

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA
DE POLIPROPILENO POR EL MÉTODO TIPS USANDO ACEITE DE PALMA
COMO SOLVENTE**

**PROYECTO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE MAGÍSTER
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

CHRISTIAN DAVID GARCÍA JIMÉNEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

2015

**ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA
DE POLIPROPILENO POR EL MÉTODO TIPS USANDO ACEITE DE PALMA
COMO SOLVENTE**

**Proyecto de Investigación en convenio Universidad Industrial de Santander –
COLCIENCIAS – PROMITEC SANTANDER S.A.S.**

Presentado por:

CHRISTIAN DAVID GARCÍA JIMÉNEZ

Director:

Ph. D. CARLOS JESÚS MUVDI NOVA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	14
3. HIPÓTESIS	22
4. OBJETIVOS	23
4.1 OBJETIVO GENERAL	23
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
5. METODOLOGÍA	24
5.1 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES	24
5.2 IMPLEMENTACIÓN DEL PILOTO PARA LA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA	25
5.3 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA MEMBRANA	27
5.3.1 Elaboración del diagrama de fases	27
5.3.2 Piloto de elaboración de membranas de fibra hueca	28
5.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	29
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
6.1 ANÁLISIS DEL DIAGRAMA DE FASES POLIPROPILENO – ACEITE DE PALMA	30
6.2 IMPLEMENTACIÓN DEL PILOTO PARA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA	36
6.3 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS ELABORADAS	41
CONCLUSIONES	55
RECOMENDACIONES	57
IMPACTOS GENERADOS	58
BIBLIOGRAFÍA	59

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de los diferentes módulos de membranas.	14
Tabla 2. Características de los principales materiales usados para elaboración de membranas.	16
Tabla 3. Efecto de las principales variables del proceso TIPS sobre las características de la membrana.	18
Tabla 4. Información de entrada requerida para la etapa de implementación del piloto de elaboración de membranas de fibra hueca.	25
Tabla 5. Valores máximos y mínimos de las variables estudiadas para la implementación del piloto de elaboración de membranas.	37
Tabla 6. Condiciones de operación evaluadas durante la elaboración de membranas.	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de fases de una mezcla polimérica.	19
Figura 2. Distribución de diámetro de poro (Equipo de punto de burbuja) de membranas de polipropileno usando: a) un solvente convencional (DIDP), b) aceite de soya.	20
Figura 3. Diagrama metodológico del proyecto de investigación.	24
Figura 4. Diagrama del piloto para la elaboración de membranas de fibra hueca utilizando la técnica de separación de fases inducida térmicamente (TIPS).	29
Figura 5. Mezcla de 30% p/p de Polipropileno en su punto de nube (143 °C).	30
Figura 6. Diagrama de DSC para la mezcla de 30% p/p de Polipropileno.	31
Figura 7. Diagrama de fases de la mezcla Polipropileno – Aceite de Palma.	32
Figura 8. Diagrama de fases obtenido en este proyecto (Polipropileno – Aceite de palma) y de otros estudios (Polipropileno – Aceite de soya).	35
Figura 9. Apariencia física de una fibra uniforme y de fibras con algunos de los defectos que se presentaron durante la etapa de implementación del piloto: a) Fibra uniforme, b) Hinchamiento de la fibra, c) Falta de homogeneidad, d) Ruptura de la fibra.	40
Figura 10. Estructura obtenida para diferentes membranas elaboradas a 30% p/p de polipropileno con aumento de 1.000x: a) Prueba No. 1 a 215 °C, 1,3 rpm/rpm y 0,2 g/min; b) Prueba No. 5 a 255 °C, 1,3 rpm/rpm y 0,2 g/min; c) Prueba No. 6 a 255 °C, 1,3 rpm/rpm y 0,4 g/min; d) Prueba No. 7 255 °C, 2 rpm/rpm y 0,2 g/min.	42
Figura 11. Estructuras de membranas obtenidas por otros autores: a) Membranas de fibra hueca de polipropileno al 30% p/p con aceite de soya como solvente, 3000x; b) Membranas de fibra hueca de polipropileno al 40 % p/p con dioctil ftalato como solvente, 3000x; c) Membranas planas de polietileno al 30 % p/p con aceite de palma como solvente, 10000x.	43

Figura 12. Estructura obtenidas para diferentes membranas elaboradas a 50%p/p de polipropileno con aumento de 1000x: a) Prueba No. 9 a 215°C, 1,3 rpm/rpm y 0,2 g/min; b) Prueba No. 11 a 215 °C, 2 rpm/rpm y 0,2 g/min; c) Prueba No. 14 a 255 °C, 1,3 rpm y 0,4 g/min; d) Prueba No. 15 a 255 °C, 2 rpm/rpm y 0,2 g/min.	46
Figura 13. Diámetro de las membranas obtenidas: a) Flujo de aceite = 0,2 g/min, b) Flujo de aceite = 0,4 g/min.	48
Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado para el diámetro de la membrana.	48
Figura 15. Espesor de las membranas obtenidas: a) Flujo de aceite = 0,2 g/min, b) Flujo de aceite = 0,4 g/min.	51
Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado para el espesor de la membrana.	51

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Análisis fisicoquímico del aceite de palma usado en este trabajo.	64
Anexo B. Piloto de elaboración de membranas implementado en el presente estudio: a) Caja de corriente principal, extrusora (tolva de alimentación, zonas y sistemas de control), baño de enfriamiento, manguera de alimentación de aceite al spinneret y caja de control para la resistencia del spinneret; b) Spinneret, resistencia para spinneret, entrada de aceite al spinneret, fibra elaborada; c) Sistema de recolección; d) Sistema de alimentación de aceite para el spinneret.	65
Anexo C. Protocolo de elaboración de membranas de fibra hueca de polipropileno por el método TIPS usando aceite de palma como solvente.	66

RESUMEN

TÍTULO: ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA DE POLIPROPILENO POR EL MÉTODO TIPS USANDO ACEITE DE PALMA COMO SOLVENTE*.

AUTOR: CHRISTIAN DAVID GARCÍA JIMÉNEZ**

PALABRAS CLAVE: Método TIPS, membranas de fibra hueca, polipropileno, aceite de palma, diagrama de fases.

DESCRIPCIÓN:

Las técnicas con membranas se han vuelto en una tecnología promisoría para aplicarse en procesos de separación y de concentración. Los principales productores de membranas se encuentran en Europa y Estados Unidos, de modo que su importación a países como Colombia implica costos adicionales y dependencia tecnológica. Es por esto, que este proyecto plantea el inicio de una línea orientada a la elaboración de membranas hidrófobas en Colombia utilizando materia prima nacional.

Se estudió el uso de aceite de palma como solvente novedoso para la elaboración de membranas de fibra hueca de polipropileno por el método TIPS. Se construyó el diagrama de fases de la mezcla Polipropileno – Aceite de palma y adicionalmente, se estudió el efecto de la concentración de polímero (30 y 50% (p/p)), la temperatura de extrusión (215 y 255° C), la relación velocidad recogida / velocidad extrusión (1,3 y 2) y el flujo de aceite en el interior de la fibra (0,2 y 0,4 g/min) sobre el diámetro de poro, porosidad, diámetro y espesor de la membrana. Las membranas elaboradas mostraron una distribución amplia de diámetros de poro (1 a 10 μm) y estructuras porosas no muy bien definidas lo cual impidió analizar la influencia de las variables sobre estas dos características. Para el diámetro de la membrana, las variables influyentes fueron (en orden descendente): relación de velocidades, temperatura de extrusión, flujo de aceite y concentración de polímero; mientras que para el espesor fueron: relación de velocidades, concentración y flujo de aceite.

Se elaboraron membranas con diámetros entre 546,7 y 1130,7 μm y espesores entre 153,3 y 324,7 μm . Además, se realizó el protocolo de elaboración de membranas con el fin de obtener membranas con un diámetro y espesor cercano a lo reportado en la literatura.

