

Síntesis de membranas a partir de granza de poliamida y su
aplicación a las separaciones moleculares

Angie Nathalia Villate Camargo

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero químico

Director

Dra. Luz Marina Ballesteros Rueda

Ingeniera química, MSc., Ph.D.

Codirector

Dr. Joaquín Coronas Ceresuela

Químico, MSc., Ph.D.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

Dedico esta investigación a mi familia, quienes desde el comienzo de mis estudios de ingeniería química estuvieron apoyándome y me dieron todas las herramientas para culminar este trabajo. Agradezco el incansable trabajo de mi madre Julie Alexandra Camargo en compañía de mi abuelito Ezequiel Camargo que con su esfuerzo y templanza me han traído muchas alegrías y han hecho posible la formación integral que he recibido en el trayecto de mi vida. A ellos les debo una gran parte de este logro y nunca podré devolverles todo el amor que me han brindado, así como lo que me han enseñado. También me gustaría expresar mi más profunda gratitud a mi prima Roció, ella me ha mostrado su apoyo incondicional en este camino, me ha dado alas para que se pudiera reconocer el fruto del trabajo de todos estos años de estudio. Quiero extender un agradecimiento especial al doctor Joaquín Coronas por el apoyo y la disposición de los laboratorios en el instituto de nanociencia y materiales de Aragón y al doctor Carlos Téllez por sus invaluable aportes, ellos son el tipo de personas que te invitan a soñar despierto para volver a creer que las inverosimilitudes de la vida son tan solo una ilusión. Finalmente, se lo dedico a todas las personas que me han brindado su apoyo, animándome con un mensaje cálido y una enseñanza de algún tema específico durante mi carrera, a mis tutores de termodinámica y fenómenos de transporte. Considero que mi mayor crecimiento en esta etapa se la debo a todas las personas que hicieron parte de este proceso: amigos y profesores. Todos y cada uno de ellos fueron fuente de inspiración personal que me dio impulso para continuar y perseguir ferozmente mis sueños.

Agradecimientos

A mi alma mater, la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, a la ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA y a todos los profesores que me acompañaron durante mi proceso académico.

A la UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA por mantener el convenio con la UIS, el cual permitió llevar a cabo esta pasantía de investigación.

A la profesora Doctora LUZ MARINA BALLESTEROS por dirigir este trabajo, por cada aporte brindado.

Al doctor JOAQUIN CORONAS por la confianza que me brindo, por el conocimiento compartido y dedicación que tuvo con este proyecto.

Al doctor JOSE MIGUEL LUQUE ALLED por su apoyo en cada una de las etapas de esto proyecto, su cordialidad y conocimiento compartido.

Al doctor CARLOS TELLEZ por su disposición y ayuda frente a mis preguntas durante el proceso de investigación.

Al INSTITUTO DE NANOCIENCIA Y MATERIALES DE ARAGON y su personal de trabajo por abrimos las puertas a su grupo de investigación.

A los integrantes del GRUPO DE INVESTIGACION MECANOS por recibirme con amabilidad y estar dispuestos a colaborar, en especial mención: Cristina, Lucas y Javier.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Objetivos	13
1.2 Objetivos específicos	13
2. Marco Conceptual y estado del arte	14
3. Metodología	19
3.1 Descripción de la metodología.....	20
3.2 Protocolo de disolución de la poliamida 6.6	21
3.3 Protocolo de fabricación membranas por el método casting	22
3.4 Protocolo de fabricación de membranas por inversión de fase.....	23
3.5 Protocolo de fabricación de membrana por inversión de fase utilizando soporte de..	23
3.6 Protocolo de método gravimétrico	24
3.7 Montaje ángulo de contacto	25
3.8 Caracterización de las membranas por microscopía electrónica de barrido SEM	26
3.9 Análisis de imágenes SEM	27
3.10 Protocolo de ensayos de nanofiltración.....	28
3.11 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	30
4. Resultados	31
4.1 Observación del comportamiento de la poliamida 6.6 en el sistema de disolución CaCl ₂ /EtOH/ H ₂ O.....	31
4.2 Observación de las membranas fabricadas por el método casting.....	32

4.3 Observación de las membranas fabricadas por el método de inversión de fase	33
4.4 Visualización de membranas fabricadas por método de inversión de fase	35
4.5 Visualización de membranas fabricadas por método de inversión de fase utilizando soporte de polipropileno.....	35
4.6 Análisis de porosidad de cada membrana con método gravimétrico	36
4.7 Angulo de contacto	37
4.8 Caracterización de membranas por microscopía electrónica de barrido.....	39
4.9 Análisis de imágenes SEM	40
4.10 Análisis de permeancia y rechazo por medio del proceso de nanofiltración	42
5. Conclusiones	44
Recomendaciones	45
Referencias Bibliográficas	46

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Composiciones de diferentes disolventes para la observación del comportamiento de la poliamida</i>	31
Tabla 2 <i>Observación de las membranas fabricadas por el método casting a partir de las disoluciones escogidas.</i>	32
Tabla 3 <i>Observación de las membranas fabricadas por el método inversión de fase a partir de las disoluciones escogidas.</i>	34
Tabla 4 <i>Porosidad general de las membranas por método gravimétrico</i>	36
Tabla 5 <i>Resultados ángulo de contacto</i>	38
Tabla 6 <i>Diámetro de poro promedio a partir del análisis de las imágenes SEM</i>	41
Tabla 7 <i>Análisis de permeancia y rechazo al evaluar en el proceso de nanofiltración las tres membranas escogidas.</i>	42

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Mecanismo de complejacion de la poliamida 6.6</i>	15
Figura 2 <i>Diagrama metodológico del proyecto de investigación</i>	19
Figura 4 <i>Esquema de fabricación de membranas por inversión de fase</i>	24
Figura 5 <i>Sistema experimental de nanofiltración</i>	29
Figura 6 <i>Fotografías de membranas por inversión de fases</i>	35
Figura 7 <i>Fotografías de membranas por inversión de fases con soporte de polipropileno</i>	35
Figura 8 <i>Imágenes SEM de las membranas estudiadas</i>	39
Figura 9 <i>Graficas normalizadas del estudio de diámetro de poro realizado en ImageJ</i>	40

Resumen

Título: Síntesis de membranas a partir de granza de poliamida y su aplicación a las separaciones moleculares *

Autor: Angie Nathalia Villate Camargo **

Palabras Clave: Poliamida 6.6, permeancia, nanofiltración.

Descripción: La industria textil es una de las principales fuentes de contaminación debido al uso intensivo de productos químicos y al desecho de grandes volúmenes de residuos, especialmente fibras sintéticas. El reciclaje y la revalorización de estos residuos para la fabricación de membranas poliméricas es una alternativa sostenible. Este trabajo evaluó la estructura y propiedades fisicoquímicas de membranas fabricadas con poliamida 6.6, usando un sistema de disolución de $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, más benigno que los disolventes tradicionales como ácido fórmico y fenol. Esta elección no solo mejora la disolución de la poliamida 6.6, sino que también hace el proceso más seguro y ecológico. Se fabricaron membranas mediante inversión de fase y casting, y se estudiaron sus propiedades estructurales utilizando análisis gravimétrico, microscopía electrónica de barrido (SEM) y ángulo de contacto para evaluar la porosidad y la hidrofobicidad. Posteriormente, se evaluaron en procesos de nanofiltración para estudiar su permeancia y rechazo utilizando una disolución de tinte Rose Bengal de 5 mg/L. Se seleccionaron tres composiciones de poliamida 6.6 (13.6%, 16.3% y 18.2%) que mostraron buena calidad estructural. Las pruebas de nanofiltración arrojaron permeancias de 1.49, 0.88 y 0.65 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ con la disolución de tinte; y de 0.74, 0.68 y 0.67 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ con agua pura. El uso de un soporte de polipropileno incrementó las permeancias a 1.6, 1.55 y 1.11 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$. Los resultados mostraron que a mayor concentración de poliamida 6.6, la porosidad de las membranas disminuye, volviéndose más hidrofílicas, además el rechazo aumenta mientras la permeancia disminuye. Esto sugiere que el aumento de poliamida 6.6 mejora la eficiencia y al utilizar el soporte de polipropileno se observan mejores resultados de permeancia, en aplicaciones de nanofiltración.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Ingeniera química, MSc, Ph.D. Co-director: Joaquín Coronas Ceresuela, MSc, Ph.D..

Abstract

Title: Membrane synthesis from polyamide pellets and its application to molecular separations*

Author: Angie Nathalia Villate Camargo**

Key Words: Polyamide 6.6, permeation, nanofiltration.

Description: The textile industry is one of the main sources of pollution due to the intensive use of chemicals and the disposal of large volumes of waste, especially synthetic fibres. Recycling and revalorisation of these wastes for the manufacture of polymeric membranes is a sustainable alternative. This work evaluated the structure and physicochemical properties of membranes made from polyamide 6.6, using a $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ dissolution system, which is more benign than traditional solvents such as formic acid and phenol. This choice not only improves the dissolution of polyamide 6.6, but also makes the process safer and more environmentally friendly. Membranes were fabricated by phase inversion and casting, and their structural properties were studied using gravimetric analysis, scanning electron microscopy (SEM) and contact angle to assess porosity and hydrophobicity. Subsequently, they were evaluated in nanofiltration processes using a 5 mg/L Rose Bengal dye solution to study their permeance and rejection. Three polyamide 6.6 compositions (13.61%, 16.33% and 18.15%) were selected and showed good structural quality. Nanofiltration tests yielded permeances of 1.49, 0.88 and 0.65 $\text{L}/\text{m}^2\text{-h-bar}$ with the dye solution; and 0.74, 0.68 and 0.67 $\text{L}/\text{m}^2\text{-h-bar}$ with pure water. The use of a polypropylene support increased the permeances to 1.6, 1.55 and 1.11 $\text{L}/\text{m}^2\text{-h-bar}$. The results showed that the higher the concentration of polyamide 6.6, the porosity of the membranes decreases, becoming more hydrophilic, and the rejection increases while the permeance decreases. This suggests that increasing polyamide 6.6 improves efficiency and using the polypropylene support gives better permeance results in nanofiltration applications.

