7. Presión transmembrana: 130 kPa.

Las membranas sin y con modificación fueron sometidas a la filtración de soluciones con PP7, a concentraciones conocidas. Los resultados de las determinaciones de qPCR se usaron para el cálculo de la eficiencia de remoción o desinfección del agua, expresado en términos del valor de remoción logarítmica (LVR), Figura 4. Valores de LVR por arriba de 1 son considerados valores elevados de retención, en cuanto al rendimiento,

las membranas modificadas por plasma presentaron elevado flujo permeado y no hubo disminuciones significativas en comparación con las membranas sin modificar.

La capacidad de recuperación de la membrana analizada mediante la reducción de flujo relativo (RFR) después de la filtración con virus fue casi completa, indicando que no ocurrió fouling por bloqueo de poros, Figura 5.

## **5. Transferencia y/o impacto**

En la provincia de Salta, en gran parte de su territorio hay zonas donde los pobladores no cuentan con el servicio de agua potable de red. Esta situación hace interesante el poder aplicar PSM como la ultrafiltración, para la obtención de agua libre de patógenos apta para el humano. En el INIQUI-CONICET-Salta se cuenta con el laboratorio de aguas (LAG) dirigido por la Dra. Verónica Rajal, en el que se hacen estudios de calidad microbiológica y físico-química del agua proveniente de diferentes regiones de Salta. Uno de los propósitos es brindar una solución con el uso de UF para la provisión segura y el consumo de agua para estas poblaciones.

## **6. Conclusiones**

La polimerización por plasma de ácido acrílico resulta de mucho interés en la modificación superficial de membranas de UF, con el objetivo de mejorar su rendimiento frente a la filtración, además de prolongar su vida útil.

## **Bibliografia**

- Habert, A.; Borges, C P; Nobrega, R.(2006).*Processos de Sepacao por Membranas*.Brasil:E-papers Servicos Editoriais Ltda.
- Gupta, V.K. and I. Ali.(2013)"Chapter 5 - Water Treatment by Membrane Filtration Techniques, *Environmental Water*". Elsevier, pp. 135-154.
- Mosqueda-Jimenez, D.B.; P.M. Huck, and O.D. Basu. (2008). "Fouling characteristics of an ultrafiltration membrane used in drinking water treatment". *Desalination*, 230,(1-3), pp. 79-91.
- Roualdes, S., V. Rouessac, and J. Durand. (2008).*1.09 - Plasma Membranes, in Comprehensive Membrane Science and Engineering*.Oxford:Elsevier.
- Al Malek, S.A..(2012)."Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone". *Desalination*. 288, pp. 31-39.
- Marcel, M..(1991).*Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers The Netherlands.
- Rajal, V.B.; C. Cruz; and J.A. Last.(2009)." Water quality issues and infant diarrhoea in a South American province".*Global Public Health*, 5(4), pp. 348-363.
- Rajal, V.B.; et al.(2007)."Validation of hollow fiber ultrafiltration and real-time PCR using bacteriophage PP7 as surrogate for the quantification of viruses from water samples".*Water Research*, 41(7), pp. 1411-1422.
- Arnal, J.M.(2004)."Selection of the most suitable ultrafiltration membrane for water disinfection in developing countries". *Desalination*, 168, pp. 265-270.