* Trabajo de grado de Maestría

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Carlos Jesús Muvdi Nova.

ABSTRACT

TITLE: FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE HOLLOW FIBER MEMBRANES VIA TIPS PROCESS USING PALM OIL AS DILUENT*.

AUTHOR: CHRISTIAN DAVID GARCÍA JIMÉNEZ**

KEYWORDS: TIPS process, hollow fiber membranes, polypropylene, palm oil, phase diagram.

DESCRIPTION:

Membrane techniques have become a promising technology to apply in separation and concentration processes. The main membrane manufacturers are located in Europe and U.S.A., it means that importing this technology to Colombia carries extra costs and technological dependency. Therefore, this paper propose the beginning of a branch focuses in membrane fabrication by using Colombian materials.

The use of palm oil as a brand new diluent to fabricate polypropylene hollow fiber membranes via TIPS was studied. The phase diagram Polypropylene – Palm oil was determined, besides, the effect of parameters such polymer concentration (30, 50 %w/w), spinning temperature (215, 255° C), melt-draw ratio (1,3, 2) and palm oil flow inside the membrane (0,2, 0,4 g/min).on pore size, porosity and membrane diameter and thickness. The membranes showed a large pore distribution (1 to 10 μm) and a not very well defined porous structure making difficult to analyze the effect of the variables on these characteristics. On the other hand, for membrane diameter, the significant variables were (in descending order): melt-draw ratio, spinning temperature, palm oil flow and polymer concentration whereas for the diameter, they were: melt-draw ratio, polymer concentration and palm oil flow.

Membranes with diameters between 546,7 and 1130,7 and thickness between 153,3 y 324,7 μm were prepared. In addition, a membrane elaboration protocol was developed in order to get membranes with diameters and thicknesses close to those reported in other papers.

* Master Degree work

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Director: Ph.D. Carlos Jesús Muvdi Nova.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante las últimas décadas la tecnología de membranas se ha convertido en una de las más usadas a nivel mundial. Esto se debe a que su implementación en los procesos de separación permite obtener dos grandes beneficios: el aprovechamiento de energía y recursos y la minimización de residuos (Gozálvez, 1988). Sin embargo, en Colombia la tecnología de membranas no es muy usada debido al desconocimiento de esta tecnología y a los altos costos relacionados con dependencia tecnológica; causada por la ausencia de fabricantes de membranas y profesionales del área en el país.

Teniendo en cuenta lo anterior, este proyecto plantea la elaboración de membranas de polipropileno. Éste es un polímero que se produce a nivel nacional y es uno de los materiales más usados para la producción de membranas orgánicas. Sin embargo, la mayor parte de estas membranas se elaboran usando solventes que no se producen en Colombia. Por esta razón, este proyecto plantea el uso de aceite de palma como solvente. Esto debido a que es un insumo del que se tiene alta disponibilidad en el mercado colombiano, es menos contaminante y tiene un bajo costo comparado con los solventes comúnmente usados. Aunque no existen estudios realizados con el aceite de palma en este tipo de procesos, la literatura muestra que se han logrado elaborar membranas usando como solvente aceite de soya.

Para ello, este proyecto contempló el montaje, implementación y puesta en marcha del primer piloto en Colombia para el estudio del proceso de elaboración de membranas de fibra hueca usando materias primas colombianas, y de esta manera generar experiencia y conocimiento, que finalmente permitan disminuir la dependencia tecnológica y de materias primas respecto a otros países.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Las membranas funcionan como una barrera entre dos medios, que permite de forma selectiva el paso de uno o varios componentes (Zapata, 2006). Su efectividad de separación depende, entre otros, del tipo de configuración que tengan dichas membranas.

Existen principalmente 4 tipos de membranas de acuerdo a su configuración: planas, en espiral, tubulares y de fibra hueca (Corado, 2010). Cada una de estas configuraciones posee diferentes características, como lo muestra la Tabla 1.

Tabla 1. Comparación de los diferentes tipos de módulos de membranas.

Configuración Parámetro	Plana	Espiral	Tubular	Fibra Hueca
Costo / Superficie	Alto	Bajo	Alto	Bajo
Costo cambio de membrana	Bajo	Medio	Alto	Medio
Permeabilidad	Bajo	Bajo	Bueno	Bueno
Superficie de contacto m ² /m ³	Media	Media	Baja	Excelente
Volumen	Medio	Medio	Alto	Bajo
Consumo energético	Medio	Medio	Alto	Bajo
Ensuciamiento	Bajo /Medio	Medio	Bajo	Medio / Alto
Limpieza <i>in situ</i>	Buena/Deficiente	Buena/Deficiente	Excelente	Bueno

Fuente: Cuartas, 1999.

Según la tabla anterior, las mejores propiedades las brinda la membrana de fibra hueca; ya que no solamente tiene la mayor superficie de contacto (hasta 15000 m²/m³ aprox. para microfiltración), lo cual aumenta el rendimiento del proceso (flux permeado > 50 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ para microfiltración), sino que también tiene un bajo costo de fabricación comparado con las demás configuraciones (Corado, 2010; Sotto, 2008; Zapata, 2006). Por estas razones este proyecto plantea la fabricación de membranas de fibra hueca.

Otros parámetros a considerar cuando se trabaja con membranas son:

- *Diámetro de poro*: el cual determina el máximo tamaño de partícula que pasará a través de la membrana (Matsuyama *et al.*, 2000; Matsuyama *et al.*, 2003; Matsuyama *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2008; Franco *et al.*, 2008; Sotto, 2008).
- *Porosidad*: que representa el porcentaje de vacíos existentes en la membrana por unidad de volumen (Matsuyama *et al.*, 1995; Yang *et al.*, 2006).
- *Permeabilidad*: definida como la capacidad de permitir el paso de un fluido. Para líquidos, se determina utilizando agua como fluido de referencia a una temperatura determinada (Yang *et al.*, 2001; Stropnik *et al.*, 2002; Matsuyama *et al.*, 2003; Chou & Yang, 2005; Yang *et al.*, 2006).

Estas características dependen principalmente del material de la membrana y del proceso que se use para fabricarla. Esta propuesta se enfocará únicamente en los materiales y procedimientos utilizados para la elaboración de membranas de fibra hueca.

Las membranas de fibra hueca son fabricadas principalmente de materiales poliméricos; los cuales pueden ir desde los más sencillos como el polietileno (Matsuyama *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2011) y polipropileno (Kim *et al.*, 1995; Matsuyama *et al.*, 1999; Matsuyama *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2006; Luo *et al.*, 2009), hasta compuestos mucho más complejos como la polietersulfona (Loh *et al.*, 2011) y polieteramida (Qtaishat *et al.*, 2009). Aunque las membranas fabricadas con polímeros complejos tienen algunas ventajas en cuanto a las propiedades y rendimiento de la membrana, éstas tienen un costo de elaboración muy elevado.

Los materiales más utilizados en la elaboración de membranas de fibra hueca se encuentran resumidos en la Tabla 2. De esta tabla se observa que las membranas elaboradas con polietileno y polipropileno tienen características interesantes que los diferencian de los demás, como bajo costo, buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad térmica y resistencia química. En especial, la producción nacional de polipropileno es mucho mayor que la de polietileno y se tiene proyectado un aumento en los próximos años¹. Con el fin de asegurar una independencia con respecto a la materia prima, este proyecto plantea el uso de polipropileno como materia prima.

Tabla 2. Características de los principales materiales usados para elaboración de membranas.