* Trabajo de Grado

**Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Chemical Engineer, MSc, Ph.D. Co-director: Joaquín Coronas Ceresuela, MSc, Ph.D.

Introducción

En los últimos años ha aumentado la preocupación por la eliminación de residuos textiles en todo el mundo. El crecimiento de los mercados textiles no sólo depende del crecimiento de la población, sino también de los ciclos económicos y de la moda. El ciclo de moda rápida en la industria textil ha llevado a un alto nivel de consumo y generación de residuos. Esto puede causar un impacto medioambiental negativo, ya que la industria textil y de la confección es una de las más contaminantes. La fabricación textil es un proceso químico intensivo y requiere un alto volumen de agua a lo largo de sus operaciones. Las aguas residuales y los residuos de fibras son los principales residuos generados durante el proceso de producción textil. Por otro lado, los residuos de fibras se crean principalmente a partir de ropa no deseada en la cadena de suministro textil. Estos residuos de fibras incluyen fibras naturales, fibras sintéticas y mezclas de fibras naturales y sintéticas (Pensupa et al.,2017).

La ampliación de la industria textil afecta al medio ambiente, ya que se considera que alrededor del 10-20% de todos los productos textiles se desperdician (Textile_Exchange.,2012). Se calcula que los residuos textiles anuales en China, Reino Unido y Estados Unidos ascienden a 26, 1, y 12.4 millones de toneladas, respectivamente (Statista.,2016) (Asociación SMART.,2011) (Gracey.,2012). En Hong Kong, la situación también es grave, y cada día se generan aproximadamente 293 toneladas de residuos textiles (Department.,2015). La moda rápida deja una huella de contaminación en la que cada paso del ciclo de vida textil conlleva posibles problemas y peligros medioambientales (Luz C.,2007). Además, los procesos de producción textil requieren

un gran volumen de agua, energía y productos químicos. El crecimiento de la industria textil ha provocado el consiguiente aumento de los residuos. Los residuos pueden clasificarse en dos grupos principales: los residuos textiles preconsumo, que son los generados durante los procesos de producción; y los residuos textiles postconsumo, que son los generados durante el uso y la eliminación por parte del consumidor. El componente de residuos textiles preconsumo está relacionado con la materia prima textil, ya que la materia prima para producir textiles se puede clasificar en tres grupos principales, que son la fibra de celulosa, la fibra de proteína y la fibra sintética (Ghaly et al., 2014). La fibra de celulosa se produce a partir de materiales vegetales como el algodón, el flexo, el cáñamo y el ramio. La fibra proteínica se produce a partir de animales, como la lana, la angora, la cachemira y la seda, y la fibra sintética se fabrica a partir de productos químicos derivados del petróleo, como el poliéster, el nailon, el spandex, el acrílico y el polipropileno (Pensupa et al., 2017).

En la actualidad, el mercado de la moda ecológica ha atraído una gran atención, lo que indica la creciente preocupación de los consumidores textiles por los productos de moda respetuosos con el medio ambiente (Exchange., 2010). En consecuencia, el comportamiento medioambiental de los fabricantes y proveedores textiles es objeto de una atención sin precedentes.

El sistema de gestión medioambiental (SGM) es uno de los criterios de las estrategias textiles ecológicas (Hammer., 2006) (Meyer., 2001). En 1990, la Organización Internacional de Normalización (ISO) estableció la norma ISO 14000 para el proceso textil con el fin de identificar,

medir y controlar el impacto medioambiental que puede causar cualquier actividad de la cadena de producción (Bansal et al., 2003).

La industria textil es una de las tres industrias que más agua desperdician en China: alrededor de 1.000 millones de euros al año. Cada año se vierten 2.500 millones de toneladas de aguas residuales (Huang N., 2012). Para producir 1 kg de textil se utilizan unos 700 l de agua (Hwang L., 2008). El agua se utiliza para aclarar o eliminar los productos químicos no deseados del tejido y también como portador químico de la fibra. Alrededor del 17-20% de la contaminación de las aguas industriales procede de la industria textil (Kant R., 2012).

El estudio de diferentes materiales aplicados al desarrollo de membranas y el uso de nuevas técnicas en su preparación ha sido el foco de numerosos trabajos desarrollados en todo el mundo. Aunque los procesos de separación por membranas se utilizan a escala industrial, una de las limitaciones a superar es el elevado coste del sistema de filtrado. (Poletto 2012).

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la estructura y las propiedades fisicoquímicas de las membranas fabricadas a base de poliamida 6.6 utilizando un sistema de disolución que contiene $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ para su posible uso en nanofiltración.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones más adecuadas de preparación del sistema de disolución que contiene $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ y poliamida 6.6 adaptando adecuadamente los valores de temperatura, composición de cada reactivo, tiempo, y agitación.
- Estudiar por medio de diferentes técnicas de caracterización la influencia de las condiciones de preparación del sistema de disolución sobre las propiedades de las membranas
- Evaluar la nanofiltración de cada membrana para realizar una búsqueda de membranas que presenten los mayores flujos posibles y un rechazo alto

2. Marco Conceptual y estado del arte

La poliamida 6.6 es uno de los polímeros más utilizados en la industria textil, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, se utilizan en prendas de vestir, textiles técnicos y como refuerzo en compuestos textiles, presentan superficies muy lisas con bajas energías superficiales y son inertes frente a los productos químicos, esto hace que las fibras sean menos adecuadas para aplicaciones que requieren una alta adhesión a otros compuestos o una mayor capacidad de sorción, en estos casos, suelen aplicarse técnicas de tratamiento de la superficie. Se suelen utilizar métodos químicos y físicos para modificar las propiedades de la superficie, como la humectabilidad, la biocompatibilidad, la unión adhesiva y la sorción de colorantes. El uso de CaCl_2 con metanol como mediador para formar un complejo con la estructura poliamida 6.6 ha sido reportado por otros grupos (Hattori et al., 1995).

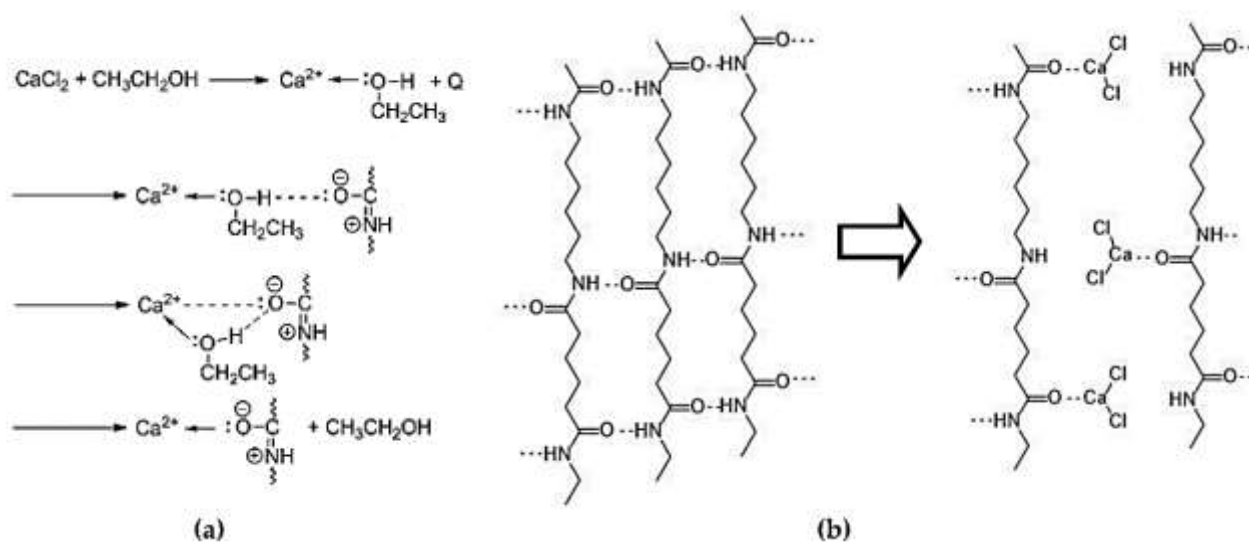
En esta investigación se consiguió la disolución utilizando disolventes que contienen $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ en diferentes composiciones. En comparación con los disolventes ya conocidos $\text{MeOH}/\text{CaCl}_2$, fenoles y ácido fórmico, estas soluciones son menos tóxicas y menos nocivas para el medio ambiente para el medio ambiente (Rietzler., 2018).

Cuando se añade poliamida 6.6 a la solución alcohólica, el grupo carbonilo se aproxima al complejo calcio alcohol. Como la afinidad del calcio es mayor hacia el oxígeno del grupo carbonilo que hacia el hidroxilo, se produce una transferencia. Así, se forma un complejo entre el calcio y la poliamida 6.6 y el alcohol queda libre de nuevo (Figura 1a). Debido a la formación del

complejo, se interrumpen los enlaces de hidrógeno (Figura 1b) y se produce la disolución de poliamida 6.6. El mecanismo mostrado en la Figura 1 fue propuesto por (B. Rietzler.,2021) basándose en metanol/ CaCl_2 . El concepto de la ruptura de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de poliamida mediante ácidos de Lewis también ha sido descrito por otros autores (Vasanthan et al., 2004).

Figura 1

Mecanismo de complejacion de la poliamida 6.6



Nota: (a) Formación del complejo; (b) Interrupción de los enlaces de hidrógeno en PA 6.6 en presencia de CaCl_2 .