Propiedades	Polietileno	Polipropileno	Polisulfona	Policarbonato
Costo	Bajo	Bajo	Alto	Alto
Resistencia química	Buena	Alta	Buena	Buena
Resistencia a la fractura e impacto	Alta	Buena	Alta	Muy Alta
Estabilidad térmica	Buena	Buena	Alta	Muy Alta

Fuente: ²

La mayor parte de las membranas se elaboran por medio de métodos fundamentados en la separación de una mezcla polimérica en dos fases: una con una alta concentración de polímero y otra con una baja concentración de polímero. La fase altamente concentrada se solidifica luego de la separación de fases y forma la membrana (Van de Witte *et al.*, 1996). Las características finales de ésta dependerán significativamente del tipo de proceso utilizado para llevar a cabo la separación de fases. Existen principalmente 4 métodos: Moldeo por aire (“*Air-Casting*”), Precipitación por fase de vapor, Precipitación por inmersión y Separación de Fases Inducida Térmicamente (TIPS por sus siglas en inglés) (Van de Witte *et*

¹<http://www.portafolio.co/archivo/documento/MAM-3462189>

²http://www.machinist-materials.com/comparison_table_for_plastics.htm

al., 1996). Para este estudio se planteó utilizar el método TIPS ya que permite un mayor control de la separación de fases durante el proceso; lo cual ayuda a obtener rápidamente las características deseadas de la membrana (Van de Witte *et al.*, 1996; Matsuyama *et al.*, 2000; Luo *et al.*, 2006; Luo *et al.*, 2008).

El método TIPS busca la elaboración de membranas partiendo de una mezcla homogénea obtenida por disolución de un polímero en un solvente a alta temperatura (suficiente para que el polímero esté completamente fundido). Luego, mediante la disminución de la temperatura, ocurre la separación de fases formando así una membrana porosa después de que el solvente es removido de la matriz polimérica (Luo *et al.*, 2009). Este principio se aplica para cualquier geometría membranaria y para el caso de la configuración en fibra hueca, el proceso de elaboración consta de las siguientes etapas:

- Formación y calentamiento de la mezcla polimérica con el fin de fundir el polímero y hacerlo soluble.
- Extrusión de la mezcla a través de un *spinneret* (boquilla) que le da la forma a la membrana (fibra hueca).
- Inmersión de la solución extruida en un baño de enfriamiento (agua), con el fin de generar la separación de fases y formación de la membrana.
- Conexión de la membrana del baño a un hilador de rodillos con el fin de manipular la velocidad con la que pasa la membrana a través del baño. También se usa para facilitar la recolección de la membrana.
- Remoción del solvente por extracción con un segundo solvente que no deteriore la superficie de la membrana. Los espacios dejados por el solvente removido (en este estudio el aceite de palma) forman las cavidades porosas de la fibra hueca.

Durante este proceso existen variables importantes que inciden sobre las características finales de la membrana. En la Tabla 3 se resumen algunas de estas variables y los efectos encontrados sobre las principales características de las membranas elaboradas, reportadas por otros estudios (Kim *et al.*, 1995; Matsuyama *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2010). En esta tabla, '(+)' representa un aumento de la variable o característica mientras que '(-)' representa una disminución.

Tabla 3. Efecto de las principales variables del proceso TIPS sobre las características finales de la membrana.

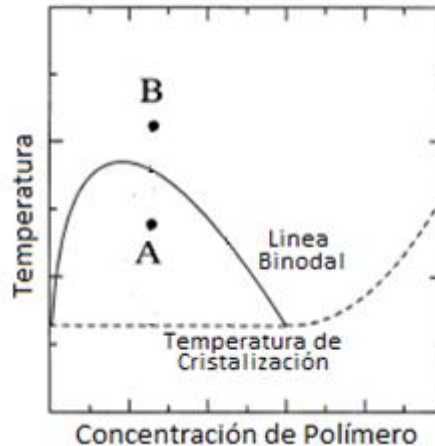
Variable de Proceso (+)	Polímero	Solvente	Característica modificada en la membrana	Referencias
Concentración de polímero	Polipropileno	Di-n-butil ftalato & dioctil ftalato	Permeabilidad (-)	Yang <i>et al.</i> , 2006
			Tamaño de poro (-)	
		Aceite de soya	Porosidad (-)	Yang <i>et al.</i> , 2010
Temperatura de extrusión	Polipropileno	Aceite de soya	Porosidad (-)	Kim <i>et al.</i> , 1995
			Tamaño de poro (+)	
Relación RPM hilador/RPM extrusión	Polietileno	Parafina líquida	Tamaño de poro (-)	Matsuyama <i>et al.</i> , 2003
			Permeabilidad (-)	
			Diámetro de poro (-)	

Antes de llevar a cabo este proceso es necesario conocer el diagrama de fases de la mezcla polimérica. Este diagrama es importante ya que permite determinar, en función de la concentración de polímero y la temperatura de la mezcla, la zona en la cual es estable la solución polimérica; es decir, donde solo existe una fase. Adicionalmente, este diagrama permite ubicar la región metaestable de la mezcla, es decir, donde se da la separación de fases y posterior formación de la membrana (Matsuyama *et al.*, 2000).

En la Figura 1 se muestra la forma general de un diagrama de fases para una mezcla binaria polimérica. La zona estable corresponde a todos los puntos ubicados por

encima de la línea binodal (como el punto B) mientras que la zona metaestable se encuentra ubicada entre las líneas binodal y de cristalización (como el punto A).

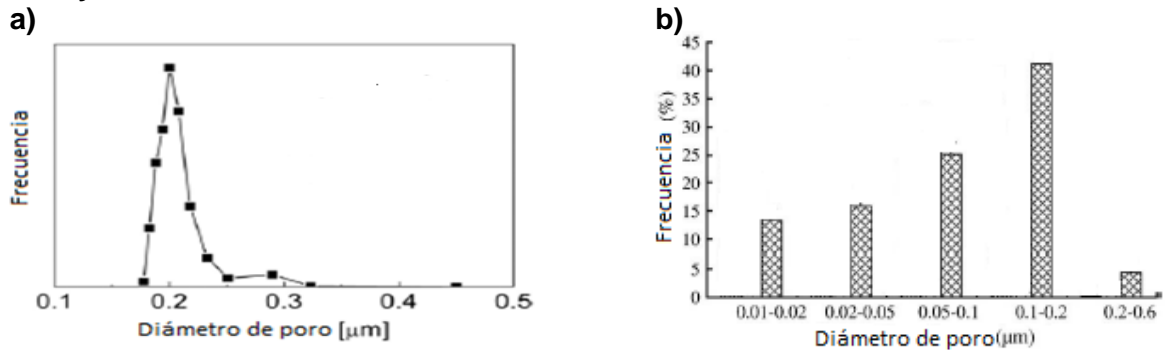
Figura 1. Diagrama de fases de una mezcla polimérica.



Fuente: Matsuyama *et al.*, 2000.

Sobre el tema se han realizado varios estudios usando diferentes solventes. Todos ellos concluyen que el tipo de solvente (naturaleza y peso molecular) influye significativamente en el diagrama de fases y por ende en la formación de la membrana (Chou & Yang, 2005; Roh *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2008; Matsuyama *et al.*, 2003); la Tabla 3 (Pág. 12) resume algunos de éstos. Sin embargo, los solventes reportados en la mayor parte de los trabajos de investigación son de alto costo, baja demanda nacional y altamente contaminantes. Algunos de estos solventes 'convencionales' son: ftalato de diamilo (Lin *et al.*, 2009), ftalato de dibutilo (Luo *et al.*, 2008), ftalato de dioctilo (Yang *et al.*, 2006) y dibencil sorbitol (Luo *et al.*, 2006), entre otros. Por esta razón se han realizado algunos estudios que buscan reemplazar dichos solventes por sustancias naturales, menos contaminantes, específicamente el aceite de soya. Uno de estos estudios fue el de Tang *et al.* (2010), en el cual se utilizó polipropileno como material de la membrana y aceite de soya como solvente. En la Figura 2 se muestra una comparación del diámetro de poro de las membranas obtenidas, tanto con un solvente 'convencional' como con aceite de soya.

Figura 2. Distribución de diámetro de poro (Equipo de punto de burbuja) de membranas de polipropileno usando: a) un solvente convencional (DIDP), b) aceite de soya.



Fuente: **a)** Yang *et al.*, 2006 ; **b)** Tang *et al.*, 2010

En esta figura se puede observar que la distribución de tamaño de poro es más uniforme en la membrana elaborada usando un solvente ‘convencional’. Sin embargo, el diámetro de poro promedio es muy similar en los dos estudios; siendo de 0,2 μm para las membranas elaboradas con solvente ‘convencional’ y de 0,1 μm para las membranas elaboradas usando aceite de soya. A partir de este trabajo, se evidencia la posibilidad de elaborar membranas usando un aceite vegetal con características similares a las elaboradas con un solvente convencional.

Sin embargo, para el caso de Colombia, existe un aceite del que se tiene mucha mayor disponibilidad en el mercado y que tiene un menor costo comparado con los demás aceites, el aceite de palma. El estudio de Tang *et al.* (2010), concluye que para los solventes naturales, el parámetro que afecta de mayor manera el diagrama de fase, y por ende el proceso de elaboración de membranas, es el peso molecular promedio. En este aspecto el aceite de palma tiene un peso molecular promedio de ácidos grasos de 285,9 g/mol (CORPODIB, 2006) cercano al del aceite de soya, 290 g/mol (Tang *et al.*, 2010) lo cual lo permitió considerar su uso para este proceso. Además, el aceite de palma tiene un punto de humo (275 °C) superior a la del aceite de soya (240 °C) lo cual indica una mayor estabilidad térmica, pudiendo ser considerado en procesos de alta temperatura como el del presente estudio (Ortiz López, 2014). Como no existen trabajos reportados utilizando aceite de palma en la

elaboración de membranas porosas de fibra hueca, es de gran importancia realizar estudios experimentales que permitan la confirmación del anterior análisis.

3. HIPÓTESIS

Es posible elaborar membranas de fibra hueca de polipropileno mediante el método de separación de fases inducida térmicamente (TIPS) usando aceite de palma como solvente.

Aunque no hay a la fecha estudios sobre elaboración de membranas usando aceite de palma como solvente, existen reportes en donde se ha utilizado aceite de soya. Estos trabajos permiten considerar la posibilidad de usar el aceite de palma como solvente, ya que tiene un peso molecular promedio de ácidos grasos similar al del aceite de soya; según la literatura esta característica se debe tener en cuenta al momento de seleccionar el solvente.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la elaboración de membranas de fibra hueca de polipropileno por el método TIPS, utilizando aceite de palma como solvente.

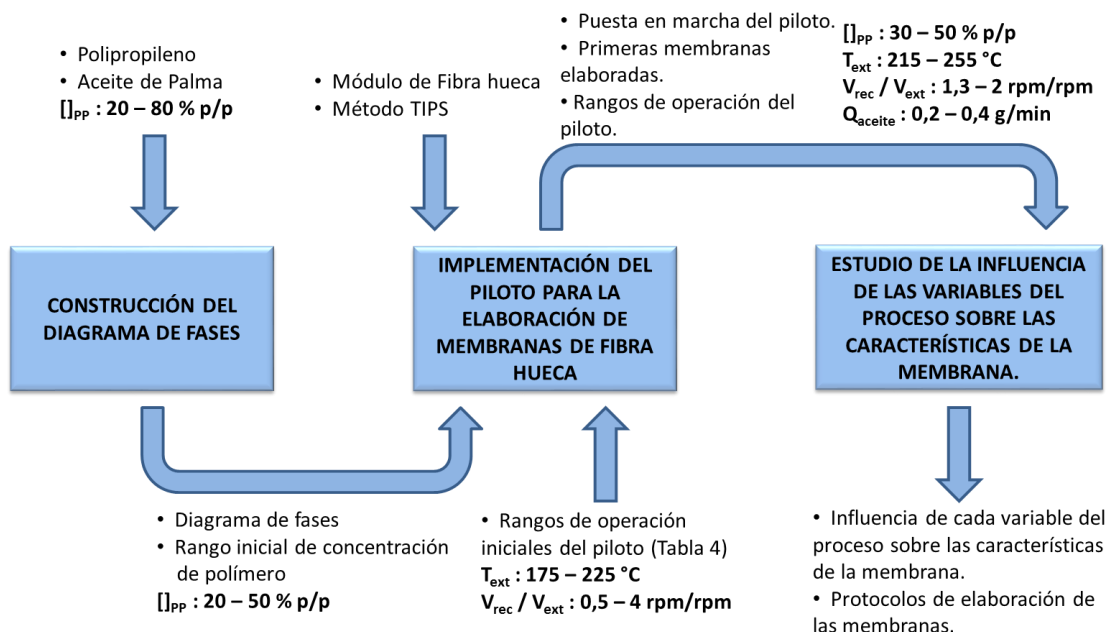
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar un piloto de laboratorio para la elaboración por el método TIPS de membranas poliméricas de fibra hueca, que use aceite de palma como solvente.
- Determinar la influencia de las variables del proceso sobre las características de las membranas elaboradas.
- Establecer los protocolos para la elaboración de membranas de fibra hueca de polipropileno usando aceite de palma como solvente.

5. METODOLOGÍA

La Figura 3 resume la metodología usada para este trabajo la cual consistió en tres etapas principales.

Figura 3. Diagrama metodológico del proyecto de investigación.



5.1. CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES

Durante esta etapa se realizó el diagrama de fases de la mezcla polipropileno – aceite de palma. El método utilizado aparece especificado en la sección de Métodos experimentales y de análisis. Para esto, se utilizaron concentraciones desde 20 hasta 80 % p/p de polipropileno y las pruebas se realizaron por triplicado para el punto de nube y por duplicado para el punto de cristalización. Adicionalmente, y teniendo en cuenta que el aceite de palma es un solvente que no está reportado en la literatura para este tipo de aplicaciones, se realizó su caracterización y los resultados aparecen en el Anexo A.

A partir de este diagrama de fases, se obtuvo el rango (teórico) de concentración del polímero. Este rango lo definen los valores de concentración inicial y final de la línea binodal.

5.2. IMPLEMENTACIÓN DEL PILOTO PARA LA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA

En esta etapa se realizó el montaje y puesta en marcha del piloto de elaboración de membranas de fibra hueca para determinar sus condiciones de operación. El funcionamiento general de este piloto se muestra en la sección de Métodos experimentales y de análisis.

Para esto, fue necesario contar con los rangos de operación iniciales para cada una de las variables importantes del proceso. Para la concentración, este rango se determinó en la etapa anterior mientras que para la temperatura de extrusión y la relación de velocidades (RPM hilador / RPM extrusión), los rangos se fijaron a partir de otros estudios. Estos valores aparecen resumidos en la Tabla 4; algunos de ellos fueron presentados anteriormente en la revisión bibliográfica de este trabajo. Es importante resaltar que el flujo de aceite (inyectado en el spinneret para formar el hueco en la fibra) no ha sido reportado en la literatura como variable de proceso pero se incluyó en el presente trabajo teniendo en cuenta las pruebas realizadas durante el inicio de la etapa de implementación.

Tabla 4. Información de entrada requerida para la etapa de implementación del piloto de elaboración de membranas de fibra hueca.

Tipo de Información o Variable	Resultado o Rango Seleccionado	Referencias
Módulo de Membranas	Fibra Hueca	Cuartas, 1999
		Zapata, 2006
		Sotto, 2008
		Corado, 2010

Continúa en la siguiente página

Continuación Tabla 4.