Mecanismos de transporte en procesos de separación de membrana

El paso de las moléculas a través de la membrana se debe tanto a las condiciones de presión y temperatura como a la porosidad y a las propiedades de las moléculas a separar (peso molecular,

diámetro cinético y entalpía de adsorción). En las membranas el proceso de separación se explica según dos modelos: el denominado “disolución-difusión” y el de “flujo a través de los poros”. Según el primero de ellos que ocurre en el polímero denso, las moléculas son primero adsorbidas por la membrana, después difunden a través de ellas debido a la existencia de un gradiente (ya sea de presión, concentración o eléctrico) y luego lo que se absorbió se libera) en la zona de permeado. La selectividad de este mecanismo viene determinada por dos factores: la solubilidad, es decir, la afinidad entre el polímero y las moléculas a separar; y la difusividad, que viene determinada tanto por el tamaño y la forma de las moléculas a separar como por la movilidad de las cadenas poliméricas (Strathmann., 2011)

En el caso del mecanismo de “flujo a través de los poros”, las moléculas son transportadas a través de los poros de la membrana impulsadas por un gradiente de presión o de concentración. La selectividad de la membrana habitualmente viene determinada por un fenómeno de exclusión de tamaño, es decir, presentaran mayor permeado a través de la membrana aquellas moléculas cuyo tamaño sea inferior al tamaño de poro de la membrana y/o posean una forma compatible con este (Wang., 2014).

Nanofiltración

La nanofiltración, es un proceso de membrana en fase líquida en el que la separación tiene lugar debido a un gradiente de presión que suele variar entre 5 y 40 bar. Puede ser o capaz de retener moléculas en el rango de 1-2 nm (Marchetti et al.,2014). El término nanofiltración se utilizó

por primera vez en 1970, cuando se desarrollaron membranas de ósmosis inversa con las que se obtenían flujos razonables de agua a una presión inferior a la necesaria en ósmosis inversa (Hilal et al.,2004).

La nanofiltración ha sido ampliamente utilizada en procesos de tratamiento de aguas, convirtiéndose en una sustituta de la ósmosis inversa debido a que, con una menor presión de trabajo se obtiene un flujo similar con un alto rechazo, lo que se traduce en un menor consumo energético (Shon et al.,2013). Dentro de estos procesos de tratamiento de aguas, la nanofiltración se ha mostrado como una solución para la eliminación de los denominados “microcontaminantes” (dentro de los cuales se engloban algunos de los fármacos que pueden encontrarse en las aguas), cuya eliminación por parte de las plantas depuradoras ha mostrado no ser efectiva detectarse su presencia en los flujos de salida de estas (Silva et al.,2011).

Parámetros que definen el rendimiento de una membrana de nanofiltración

El rendimiento de una membrana de nanofiltración suele determinarse de acuerdo a dos parámetros: flujo de permeado y rechazo. El flujo (F) (ecuación 1) se define como el volumen de líquido (V, L) que atraviesa la membrana por unidad de área (A, m²) y por unidad de tiempo (t, h). Para facilitar la comparación entre caudales en procesos de separación con membranas llevados a cabo a distinta presión, se define el parámetro permeación (P) (ecuación 2), que normaliza el caudal en relación al gradiente de presión aplicada (Δp , bar).

$$F = \frac{V}{A*t} \left[\frac{L}{m^2*h} \right] \quad (\text{Ec. 1})$$

$$P = \frac{V}{A*t*\Delta p} \left[\frac{L}{m^2*h*bar} \right] \quad (\text{Ec. 2})$$

El rechazo (R), es una medida de la selectividad de la membrana hacia cierto compuesto y se puede calcular de acuerdo a la ecuación 3, donde C_p es la concentración de soluto en el permeado y C_R la concentración de soluto en el retenido.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_R} \right) * 100\% \quad (\text{Ec. 3})$$

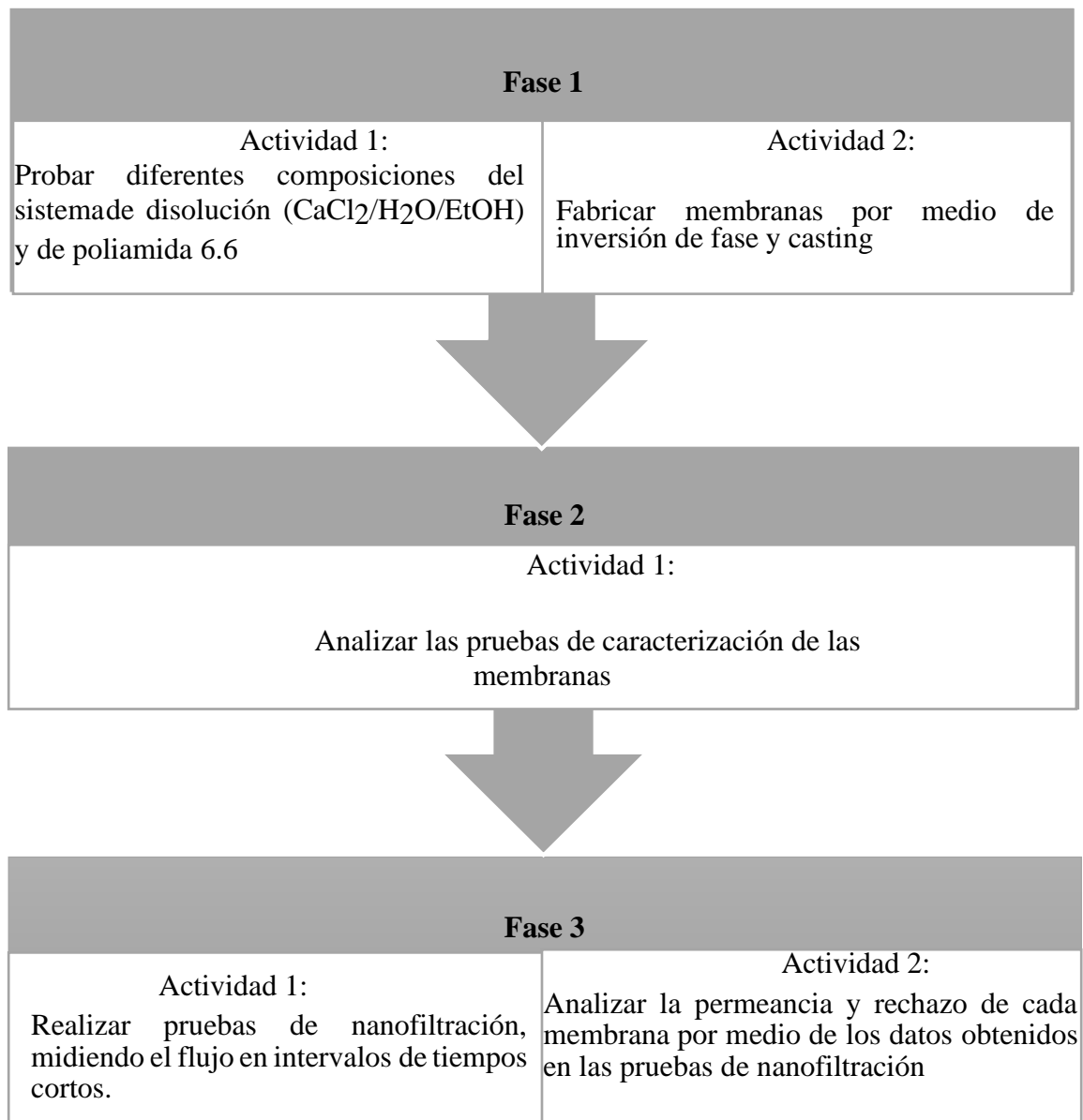
Ensuciamiento (“fouling”)

La nanofiltración ofrece ventajas frente a otros procesos de separación como la ósmosis inversa, la destilación o la evaporación, pero también posee una desventaja importante: el ensuciamiento o “fouling” en inglés. Este ensuciamiento, causado por la deposición de moléculas disueltas o en suspensión sobre la superficie de la membrana e incluso en el interior de sus poros, provoca una disminución del flujo a su través y, por lo tanto, una reducción de su vida útil y la necesidad de su limpieza o sustitución de forma regular, incrementando los costes de operación (Koros.,1996).

3. Metodología

Figura 2

Diagrama metodológico del proyecto de investigación



3.1 Descripción de la metodología

Fase 1 – Actividad 1: En esta fase se investigará las composiciones adecuadas del sistema de disolución (CaCl_2 /EtOH/ H_2O) para que se diluya efectivamente la poliamida 6.6, luego se probarán diferentes valores de temperatura y velocidad de agitación para que se genere correctamente el mecanismo de complejación descrito en el protocolo de (Rietzler et al., 2018).

Fase 1 – Actividad 2: En esta fase se fabricarán membranas con las disoluciones realizadas en la fase 1 en las que se presentó una correcta dilución de la poliamida 6.6 por medio de dos técnicas, la primera denominada casting la cual consiste en verter la disolución en una placa Petri y exponerla en un horno a 40 °c hasta que se evapore el solvente y la fase rica en polímero se convierta en una estructura sólida, luego realizar un lavado con agua destilada y dejar secar a temperatura ambiente. La segunda técnica denominada inversión de fases la cual consiste en esparcir la disolución formando una fina película sobre el soporte, el diámetro de la cuchilla determinará el espesor de las membranas obtenidas. Posteriormente la película de solución se sumergirá en un baño de agua destilada durante 10 minutos. Durante la inmersión el no-solvente (agua) es absorbido por la solución polimérica, dando paso a una separación de fases en toda la longitud de la lámina de solución o película formada.