Tipo de Información o Variable	Resultado o Rango Seleccionado	Referencias
Polímero	Polietileno y Polipropileno	Matsuyama <i>et al.</i> , 2003
		Yang <i>et al.</i> , 2006
		Luo <i>et al.</i> , 2009
		Liu <i>et al.</i> , 2011
Método de elaboración	TIPS	Van de Witte <i>et al.</i> , 1996
		Matsuyama <i>et al.</i> , 2000
		Luo <i>et al.</i> , 2006
		Luo <i>et al.</i> , 2008
Solvente	Aceite de Palma	A la fecha, no existen con este solvente
Concentración de polímero (% p/p)	20 – 50 *	A la fecha, no existen con este solvente
Temperatura de extrusión (K)	450 - 500	Matsuyama <i>et al.</i> , 2002
		Luo <i>et al.</i> , 2008
		Lin <i>et al.</i> , 2009
RPM hilador / RPM extrusión (Adim.)	0,15 - 1	Matsuyama <i>et al.</i> , 2003
		Yang <i>et al.</i> , 2006
		Kim <i>et al.</i> , 2008
Flujo de aceite en el interior de la fibra (g/min)	-----	A la fecha no se reportan estudios de esta variable

* Obtenido en la primera etapa de este trabajo

A partir de estos valores se pudieron obtener, durante la etapa de implementación, los rangos de operación de este piloto para cada una de las variables importantes del proceso que aseguraron la obtención de una fibra uniforme como producto.

5.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA MEMBRANA

En esta etapa se analizó la influencia de cada una de las variables de operación (determinadas en la etapa anterior) sobre las características finales de la membrana.

Para esto, se realizó un diseño de experimentos factorial 2^k (Montgomery, 1991); siendo k el número de variables influyentes en las características finales de la membrana. Estas variables fueron: concentración de polímero, temperatura de extrusión, relación de velocidades (velocidad en RPM del hilador / velocidad en RPM de extrusión) y flujo de aceite (en el interior de la fibra).

Cada muestra obtenida se analizó para determinar el espesor y diámetro de la membrana (fibra) y diámetro de poro (promedio). Estas características se usaron para el análisis de influencia (Pareto) de las variables de entrada estudiadas. El software usado para los análisis fue Statgraphics Centurion Versión 16.2.04.

Adicionalmente, la información obtenida en esta etapa del estudio sirvió para definir los protocolos detallados de elaboración de membranas.

5.4 MÉTODOS EXPERIMENTALES Y DE ANÁLISIS

En esta sección se encuentran todos los equipos y métodos que se requirieron para este proyecto.

5.4.1 Elaboración del diagrama de fases

El diagrama de fases está constituido por la línea binodal y la línea de cristalización. Para la elaboración de la línea binodal y de acuerdo a la literatura, se prepararon 7 muestras de la mezcla polimérica (polímero/solvente), cada una a diferente

concentración de polímero (desde 20 hasta 80 % p/p). Cada una de estas muestras se llevó a temperaturas próximas a los 200 °C, para luego iniciar el enfriamiento hasta que se observara turbidez en la mezcla (punto de nube). En ese momento se detectó que había comenzado la separación de fases por lo cual este valor de temperatura y de concentración corresponde a un punto de la línea binodal (Matsuyama *et al.*, 1995; Matsuyama *et al.*, 1999; Matsuyama *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2009). Al unir todos estos puntos obtenidos se determinó la línea binodal para ese diagrama de fase. Cada punto de nube se determinó por triplicado.

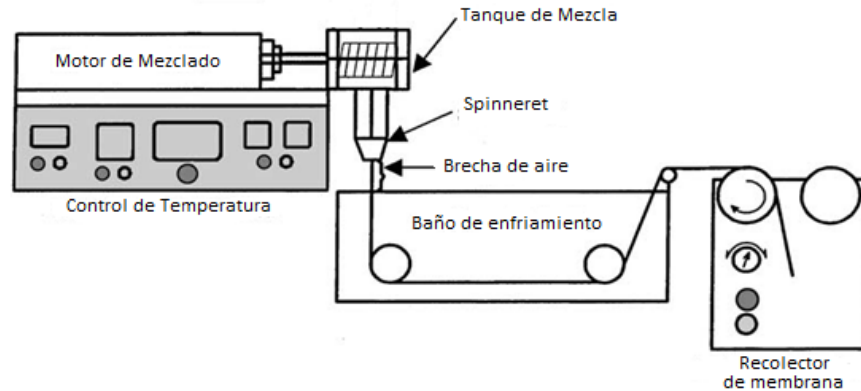
Para obtener la línea de cristalización, se preparó la misma cantidad de muestras a las mismas concentraciones usadas para obtener la línea binodal. Cada una de estas muestras se analizó mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) con la cual se pudo obtener, para cada muestra, la temperatura en la cual se da la liberación de calor causada por la cristalización del polímero en la mezcla (Kim *et al.*, 1995; Van de Witte *et al.*, 1996; Matsuyama *et al.*, 2003). De esta manera se obtuvieron los puntos en el diagrama que pertenecen a la línea de cristalización. Cada punto de esta línea se determinó por duplicado.

5.4.2 Piloto para la elaboración de membranas de fibra hueca

La Figura 4 representa el diagrama de un piloto de elaboración de membranas de fibra hueca. Este piloto está constituido por 4 elementos principales:

- El tanque de mezclado o extrusora que es donde se realiza la mezcla polímero/solvente.
- El *spinneret* que se encarga de darle la forma a la membrana.
- El baño de enfriamiento que es donde se da la separación de fases y formación de la membrana.
- El hilador de rodillos que se encarga de recolectar la membrana.

Figura 4. Diagrama del piloto para la elaboración de membranas de fibra hueca utilizando la técnica de separación de fases inducida térmicamente (TIPS).



Fuente: Matsuyama *et al.*, 2003.

Aunque en la figura anterior no se especifica, se requiere de un tanque de alimentación para el aceite de palma, el cual se inyecta directamente dentro del *spinneret* para generar la estructura hueca de la fibra elaborada. En el Anexo B se muestran imágenes del piloto de elaboración de membranas implementado en el presente trabajo.

5.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

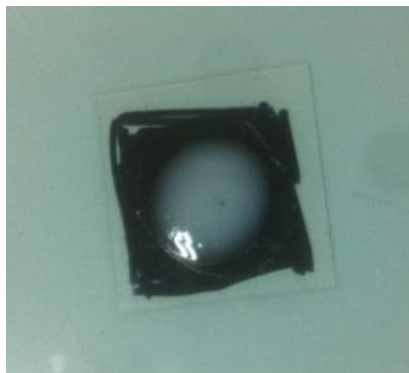
Se usó para capturar imágenes de la superficie de la membrana con el fin de determinar la estructura interna, el diámetro de la fibra y el espesor de la membrana (Matsuyama *et al.*, 2000; Matsuyama *et al.*, 2003; Matsuyama *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2008; Franco *et al.*, 2008; Sotto, 2008). El equipo que se usó está ubicado en el Laboratorio de Microscopía (Sede UIS – Guatiguará).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 ANÁLISIS DEL DIAGRAMA DE FASES POLIPROPILENO – ACEITE DE PALMA