Fase 2 – Actividad 1: En esta fase se estudiará las propiedades estructurales de las membranas mediante un estudio de porosidad con el método gravimétrico, microscopía electrónica de barrido (SEM) y ángulo de contacto.

Fase 3 – Actividad 1: En esta fase se evaluará el proceso de separación de la disolución agua/ rose bengala por membrana impulsado por presión denominado nanofiltración para comprender el rango en que se encuentra el tamaño de los poros de las membranas, y debido a que es un material nuevo, se tomaran medidas de flujo en lapsos cortos de tiempo para observar el comportamiento de la membrana.

Fase 3 – Actividad 2: En esta etapa se crearán graficas basadas en el flujo vs el tiempo, y se calculara la permeancia y el rechazo de cada membrana teniendo en cuenta la presión utilizada, el área de la membrana.

3.2 Protocolo de disolución de la poliamida 6.6

Este trabajo se centró en la modificación de las fibras de poliamida 6.6, haciendo especial hincapié en el hinchamiento de las mismas. Esto permite modificar las propiedades físicas de la superficie, como la rugosidad, el comportamiento de sorción y los cambios del diámetro de la fibra. El tratamiento se consiguió preparando varias disoluciones utilizando disolventes que contenían CaCl_2 /EtOH/ H_2O en diferentes composiciones. Para preparar los disolventes de tratamiento se utilizó cloruro de calcio di hidratado al 99% amablemente suministrado por SIGMA-ALDRICH, etanol al 99% y agua destilada.

El proceso de disolución se realizó en dos fases, en la primera fase la composición determinada del cloruro de calcio y la mezcla de agua y etanol se agito en un vial con la ayuda de

un agitador magnético y una placa agitadora a 40 rpm hasta obtener una mezcla homogénea, en la segunda fase se añadió al vial la respectiva composición de poliamida 6.6 y se ubicó sobre un vaso precipitado de 250 ml que contiene aceite mineral para mantener la temperatura constante durante la disolución, este vaso de precipitado se ubicó sobre un agitador magnético con calefacción a una temperatura de 50 °c y una agitación de 50 rpm además se utilizó una sonda de temperatura calibrada a 100°C, luego de que el polímero este disuelto, se dejó enfriar a temperatura ambiente aproximadamente durante 1 hora previo al siguiente paso que es la fabricación de la membrana.

3.3 Protocolo de fabricación membranas por el método casting

El método de casting (o vertido) para la fabricación de membranas es un proceso ampliamente utilizado en la producción de membranas poliméricas. Este método permite la obtención de membranas de diversas propiedades y configuraciones. El primer paso de este procedimiento consiste en verter la solución de polímero en una caja Petri una vez realizada la disolución de la poliamida 6.6 descrita en el ítem 3.2, el segundo paso corresponde a la evaporación del solvente este proceso puede llevarse en un primer momento a temperatura ambiente, sellando la caja Petri con papel aluminio y realizando pequeños agujeros para permitir la salida del solvente, luego se incorpora la caja Petri (sin el papel aluminio) en un horno a 40°C hasta observar una consistencia sólida en la membrana.

3.4 Protocolo de fabricación de membranas por inversión de fase

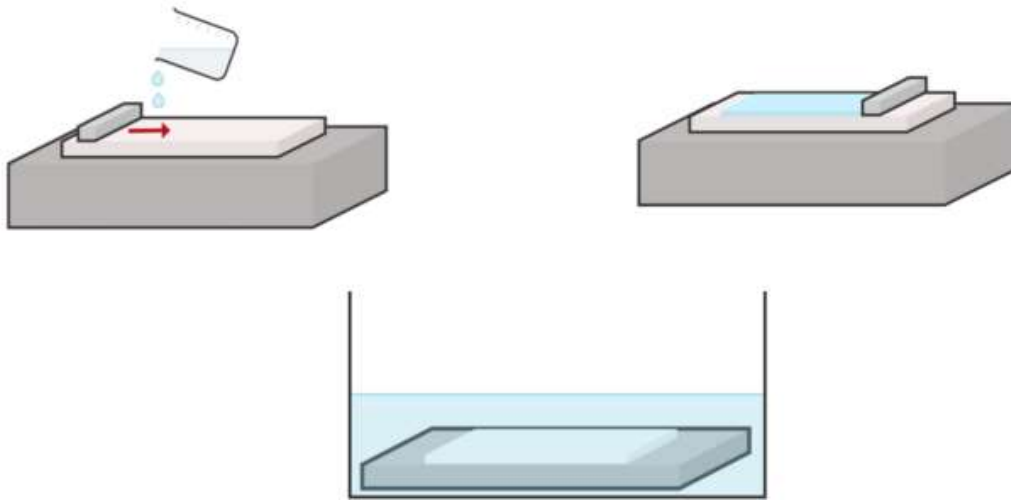
A partir de las muestras escogidas en el proceso de disolución del polímero se fabrican las membranas por medio del proceso de inversión de fases descrito por (M.I.Lidia et al.,2022). Este método (figura 3) consiste en el casting (en español, volcado) de la disolución polimérica sobre una placa de teflón que, mediante un aplicador de película automático 4340, a una velocidad de 0.05 m s^{-1} , generará un film plano de $250 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor (polímero + disolvente). Seguidamente, el conjunto polímero-disolvente se sumerge en un baño de agua donde el polímero no es soluble, produciéndose la inversión de fases, y se deja aproximadamente 1 h a temperatura ambiente. En este tiempo, empezará a solidificar adquiriendo color blanco, y generándose poros donde anteriormente había disolvente.

3.5 Protocolo de fabricación de membrana por inversión de fase utilizando soporte de polipropileno

Se realiza es el mismo procedimiento del apartado 3.4 con la diferencia que la disolución se aplicará sobre un soporte de polipropileno el cual estará adherido a la placa de teflón.

Figura 3

Fabricación de membranas por inversión de fase

**3.6 Protocolo de método gravimétrico**

La porosidad general de las membranas, ϵ , se evaluó utilizando el método gravimétrico, como se informó en (A.Abdel-Karim et al.,2017). Este método correlaciona la cantidad de agua adsorbida por la membrana con la porosidad general. Primero, se cortaron cuadrados de 1 cm por cada lado de las membranas secas luego se sumergieron en agua durante 24 h a temperatura ambiente para permitir que el agua penetrara en los poros. Después, se eliminó el agua de la superficie de las membranas con papel y se pesaron las membranas para averiguar la cantidad de agua adsorbida en los poros. Por último, se eliminó el agua dentro de las membranas colocándolas en un horno de vacío a 60 °C durante 8 h, y luego se pesaron nuevamente las membranas. Se utilizó

una balanza analítica para obtener los pesos de las membranas. ε se determinó utilizando la ecuación descrita en (X. Li et al., 2014).

$$\varepsilon = \frac{\frac{w_w - w_d}{\rho_w}}{\frac{w_w - w_d}{\rho_w} + \frac{w_d}{\rho_p}} \quad (\text{Ec. 4})$$

dónde w_w es el peso de la membrana húmeda y w_d el peso de la membrana seca. Las densidades del agua (ρ_w) y el polímero PES (ρ_p) son $0,998 \text{ g cm}^{-3}$ y $1,37 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. Nuevamente, los valores informados se calcularon como el promedio de tres mediciones.

3.7 Montaje ángulo de contacto

El ángulo de contacto mide el ángulo que forma un líquido (en este caso agua destilada) al entrar en contacto con un sólido. En este trabajo, se utilizó para estudiar el cambio de hidrofiliidad e hidrofobicidad de las membranas. Las medidas se llevaron a cabo en un equipo Krüss DSA 10 MK2 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ perteneciente al CREG.

El ángulo de contacto es una medida que describe cómo un líquido (como el agua) se comporta al entrar en contacto con una superficie sólida. Específicamente, mide el ángulo formado entre la línea tangente de una gota de líquido y la superficie del material. Este ángulo indica lo siguiente: Un ángulo de contacto bajo (menor de 90°) sugiere que el líquido se extiende sobre la superficie, lo que implica que la superficie es hidrofílica (afín al agua). Un ángulo de contacto alto

(mayor de 90°) indica que el líquido forma gotas más esféricas, lo que significa que la superficie es hidrofóbica (repelente al agua).

3.8 Caracterización de las membranas por microscopía electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica que se basa en la obtención de imágenes gracias al bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra. El equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas y texturas de sus constituyentes. Las imágenes fueron tomadas con el microscopio electrónico de barrido FEI Inspect F20 del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) de la Universidad de Zaragoza. Este equipo puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retro dispersados acelerados con tensiones de 0,2 a 40 kV, además de tener una resolución máxima de 3.5 nm. Las muestras se recubrieron previamente con una fina capa de oro/platino para hacerlas conductoras. Con esta técnica se caracterizaron tanto los materiales en polvo sintetizados como las membranas fabricadas. Para visualizar las secciones transversales de las membranas, estas se fracturan en seco después de su inmersión en nitrógeno líquido. A este microscopio, se le puede acoplar una fuente de iones de Ga + conocida como haz de iones focalizado (FIB, “Focus Ion Beam”). Este haz de iones destruye parte de la muestra cuando impacta sobre la superficie de la misma, lo que permite cortar la muestra con gran precisión. Esta técnica se empleó para la fabricación de lamelas de

determinadas membranas para su caracterización mediante STEM. El equipo utilizado fue un Cryogenic Dual Beam Nova 200 del LMA.