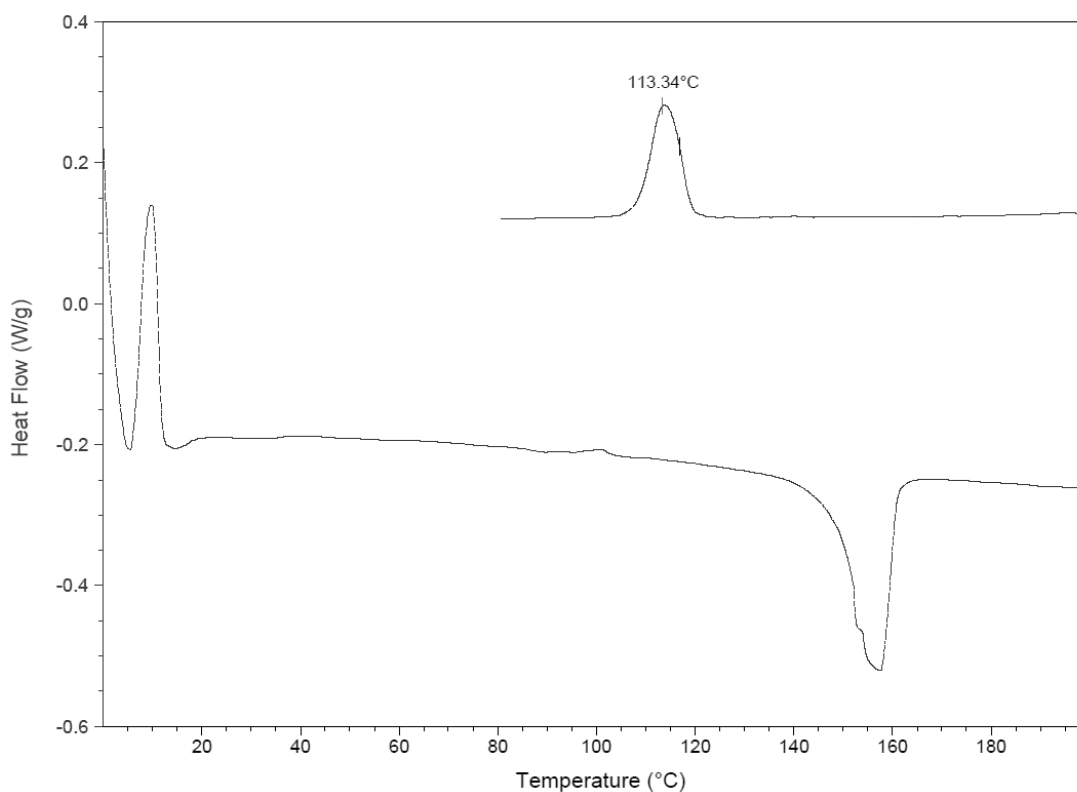
Para realizar el diagrama de fases, se hicieron las pruebas de punto de nube y de cristalización como se mencionó en la sección de Métodos Experimentales y de Análisis. En la Figura 5 se presenta la muestra de 30 %p/p de Polipropileno al momento de llegar al punto de nube durante el enfriamiento; comportamientos similares se obtuvieron con las demás concentraciones (realizados por triplicado). En esta figura se puede observar que la mezcla toma un color opaco debido a la agrupación de las moléculas de polímero durante el enfriamiento, comenzando a formar la fase rica en polímero (obtenida durante la separación de fases). Es decir, este estado representa el inicio de la separación de fases conocido como el punto de nube (Van de Witte *et al.*, 1996).

Figura 5. Mezcla de 30 % p/p de Polipropileno en su punto de nube (143 °C).



En cuanto a los puntos de cristalización, en la Figura 6 se muestra un resultado de DSC para la muestra de 30%p/p de Polipropileno; comportamientos similares se obtuvieron con las demás concentraciones.

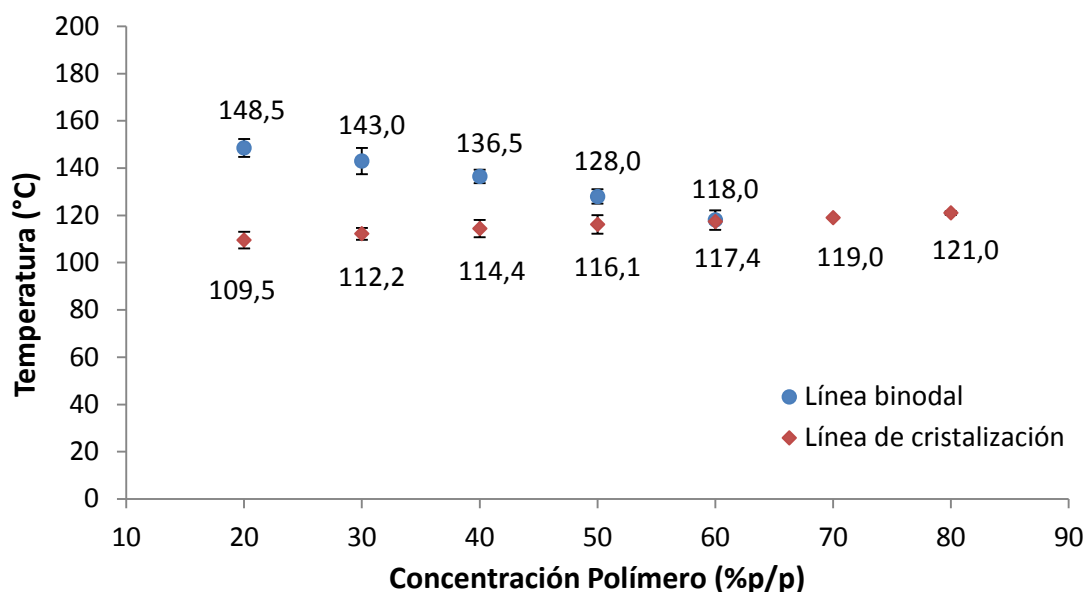
Figura 6. Diagrama de DSC para la mezcla de 30% p/p de Polipropileno.



En la figura anterior se puede evidenciar que, durante el enfriamiento (línea superior de la figura) existe un pico termodinámico a una temperatura de 113°C debido a una liberación de calor durante el enfriamiento. Esto se da como resultado de la cristalización del polímero, el cual adquiere una estructura mucho más organizada, liberando así la energía que las moléculas en estado líquido generaban debido a la vibración de las mismas. Dicha energía liberada se conoce como el calor latente de cristalización por lo que este valor de temperatura se considera como el punto de cristalización (Van de Witte *et al.*, 1996).

Al realizar las pruebas anteriores para cada una de las concentraciones analizadas, se obtiene el diagrama de fases de la mezcla Polipropileno – Aceite de Palma, el cual se muestra en la Figura 7.

Figura 7. Diagrama de fases de la mezcla Polipropileno – Aceite de Palma.



Como se observa en la figura, la línea binodal se encuentra sobre la línea de cristalización creando una zona entre las dos líneas conocida como región metaestable. Dentro de esta zona (durante el enfriamiento de la mezcla) se da la separación de fases, generando una fase rica en polímero y otra pobre en polímero. Cuando la mezcla alcanza la línea de cristalización, la fase rica en polímero se convierte en la matriz de la membrana y, finalmente, al retirar el solvente de dicha matriz se generará la estructura porosa en la membrana. De acuerdo a lo anterior, la aparición de una región metaestable en el diagrama de fases indica que es posible obtener membranas con estructuras porosas usando la mezcla Polipropileno – Aceite de palma (Van de Witte *et al.*, 1996; Stropnik *et al.*, 2002). A esta misma conclusión llegaron otros estudios que elaboraron membranas de polipropileno usando aceite de soya como solvente, como los realizados por Kim *et al.* (1995) y Tang *et al.* (2010) quienes obtuvieron membranas porosas con diámetros de poro cercanos a 0,1 y 0,2 μm , respectivamente.

Teniendo en cuenta que la formación de la membrana sólo se da en la región entre la línea binodal y de cristalización (región metaestable), el rango de concentración de polímero para la elaboración de las membranas está entre 20 a 50 %p/p. Cabe resaltar que en la figura no aparecen los puntos de nube a partir de 60 %p/p (a una temperatura de 117 °C aproximadamente) ya que en ese punto coinciden las líneas de cristalización y binodal. Por esta razón, la separación de fases se dará solamente para mezclas con concentraciones de polímero menores a 60 %p/p ya que es donde existe la región (metaestable) entre la línea binodal y de cristalización. Respecto a lo anterior, Yang *et al.* (2006) encontraron este punto para el mismo valor de concentración (60 %p/p de polímero) y una temperatura de 118 °C (similar al obtenido en este trabajo) usando una mezcla de polipropileno y dioctil ftalato como solvente.