3.9 Análisis de imágenes SEM

Al obtener imágenes claras y de alta resolución de las membranas en vista transversal usando un microscopio SEM, se debe asegurar que las imágenes incluyan una escala (barra de referencia) para calibrar las medidas de longitud en ImageJ el cual es un software potente y versátil para el análisis de imágenes, especialmente útil en análisis de materiales. Al abrir el programa se utiliza la herramienta de línea (Straight Line) para medir la barra de escala en la imagen luego en Analyze > Set Scale se ingresa la longitud de la barra de escala para calibrar las medidas en micrómetros. En la sección transversal se mide el diámetro de los poros visibles con la herramienta de línea (Straight Line) manualmente, se debe asegurar de tomar varias mediciones y promediarlas para obtener valores representativos. Luego de tener estos datos se exporta los datos obtenidos en formato .csv o .xls para analizarlos en otro software llamado Origin, pero antes se debe normalizar los diámetros de poros medidos, y tomar como valor de referencia el promedio, esto permitirá comparar los diámetros de poro entre distintas muestras de manera proporcional. Después de obtener los datos normalizados, es común que los datos presenten ruido. En Origin, se puede suavizar las gráficas utilizando la función Smoothing (suavizado), la cual se puede encontrar en Analysis > Signal Processing > Smooth.

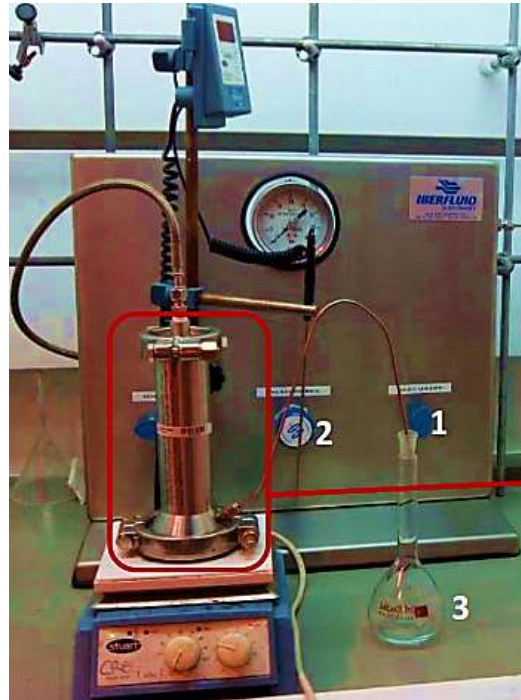
3.10 Protocolo de ensayos de nanofiltración

En este apartado se describe el sistema de nanofiltración utilizado en la medición de todas las membranas sintetizadas en este trabajo, en concreto, se midieron en un sistema en discontinuo o “dead-end”. En este tipo de configuración, la alimentación se hace pasar a través de la membrana ejerciendo una presión perpendicular a ella. Se utilizó una disolución de agua con el tinte Rosa de Bengala o “Rose Bengal” (RB, Sigma-Aldrich, 95%) con una concentración de 5 mg/L. En la Figura 5 se muestra el sistema experimental de nanofiltración y el módulo empleados. El módulo utilizado es de acero inoxidable de la marca Sterlitech modelo HP4750. El área efectiva de la membrana es de 2,27 cm² y el volumen de alimentación es de 250 ml. Todos los experimentos se llevan a cabo a 15 bar y 23 °C. Una vez colocada la membrana en el módulo, este se coloca sobre una placa agitadora para evitar la precipitación del soluto disuelto en la alimentación, se abre la válvula de entrada de gas (1) y después, con la válvula reguladora de presión (2) se incrementa suavemente la presión hasta alcanzar los 20 bar de trabajo. El permeado se recoge en un matraz aforado de 250 ml (3) y de forma periódica con la ayuda de una probeta, se toman medidas hasta alcanzar valores estables en el caudal obtenido. Este valor será el que se utilizará para calcular el caudal de permeado (Ec.2). Una vez estabilizado el flujo, se recoge una muestra de permeado para su análisis. En el caso de los ensayos con tinte rose bengal, se recogen 3 ml de permeado. Estas muestras se analizan en el UV-Vis a la máxima longitud de onda del colorante en cuestión: 546 nm para el Rose Bengal. Luego se utilizará la ecuación 3 para hallar el rechazo de cada membrana. Para hallar la permeancia se tomará el valor en ml de permeado cuando se estabilice el flujo y por medio de la ecuación 1 se calculará. Cabe resaltar que el proceso de nanofiltración se desarrolló

en tres alternativas ya que es un material nuevo y se quería conocer el comportamiento de las membranas en tres formas diferentes de experimentación., primero se realizó el proceso de nanofiltración utilizando la disolución de tinte Rose Bengal únicamente, luego solo con agua y por último utilizando las membranas fabricadas con el soporte de polipropileno y la disolución tinte Rose Bengal.

Figura 4

Sistema experimental de nanofiltración



3.11 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)

La espectroscopia UV-Vis se emplea normalmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos y compuestos orgánicos muy conjugados. Esta técnica emplea radiación electromagnética en la región del ultravioleta visible en el que las moléculas pueden absorber esta radiación provocando la promoción de un electrón a un estado excitado. El instrumento empleado, llamado espectrofotómetro UV-Vis, mide la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra (I) y la compara con la intensidad antes de atravesar la muestra (I₀). Mediante esta técnica, se cuantificó el rechazo de las membranas al utilizar los datos absorbancia y la ecuación 3. Los análisis se llevaron a cabo con un espectrofotómetro V-670 Jasco perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.

4. Resultados

4.1 Observación del comportamiento de la poliamida 6.6 en el sistema de disolución

CaCl₂/EtOH/ H₂O.

Las observaciones presentadas en la tabla 1 se obtuvieron siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.2.

Tabla 1

Composiciones de diferentes disolventes para la observación del comportamiento de la poliamida

No de muestra	PA6.6 (% masa)	PA6.6 (g)	CaCl ₂ (g)	H ₂ O (g)	EtOH (g)	Observación
1	0,85%	0,4	12,35	14,04	20,51	No se disolvió
2	0,74%	0,4	19,57	14,29	20,31	Se disolvió
3	0,91%	0,4	12,07	1,96	30,05	Se disolvió
4	0,74%	0,4	19,57	14,29	20,31	No se disolvió
5	1,48%	0,4	9,78	7,15	10,15	Se disolvió
6	3,63%	0,4	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
7	18,15%	4	6,03	0,98	15,03	No se disolvió
8	14,52%	3,2	6,03	0,98	15,03	No se disolvió
9	9,08%	2	6,03	0,98	15,03	No se disolvió
10	4,54%	1	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
11	0,91%	0,2	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
12	1,81%	0,4	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
13	2,72%	0,6	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
14	3,63%	0,8	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
15	3,63%	0,4	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
16	3,63%	0,4	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
17	3,63%	0,4	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
18	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
19	18,15%	2	3,02	0,49	7,51	No se disolvió
20	36,30%	4	3,02	0,49	7,51	No se disolvió
21	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
22	13,61%	1,5	3,02	0,49	7,51	No se disolvió
23	18,15%	2	3,02	0,49	7,51	No se disolvió

24	7,26%	0,8	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
25	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
26	13,61%	1,5	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
27	4,54%	1	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
28	6,81%	1,5	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
29	9,07%	2	6,03	0,98	15,03	Se disolvió
30	16,33%	1,8	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
31	18,15%	2	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
32	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
33	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
34	13,61%	1,5	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
35	16,33%	1,8	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
36	18,15%	2	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
37	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
38	13,61%	1,5	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
39	16,33%	1,8	3,02	0,49	7,51	Se disolvió
40	18,15%	2	3,02	0,49	7,51	Se disolvió

4.2 Observación de las membranas fabricadas por el método casting

Las observaciones presentadas en la tabla 2 se obtuvieron siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.3.

Tabla 2

Observación de las membranas fabricadas por el método casting a partir de las disoluciones escogidas.

No de muestra	PA6.6 (%masa)	PA 6.6 (g)	CaCl ₂ (g)	H ₂ O (g)	EtOH (g)	Formación de membrana
1	0,74%	0,4	19,57	14,29	20,31	No
2	0,91%	0,4	12,07	1,96	30,05	No
3	1,48%	0,4	9,78	7,15	10,15	No
4	3,63%	0,4	3,02	0,49	7,51	No
5	4,54%	1	6,03	0,98	15,03	No

6	1,81%	0,4	6,03	0,98	15,03	No
7	2,72%	0,6	6,03	0,98	15,03	No
8	3,63%	0,8	6,03	0,98	15,03	No
9	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	No
10	7,26%	0,8	3,02	0,49	7,51	No
11	13,61%	1,5	3,02	0,49	7,51	No
12	6,81%	1,5	6,03	0,98	15,03	No
13	9,07%	2	6,03	0,98	15,03	No
14	16,33%	1,8	3,02	0,49	7,51	No
15	18,15%	2	3,02	0,49	7,51	No

Como se puede observar en la tabla 2 ninguna muestra presentó una correcta formación de la membrana por medio del método de casting a pesar de que el polímero está bien disuelto, cabe resaltar que las membranas que se solidificaron presentaron una consistencia frágil, con muchas grietas y se rompía con facilidad al ejercer presión, por este motivo se descartaron las membranas elaboradas por el método de casting para la realización del objetivo 3 referente a la evaluación de nanofiltración.

4.3 Observación de las membranas fabricadas por el método de inversión de fase

A partir de la metodología descrita en el apartado 3.4 se prepararon membranas con las muestras en las que se presentó una correcta dilución de la poliamida 6.6 por medio del método de inversión de fases, y tras realizar este ensayo se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 3.

Tabla 3

Observación de las membranas fabricadas por el método inversión de fase a partir de las disoluciones escogidas.

No de muestra	PA6.6 (%masa)	PA 6.6 (g)	CaCl ₂ (g)	H ₂ O (g)	EtOH (g)	Formación de membrana
1	0,74%	0,4	19,57	14,29	20,31	No
2	0,91%	0,4	12,07	1,96	30,05	No
3	1,48%	0,4	9,78	7,15	10,15	No
4	3,63%	0,4	3,02	0,49	7,51	No
5	4,54%	1	6,03	0,98	15,03	No
6	1,81%	0,4	6,03	0,98	15,03	No
7	2,72%	0,6	6,03	0,98	15,03	No
8	3,63%	0,8	6,03	0,98	15,03	No
9	9,07%	1	3,02	0,49	7,51	No
10	7,26%	0,8	3,02	0,49	7,51	No
11	13,61%	1,5	3,02	0,49	7,51	Si
12	6,81%	1,5	6,03	0,98	15,03	No
13	9,07%	2	6,03	0,98	15,03	No
14	16,33%	1,8	3,02	0,49	7,51	Si
15	18,15%	2	3,02	0,49	7,51	Si

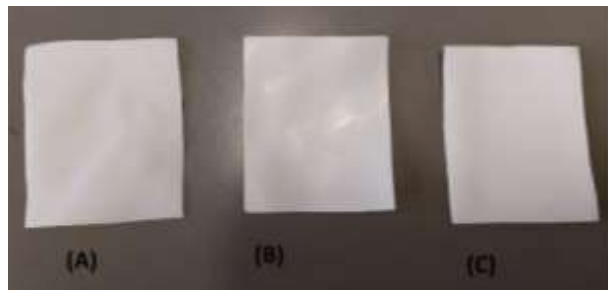
Como se puede observar en la tabla 3 las muestras que presentaron una formación correcta de la membrana son las disoluciones que contienen un porcentaje de 13,6%, 16,3% y 18,2% en masa de poliamida 6.6, así que estas membranas se seleccionaron para evaluarlas posteriormente en el proceso de nanofiltración.

4.4 Visualización de membranas fabricadas por método de inversión de fase

Luego de realizar el procedimiento realizado en el apartado 3.4 se tomaron evidencias para de la estructura las membranas visualizadas en la figura 5.

Figura 5

Evidencia de las membranas por inversión de fases



Nota: (A) 13,6% PA (B) 16,3% PA (C) 18,2% PA

4.5 Visualización de membranas fabricadas por método de inversión de fase utilizando soporte de polipropileno.

Luego de realizar el procedimiento realizado en el apartado 3.4 se tomaron fotografías para evidenciar la estructura de las membranas visualizadas en la figura 6.

Figura 6

Fotografías de membranas por inversión de fases con soporte de polipropileno



Nota: (A) 13,6% PA (B) 16,3% PA (C) 18,2% PA

4.6 Análisis de porosidad de cada membrana con método gravimétrico

Por medio del protocolo descrito en el ítem 3.5 se realizó el estudio de la porosidad general utilizando la ecuación 4 y tras realizar este ensayo se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 4.

Tabla 4

Porosidad general de las membranas por método gravimétrico

Concentración de poliamida 6,6 (% masa)	Porosidad general Promedio ϵ
13,6 % PA 6.6	0,94
16,3% PA 6.6	0,93
18,2 % PA 6.6	0,92

El método gravimétrico mide la porosidad comparando la masa del material seco con su masa cuando está saturado con un líquido, específicamente agua. Se trata de un método indirecto para calcular el volumen de los poros (espacios vacíos) en el material. Al aumentar la cantidad de poliamida puede reducirse la porosidad del material, ya que la poliamida es un polímero que tiende a rellenar los espacios vacíos. La poliamida puede compactar la estructura y producir poros más pequeños. Al incrementar la cantidad de poliamida 6.6 en la solución, la viscosidad de la mezcla aumenta, una solución más viscosa reduce la movilidad de las moléculas y ralentiza la tasa de intercambio de los componentes (como el solvente y el no solvente) durante el proceso de inversión

de fase. Esto disminuye la velocidad de separación de fases, lo que limita el crecimiento de los poros, ya que las gotas de fase no solvente (que forman los poros) se coalescen más lentamente y no pueden crecer tanto.

El CaCl_2 (cloruro de calcio) puede actuar como agente salino, afectando el equilibrio de fases y la cinética de separación de fases durante el proceso de fabricación de la membrana. El CaCl_2 puede inducir una rápida precipitación del polímero al aumentar la afinidad entre las fases solvente y no solvente, promoviendo una mayor nucleación de poros pequeños en lugar de la formación de poros más grandes.

Además, la presencia de EtOH y agua (mezcla de solvente/no solvente) también juega un papel crucial. La combinación de CaCl_2 y estos solventes puede modificar la estructura de la membrana al influir en la miscibilidad y la velocidad de difusión de los solventes durante la inversión de fases. Esto favorece la formación de estructuras microporosas y más finas a medida que aumenta la concentración de poliamida.

4.7 Angulo de contacto

Por medio del protocolo descrito en el ítem 3.6 se realizó el estudio de la hidrofobicidad y tras realizar este ensayo se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 5.

Tabla 5*Resultados ángulo de contacto*

Concentración de poliamida 6,6 (% masa)	Ángulo promedio (°)
13,6 % PA 6.6	59,7
16,3% PA 6.6	52,3
18,2 % PA 6.6	35,2

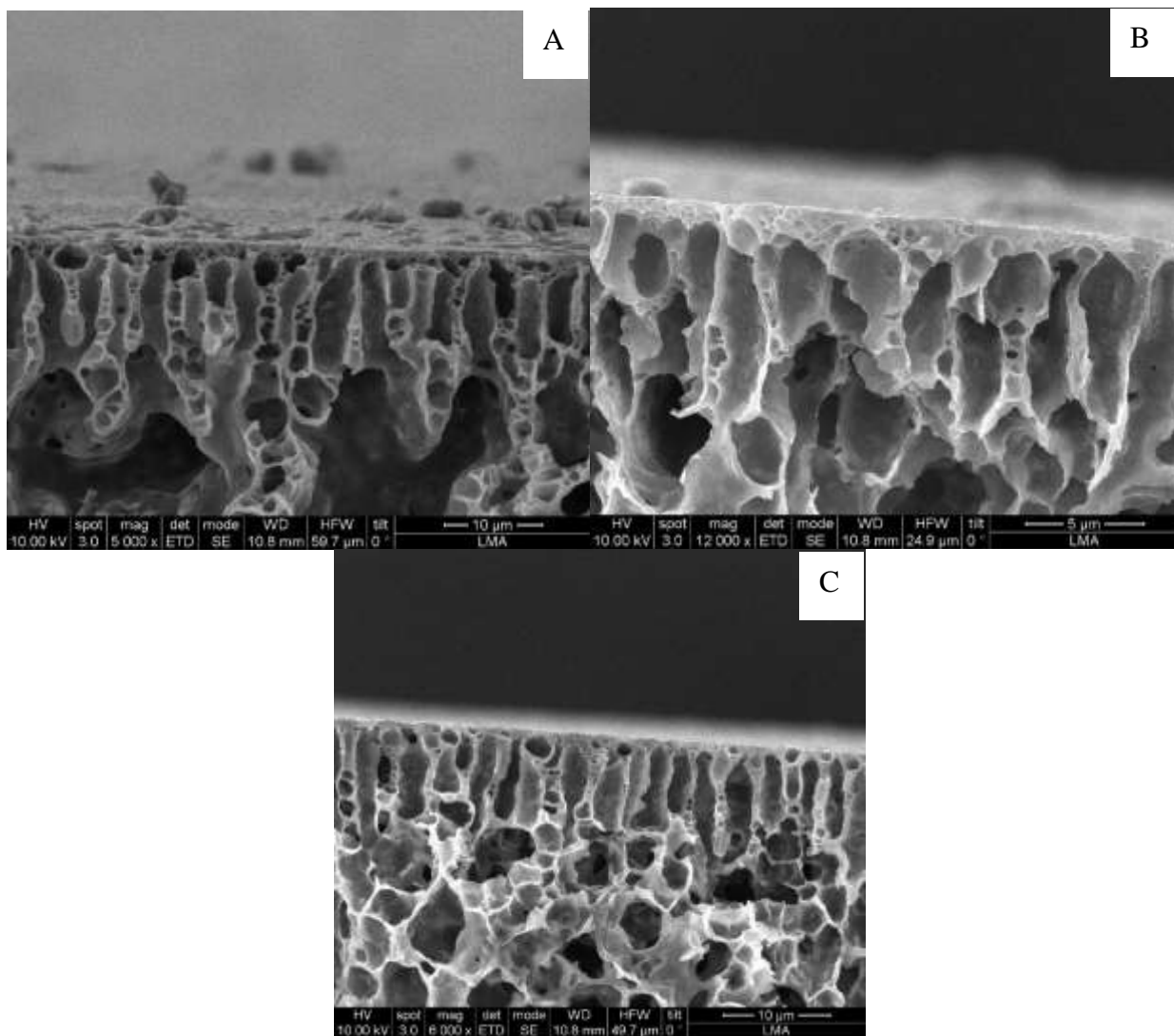
La poliamida 6.6 es un polímero que contiene en su estructura química grupos amida (R-CO-NH₂), los cuales son capaces de formar enlaces de hidrogeno con moléculas de agua. Debido a esto, la poliamida 6.6 es un material hidrofílico por naturaleza, lo que significa que tiende a atraer y retener agua. Cuando se incrementa la cantidad de poliamida 6.6 en una membrana, se producen varios efectos que influyen en el ángulo de contacto, a mayor cantidad de poliamida 6.6, la superficie de la membrana tendrá más grupos amidas expuestos, estos grupos son capaces de interactuar con las moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno, lo que aumenta la afinidad de la superficie por el agua, como resultado, el agua tiende a esparcirse sobre la superficie en lugar de formar gotas esféricas, esto reduce el ángulo de contacto, porque el líquido se extiende más sobre la superficie hidrofílica. El ángulo será menor, indicando una mayor hidrofilia.