Por otro lado, se puede observar que la línea de cristalización tiene un leve aumento con la concentración (+11 °C al pasar de 20 a 80% p/p de polímero). Este efecto se presenta debido a que al aumentar la cantidad de polímero en la mezcla, la temperatura de cristalización de la mezcla se va acercando más al punto de cristalización del polímero puro, por lo cual los puntos de cristalización tienden a aumentar (Van de Witte *et al.*, 1996). Esta tendencia en la línea de cristalización también ha sido encontrada en otros estudios como los realizados por Matsuyama *et al.* (2003), Yang *et al.* (2006) y Lin *et al.* (2009), entre otros, con aumentos de 9, 6 y 5 °C, respectivamente.

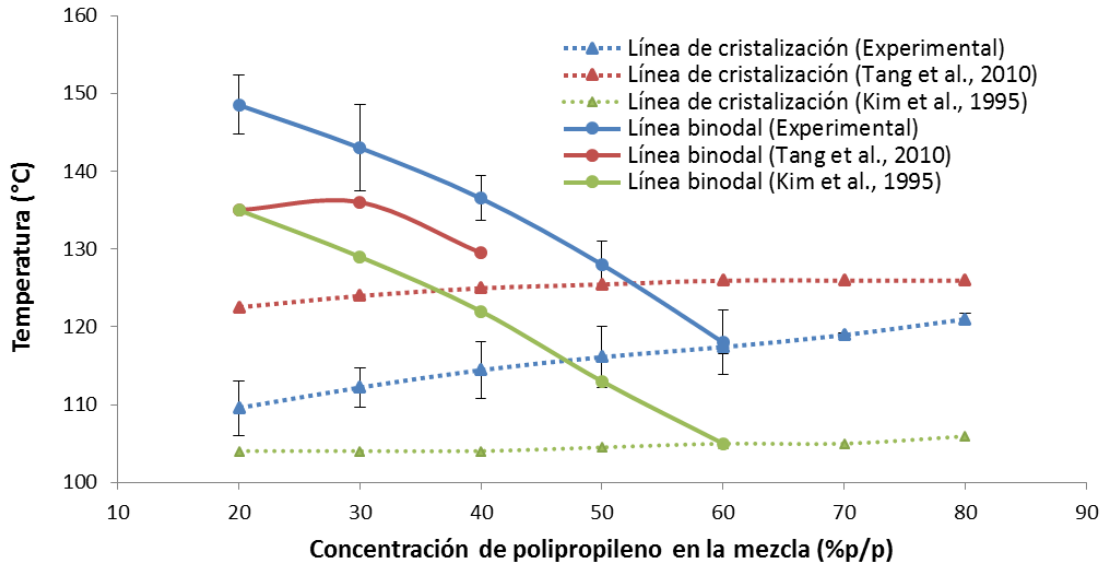
En cuanto a la línea binodal, se evidencia que los puntos de nube disminuyen significativamente a medida que se aumenta la concentración de polímero (30 °C al pasar de 20 a 60% p/p de polímero). Para analizar el efecto anterior, se debe tener en cuenta que el punto de nube representa el punto en el que se comienzan a formar la fase rica y pobre en polímero; por esta razón al aumentar la cantidad de polímero en la mezcla (y disminuir la cantidad de aceite), se requiere un mayor enfriamiento (menor punto de nube) para que el solvente logre entrar dentro de la estructura del

polímero y así formar la fase rica en polímero que generará finalmente la membrana. De esta manera, cuando la cantidad de polímero en la mezcla es muy alta, éste se cristaliza (la mezcla alcanza el punto de cristalización) antes de que el solvente logre entrar en la estructura del polímero para formar la fase rica en polímero. Este último comportamiento explica la desaparición de la línea binodal del diagrama de fases para valores superiores a una concentración de polímero determinada (60% p/p para este estudio) (Matsuyama *et al.*, 1995; Van de Witte *et al.*, 1996). Esta tendencia en la línea binodal también ha sido encontrada en otros estudios que elaboraron membranas de polipropileno. Matsuyama *et al.* (2002), Yang *et al.* (2006) y Lin *et al.* (2009) reportaron disminuciones en el punto de nube al aumentar la concentración de polímero en la mezcla (de 20 a 60 % p/p) de 62, 32 y 38 °C, respectivamente. Todos los autores anteriores utilizaron diferentes solventes sintéticos para formar la mezcla polimérica, entre los cuales se encuentran: difénil éter (Matsuyama *et al.*, 2002), dibutil ftalato (Yang *et al.*, 2006) y diamil ftalato (Lin *et al.*, 2009).

Como resultado de los comportamientos anteriormente explicados, a medida que se aumenta la concentración de polímero, se da una disminución considerable de la región metaestable (zona ubicada entre la línea binodal y de cristalización) hasta llegar a desaparecer por completo para concentraciones iguales o superiores a 60% p/p de polímero. Con esto se puede concluir que el rango de concentraciones en el cual se da la separación, es decir, en el cual se pueden elaborar membranas, es de 20 a 50% p/p de polímero (Van de Witte *et al.*, 1996; Lin *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2011).

En la Figura 8 se muestra una comparación de estos resultados con los obtenidos por otros autores que utilizaron también polipropileno como material y un aceite vegetal como solvente (Aceite de soya).

Figura 8. Diagrama de fases obtenido en este proyecto (Polipropileno – Aceite de palma) y de otros estudios (Polipropileno – Aceite de soya).



Con respecto a las tendencias, se puede observar que son similares para los 3 estudios: al aumentar la concentración de polímero, los puntos de nube disminuyen y los de cristalización aumentan. Sin embargo, el tamaño de la zona metaestable de la mezcla Polipropileno – Aceite de Palma (zona entre las curvas binodal y de cristalización) fue mucho mayor con un máximo de 39°C (a 20% p/p) comparado con 21°C (a 20 %p/p) y 14°C (a 30 %p/p) obtenidos por Kim *et al.* (1995) y Tang *et al.* (2010), respectivamente. Este aumento se debe al peso molecular del aceite de palma (345 g/gmol), el cual es mayor que el del aceite de soya (290 g/gmol) y, según el estudio realizado por Cha *et al.* (1995), el aumento del peso molecular del solvente amplía la región metaestable del diagrama, lo cual favorece la separación de fases.

Por otro lado, aunque ambos estudios usaron polipropileno y aceite de soya, los puntos de cristalización obtenidos por Tang *et al.* (2010) son aproximadamente 20 °C más altos que los obtenidos por Kim *et al.* (1995). Esta diferencia se puede atribuir a la tacticidad del polímero usado (forma en la que está organizada la cadena polimérica) teniendo en cuenta que para el estudio de Tang *et al.* (2010) se

usó polipropileno isotáctico, el cual tiene una estructura mucho más organizada que la del polipropileno atáctico usado por Kim *et al.* (1995), lo cual permite que el primero pueda reorganizarse y, por ende, cristalizarse más fácilmente durante el enfriamiento. Lo anterior puede ser uno de los motivos por los cuales los puntos de cristalización reportados en el primer trabajo son mayores.

Para concluir el análisis de resultados de esta etapa, de acuerdo al diagrama de fases obtenido para la mezcla, las membranas elaboradas usando polipropileno y como solvente aceite de palma pueden tener una estructura porosa.

6.2 IMPLEMENTACIÓN DEL PILOTO PARA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA

Con la información obtenida del diagrama de fases se pudo determinar el rango de concentración de polímero dentro del cual es posible elaborar membranas (20 a 50 %p/p). Sin embargo, en un estudio realizado en el marco del presente trabajo (Tobo, 2014), en donde se utilizó polietileno de baja densidad y aceite de palma como solvente en la elaboración de membranas planas (espesores <400 μm y diámetros de poro entre 2,3 y 0,8 μm), se encontró que al utilizar concentraciones de polímero cercanas al 20%p/p, las membranas obtenidas son muy frágiles y poco resistentes. Por lo anterior, se decidió usar un rango de 30 a 50 % p/p de polímero durante la implementación del piloto para el presente estudio.