4.8 Caracterización de membranas por microscopía electrónica de barrido

Tras realizar el ensayo descrito en el apartado 3.7 se obtuvieron las imágenes SEM mostradas en la figura 7.

Figura 7

Imágenes SEM de las membranas estudiadas



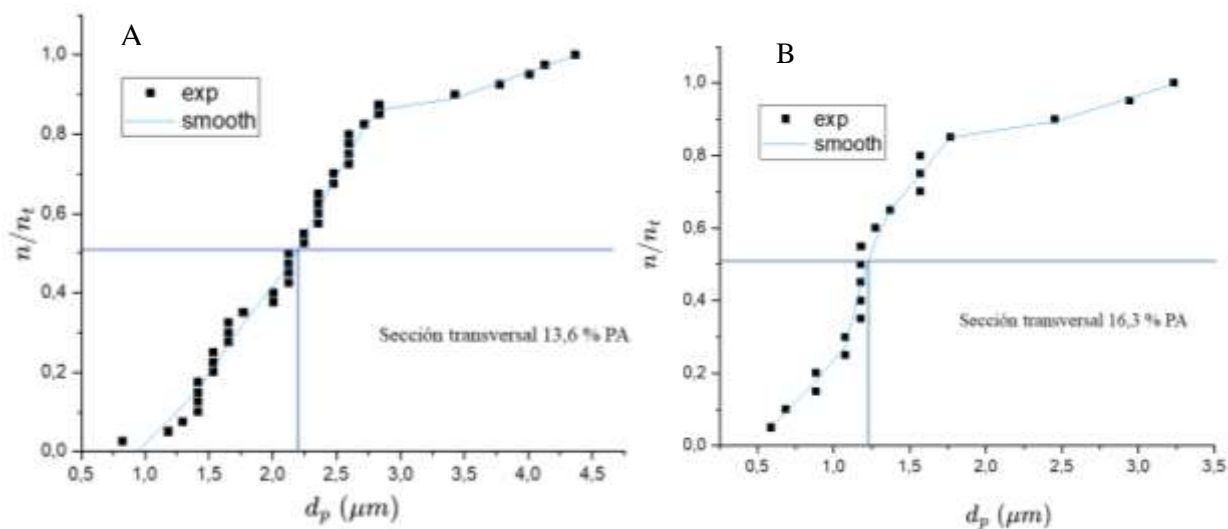
Nota: (A) sección transversal de membrana de 13,6 % PA, (B) sección transversal de membrana de 16,3% PA, (C) sección transversal de membrana de 18,2 % PA.

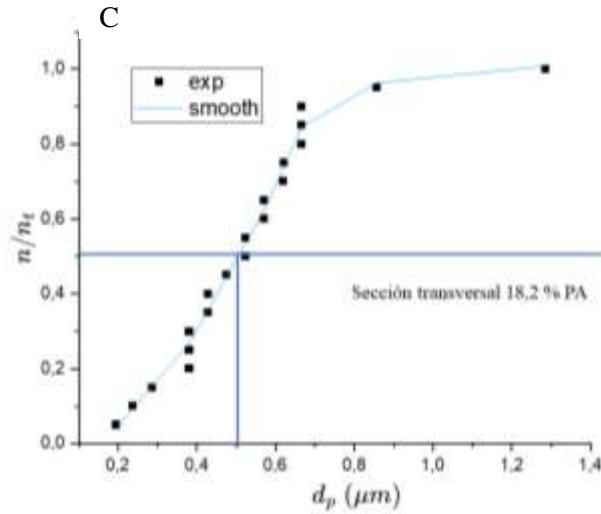
4.9 Análisis de imágenes SEM

Tras realizar el ensayo de la metodología descrita en el apartado 3.8 se obtuvieron los resultados presentados en la figura 8. En la tabla 6 se puede observar que a mayor cantidad de poliamida 6.6 los poros son más pequeños, esto se debe a que en el proceso de disolución la viscosidad aumenta cuando hay mayor cantidad de poliamida 6.6 y esto ralentiza el proceso de separación de fases durante la solidificación así que limita la capacidad del solvente para moverse y formar grandes vacíos. Cuando se incrementa la cantidad de poliamida 6.6 durante el proceso de fabricación, se genera una estructura de membrana más densa. Esto produce una reducción en el tamaño de los poros, ya que la mayor concentración de polímero favorece la formación de una matriz más compacta. Con más poliamida, los poros resultantes son más pequeños y la membrana se vuelve más selectiva, lo que significa que podrá retener partículas más finas y rechazar más eficazmente iones o moléculas de mayor tamaño.

Figura 8

Estudio de diámetro de poro realizado en ImageJ





Nota: (A) sección transversal de membrana de 13,6 % PA, (B) sección transversal de membrana de 16,3% PA, (C) sección transversal de membrana de 18,2 % PA.

En la tabla 6 se puede observar el diámetro promedio de poro analizadas de las imágenes SEM de las tres membranas que se escogieron.

Tabla 6

Diámetro de poro promedio a partir del análisis de las imágenes SEM

Concentración de PA.6.6 (%masa)	13,6% PA	16,3% PA	18,2% PA
Diámetro de poro	2,2 μm	1,24 μm	0,5 μm

4.10 Análisis de permeancia y rechazo por medio del proceso de nanofiltración

Tras realizar la metodología descrita en el apartado 3.9 y 3.10 se obtuvieron los datos presentados en la tabla 7. Cabe resaltar que el proceso de nanofiltración se desarrolló en tres alternativas ya que es un material nuevo y se quería conocer el comportamiento de las membranas en tres formas diferentes de experimentación., primero se realizó el proceso de nanofiltración utilizando la disolución tinte Rose Bengal, luego con agua únicamente y por último utilizando el soporte de polipropileno y la disolución del tinte Rose Bengal.

Tabla 7

Análisis de permeancia y rechazo al evaluar en el proceso de nanofiltración las tres membranas escogidas.

	Concentración de PA6.6 (%masa)	13,6% PA	16,3% PA	18,2% PA
TINTE ROSE BENGAL	Permeancia $\left[\frac{L}{m^2 * h * bar} \right]$	1,49	0,88	0,65
	Desviación estándar	0,07	1,1	0,75
	Color	incoloro	incoloro	incoloro
	Rechazo	96%	97%	98%
AGUA	Permeancia $\left[\frac{L}{m^2 * h * bar} \right]$	0,74	0,68	0,67
	Desviación estándar	0,23	0,07	0,04
	Color	-	-	-

SOPORTE DE POLIPROPILENO	Permeancia $\left[\frac{\text{L}}{\text{m}^2 * \text{h} * \text{bar}} \right]$	1,6	1,55	1,11
	Desviación estándar	0,19	0,22	0,35
	Color	Incoloro	Incoloro	Incoloro
	Rechazo	95%	96%	97%

En la tabla 7 se puede observar que al aumentar la cantidad de poliamida 6.6 durante la fabricación de membranas para nanofiltración, se reduce el tamaño de los poros, mejorando la selectividad de la membrana para rechazar solutos más pequeños y contaminantes. Sin embargo, esto también puede disminuir la permeancia de la membrana, lo que requiere un equilibrio entre la cantidad de poliamida utilizada y las propiedades deseadas para la aplicación específica de nanofiltración.

El uso de un soporte de polipropileno en las membranas de poliamida 6.6 afecta tanto la permeancia como el rechazo, principalmente al influir en la estabilidad estructural y la porosidad de la membrana. Un soporte de polipropileno adecuado puede mejorar la permeancia al permitir que la capa de poliamida 6.6 sea más delgada y uniforme, lo que optimiza el rechazo de solutos.

5. Conclusiones

Se logró desarrollar un sistema de disolución a base de $\text{CaCl}_2/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, que mostró ser efectivo para la disolución de la poliamida 6.6, presentando una alternativa más segura y ecológica en comparación con disolventes tradicionales como el ácido fórmico y el fenol. Este enfoque no solo minimiza el riesgo asociado al manejo de sustancias peligrosas, sino que también contribuye a la sostenibilidad del proceso.

Se demostró que el tamaño de los poros de las membranas de poliamida 6.6 está directamente relacionado con la cantidad utilizada de este polímero en su fabricación, lo que afecta su rendimiento en nanofiltración. Un mayor contenido de poliamida 6.6 genera poros más pequeños y una estructura más densa, mejorando la capacidad de rechazo de solutos a costa de una menor permeancia. Por otro lado, menos poliamida produce poros más grandes, lo que aumenta la permeancia, pero disminuye la capacidad de rechazo de solutos pequeños.

Este trabajo demuestra que es posible reciclar y revalorizar residuos industriales, como la poliamida 6.6, para la fabricación de membranas poliméricas funcionales, lo que representa una opción sostenible para reducir el impacto ambiental de la industria textil. El uso de membranas para la filtración, especialmente en procesos de nanofiltración, ofrece una solución prometedora para mitigar los efectos negativos de los desechos químicos y fibras sintéticas.

Recomendaciones

Con el objetivo de mejorar las propiedades de las membranas a base de poliamida 6.6 se recomienda realizar un procedimiento llamado polimerización interfacial es una técnica muy utilizada para aplicación en nanofiltración, consiste en la formación de una capa ultrafina que se realiza sobre la membrana mediante la reacción de polimerización in-situ entre dos monómeros reactivos (diamina y acilo de cloruro) en la interfase de dos disolventes inmiscibles. La membrana se impregna primero en una disolución acuosa que contiene la amina. Tras eliminar el exceso de agua, la membrana se pone en contacto con la fase orgánica que contiene el cloruro de acilo, momento en el que produce la rápida reacción entre los dos monómeros y se forma la película delgada selectiva de poliamida. Tan pronto como se forma la capa, esta actúa de barrera al transporte de los monómeros limitando así el espesor de la capa fina a unos 100-300 nm.

Las condiciones de polimerización poseen un gran efecto sobre la eficiencia de la membrana. Por ejemplo, el uso de una amina alifática o aromática o el cloruro de acilo utilizado varían las propiedades de la película formada y, por tanto, también las propiedades permeoselectivas de la membrana (Roh et al., 2002). Por otro lado, el aumento de la concentración y/o el tiempo de reacción dan como resultado una película más gruesa y densa que aumenta la selectividad, pero disminuye el flujo (Ahmad et al., 2005).

Referencias Bibliográficas

- Abdel-Karim, TA Gad-Allah, AS El Kalliny, SIA Ahmed, ER Souaya, MI Badawy, M. Ulbricht
Fabricación de membranas de polietersulfona modificada para el tratamiento de aguas
residuales mediante biorreactor de membranas sumergidas Sep. Purif.
Technol., 175 (2017), págs. 36-46.
- Ahmad, A. L.; Ooi, B. S., Properties–performance of thin film composites membrane: study on
trimesoyl chloride content and polymerization time. *J. Membr. Sci.* 2005, 255 (1), 67-77.
- Asociación SMaRT (2011) Textile recycling checklist for communities [En línea]. Secondary
Materials and Recycled Textiles Association.
http://www.smartasn.org/government/smart_checklist_rev08-03-11.pdf. Consultado el 1
de agosto de 2016.
- B. Rietzler, AP Manian, D. Rhomberg , T. Bechtold , T. Pham , J. (2021). Investigation of the
decomplexation of polyamide/CaCl₂ complex toward a green, nondestructive recovery of
polyamide from textil waste. *Appl Polym Sci*, 138 (40),
e51170. <https://doi.org/10.1002/app.51170>
- Department EP (2015) Monitoring of solid waste in Hong Kong (waste statistics for 2014).
Environmental Protection Department.
<https://www.wastereduction.gov.hk/sites/default/files/msw2014.pdf>.

- Echaide-Gorriz, C.; Sorribas, S.; Tellez, C.; Coronas, J. (2016) MOF nanoparticles of MIL-68(Al), MIL-101(Cr) and ZIF-11 for thin film nanocomposite organic solvent nanofiltration membranes. *RSC Adv*, 6 (93), 90417-90426. *Environ* 10(5):317–330.
- Exchange Textil (2010) Organic Cotton Market Report. Texas. <https://textileexchange.org/knowledge-center/reports/organic-cotton-market-report/>
- Ghaly A, Ananthashankar R, Alhattab M, Ramakrishnan V (2014) Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Tech* 5:1–18.
- Gracey F, Moon D (2012) Valuing our clothes: The evidence base. <http://www.wrap.org.uk/sustainable-textiles/valuing-our-clothes%20>.
- Hamner B (2006) Effects of green purchasing strategies on supplier behaviour. In: Sarkis J (ed) *Greening the supply chain*. Springer, Sawston, pp 25–37.
- Hattori, M.; Saito, M.; Okajima, K.; Kamide, K. (1995) Molecular Characterization of Nylon 6.6 and Its Dissolved State in Mixture of Calcium Chloride and Methanol. *Polym. J.*, 27, 631–644.
- Hilal, N.; Al-Zoubi, H.; Darwish, N. A.; Mohamma, A. W.; Abu Arabi, M. (2004) A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170 (3), 281-308. http://www.iso.org/iso/iso_survey_executive-summary.pdf?v2014. Accessed 29 July 2016.
- Huang N (2012) China—the king of textile industry. *Businessvibes*. <https://www.businessvibes>.
- Hwang L (2008) Water management in China’s apparel and textile factories. *Business for social*

- Jhaveri, J. H.; Murthy, Z. V. P. (2016). A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination*, 379, 137-154.
- Kanelli, M.; Vasilakos, S.; Ladas, S.; Symianakis, E.; Christakopoulos, P.; Topakas, E. (2017) Surface modification of polyamide 6.6 fibers by enzymatic hydrolysis. *Process Biochem. A*, 59, 97–103.
- Kant R (2012) Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat Sci* 4(1):22.
- Koros, W. J.; Ma, Y. H.; Shimidzu, T. (1996). Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations. *Pure Appl. Chem*, 68 (7), 1479.
- Li, C.; Zhen, Q.; Luo, Z.; Lu, S. (2015) Effect of calcium chloride on the surface properties of Kevlar fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 41358.
- Luz C (2007) Waste couture: environmental impact of the clothing industry. *Environ Health Perspect* 115(9): A448.
- M. I. Lidia, M. Magdalena, T. Carlos y C. Joaquín. (2021). Phase inversion method for the preparation of Pebax® 3533 thin film membranes for CO₂/N₂ separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, vol. 9, n° 4. ISSN 2213-3437. Disponible en: 10.1016/j.jece.2021.105624.
- Marchetti, P.; Jimenez Solomon, M. F.; Szekely, G.; Livingston, A. G. (2014). Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chem. Rev.*, 114 (21), 10735-10806.
- Meyer A (2001) What's in it for the customers? Successfully marketing green clothes. *Business Strategy and the Environment*, 10(5), 317–330. <https://doi.org/10.1002/bse.302>

- Pensupa, N., Leu, S.-Y., Hu, Y., Du, C., Liu, H., Jing, H., Wang, H., & Carol Sze Ki Lin. (2018). Recent Trends in Sustainable Textile Waste Recycling Methods: Current Situation and Future Prospects. In *Chemistry and Chemical Technologies in Waste Valorization* (pp. 189–228). Springer International Publishing AG. https://doi.org/10.1007/978-3-319-90653-9_7 pp 1–6.
- Poletto, P., Duarte, J., Lunkes, M. S., Santos, V. dos, Zeni, M., Meireles, C. S., R. Filho, G., & Bottino, A. (2012). Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida 66 preparadas com diferentes solventes. *Polímeros*, 22(3), 273–277. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000041>
- Rezakazemi, M.; Dashti, A.; Riasat Harami, H.; Hajilari, N. (2018). Inamuddin, Fouling-resistant membranes for water reuse. *Environ. Chem. Lett.*
- Rietzler, B.; Bechtold, T.; Pham, T. (2018). Modificación superficial controlada de fibras de poliamida 6.6 utilizando soluciones de CaCl₂/H₂O/EtOH. *Polímeros*, 10, 207. <https://doi.org/10.3390/polym10020207>.
- Roberts, M.; Jenekhe, S. (1990). Lewis Acid Complexation of polymers: Gallium chloride complex of nylon 6. *Chem. Mater.*, 2, 224–226.
- Roh, I. (2002) Influence of rupture strength of interfacially polymerized thin-film structure on the performance of polyamide composite membranes. *J. Membr. Sci*, 198 (1), 63-74.
- Schäfer, J.; Hofmann, T.; Holtmannspötter, J.; Frauenhofer, M.; von Czarnecki, J.; Gudladt, H.J. (2015). Atmospheric-pressure plasma treatment of polyamide 6 composites for bonding with polyurethane. *J. Adhes. Sci. Technol*, 29, 1807–1819.
- Sholl, D. S.; Lively, R. P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 532 (7600), 435-7.

- Shon, H. K.; Phuntsho, S.; Chaudhary, D. S.; Vigneswaran, S.; Cho, J. (2013). Nanofiltration for water and wastewater treatment – a mini review. *Drink. Water Eng. Sci*, 6 (1), 47-53.
- Silva, B. F. d.; Jelic, A.; López-Serna, R.; Mozeto, A. A.; Petrovic, M.; Barceló, D. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere*, 85 (8), 1331-1339.
- Statista (2016) Worldwide production volume of chemical and fibers from 1975 to 2014 El portal de estadísticas. <http://www.statista.com/statistics/263154/worldwide-production-volume-of-textile->
- Strathmann, H. (2011). *Introduction to Membrane Science and Technology*. <https://www.wiley.com/en-us/Introduction+to+Membrane+Science+and+Technology-p-9783527324514>
- Sun, B. (1994). Study on the mechanism of nylon 6.6 dissolving process using CaCl₂/MeOH as the solvent. *Chin. J. Polym. Sci*, 12, 57–65.
- Textile_Exchange. (2012). FastFacts: textile and product waste. <http://textileexchange.org/>.
<http://www.purewaste.org/media/pdf/textile-productwaste-fast-facts.pdf>
- Vasanthan, N.; Kotek, R.; Jung, W.W.; Shin, D.; Tonelli, A.E.; Salem, D.R. (2004). Lewis acid–base complexation of polyamide 6.6 to control hydrogen bonding, extensibility and crystallinity. *Polymer*, 45, 4077–4085.
- Wang, J.; Dlamini, D. S.; Mishra, A. K.; Pendergast, M. T. M.; Wong, M. C. Y.; Mamba, B. B.; Freger, V.; Verliefdde, A. R. D.; Hoek, E. M. V. (2014) A critical review of transport through osmotic membranes. *J. Membr. Sci*, 454, 516-537.

- X. Li, XF Fang, RZ Pang, JS Li, XY Sun, JY Shen, WQ Han, LJ Wang. (2014). Autoensamblaje de nanopartículas de TiO₂ alrededor de los poros de la membrana de ultrafiltración PES para mitigar la suciedad orgánica J. Membr. Sci., 467, págs. 226-235
- Yu, H.Y.; Kang, Y.; Liu, Y.; Mi, B. (2014). Grafting polyzwitterions onto polyamide by click chemistry and nucleophilic substitution on nitrogen: A novel approach to enhance membrane fouling resistance. J. Memb. Sci., 449, 50–57.
- Zhao, Q.; Gu, X.; Zhang, S.; Dong, M.; Jiang, P.; Hu, Z. (2014). Surface modification of polyamide 6.6 fabric by microwave induced grafting with 2-hydroxyethyl methacrylate. Surf. Coat. Tech., 240, 197–203.