Por otro lado, el valor mínimo para la temperatura de extrusión (215 °C) se definió teniendo en cuenta que el equipo funciona en continuo y se debía asegurar que el polímero estuviese completamente fundido al salir por la boquilla y evitar así obstrucciones y daños. Respecto a esto, Luo *et al.* (2008) y Lin *et al.* (2009) utilizaron temperaturas mínimas de 175 y 180 °C, respectivamente. Lo anterior se debe a que utilizaron procesos de inyección con gas a presión (en batch), por lo que no se tenían las limitaciones mencionadas para el piloto en continuo usado en este trabajo.

Con la información anterior y la obtenida de la literatura para las demás variables (Tabla 4), se puso en funcionamiento el piloto con el fin de encontrar los máximos y mínimos de cada variable con los cuales se obtenía una fibra uniforme. Se consideraron los siguientes aspectos: estabilidad de la fibra, diámetro constante y superficie homogénea (sin rugosidad o agujeros).

En la Tabla 5 se muestran los valores experimentales obtenidos durante la implementación y su comparación con los teóricos, reportados en la Tabla 4. Como se puede evidenciar en la tabla, el valor máximo de temperatura de extrusión fue de 255 °C para todas las concentraciones. Este valor se fijó por debajo del punto de humo del aceite de palma (275 °C) y así evitar que éste se degrade, afectando la fibra y las paredes del tornillo del equipo (Ortiz López, 2014). La anterior consideración no ha sido reportada en los estudios que utilizaron aceite de soya como solvente (Kim *et al.*, 1995; Tang *et al.*, 2010), lo cual podría explicarse por los pilotos utilizados (en Batch) y las temperaturas de operación menores (máximo 225 °C), aunque estos sistemas tuvieron que trabajar con tiempos de residencia mayores de manera que se pudiera fundir el polímero y homogeneizar la mezcla dentro de ellos.

Tabla 5. Valores máximos y mínimos de las variables estudiadas para la implementación del piloto de elaboración de membranas

VARIABLE	Concentración de polímero (% p/p)	Temperatura de extrusión (°C)	Vel. recogida / Vel. extrusión (rpm / rpm)	Flujo de aceite (g/min) [Mín - Max]
VALORES	30	215	1,1	0,27 - 0,67
			2,1	0,27 - 0,50
		235	1,05	0,20 - 0,60
			2,05	0,20 - 0,40
		255	1	0,17 - 0,57
			2	0,17 - 0,47

Continúa en la siguiente página

Continuación Tabla 5.

VARIABLE	Concentración de polímero (% p/p)	Temperatura de extrusión (°C)	Vel. recogida / Vel. extrusión (rpm / rpm)	Flujo de aceite (g/min) [Mín - Max]
VALORES	40	215	1,28	0,23 - 0,60
			2,3	0,23 - 0,47
		235	1,24	0,20 - 0,57
			2,25	0,20 - 0,37
		255	1,2	0,17 - 0,55
			2,2	0,17 - 0,43
	50	215	1,45	0,20 - 0,53
			2,45	0,20 - 0,43
		235	1,42	0,17 - 0,55
			2,43	0,17 - 0,33
		255	1,4	0,15 - 0,50
			2,4	0,15 - 0,37
TOTAL TEÓRICO [Min - Max]	20 – 50	175 – 225	0,5 – 4	No reportado en la literatura

Adicionalmente, es importante recordar que el punto de humo del aceite de soya (240 °C) es menor al del aceite de palma (275 °C) lo cual permitió usar, en este estudio, temperaturas mayores a las reportadas en la literatura sin que se degradara el aceite (Ortiz López, 2014).

En cuanto a la relación de velocidades (Vel. recogida / Vel. Extrusión), se puede observar que para todas las concentraciones evaluadas, los valores mínimos y máximos utilizados tienden a disminuir al aumentar la temperatura de extrusión. Esta variación se debe a que una mayor temperatura hace que la viscosidad y la tensión superficial de la mezcla disminuyan (Billmeyer Jr., 2004), por lo cual la velocidad de recogida de la fibra a una misma velocidad de extrusión debe disminuir para evitar que la fibra colapse por el estiramiento a la salida de la boquilla (antes de solidificarse). También se observa en la tabla, que al aumentar la concentración de polímero en la mezcla, los valores máximos y mínimos para la relación de

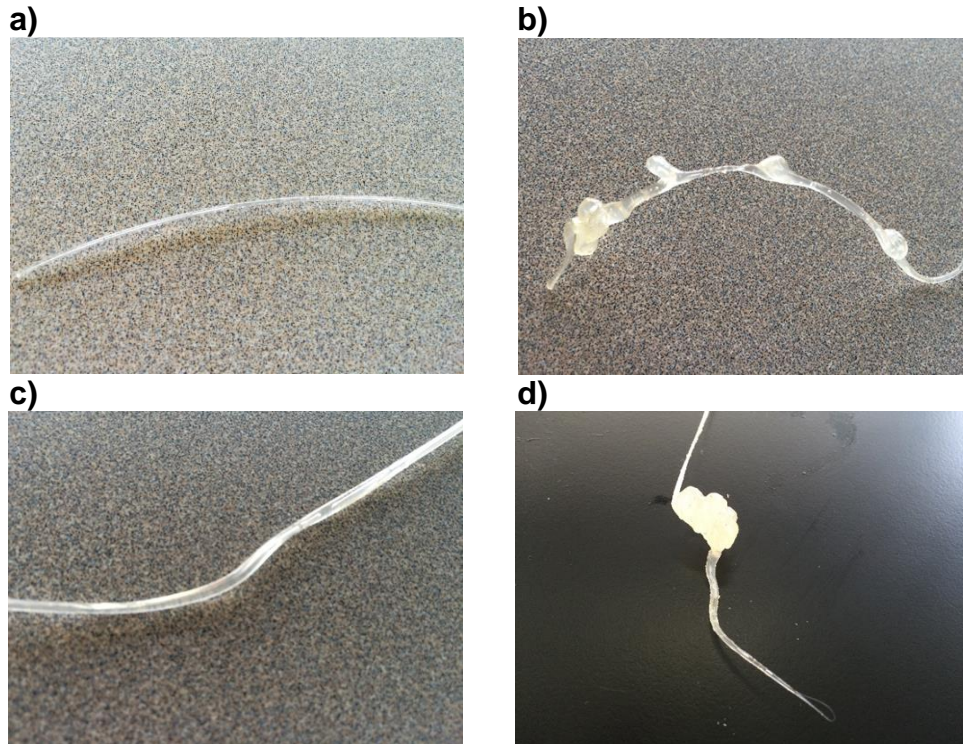
velocidades aumentan debido al incremento que se da en la viscosidad (al usar mayor cantidad de polímero) por lo cual la fibra es capaz de resistir un mayor estiramiento (mayor velocidad de recolección) antes de colapsar (Billmeyer Jr., 2004).

Por otro lado, se puede evidenciar que el valor máximo de flujo aceite disminuye al aumentar la relación de velocidades. Dicha tendencia es causada por la disminución del diámetro de la fibra al aumentar la relación de velocidades, por lo cual el flujo máximo de aceite debe disminuir para evitar que su acumulación termine causando el rompimiento de la fibra. Además, para todas las concentraciones, el flujo de aceite a utilizar disminuye con la temperatura. Este efecto ocurre como resultado de la disminución de viscosidad y la tensión superficial de la mezcla al aumentar la temperatura, lo cual hace que la fibra soporte una menor presión en su interior, es decir, un menor flujo de aceite antes de colapsar por el aumento de dicho flujo (Billmeyer Jr., 2004). Respecto al comportamiento de esta variable (flujo de aceite), no se han reportado estudios en la literatura hasta el momento.

De acuerdo a los resultados y análisis anteriores, se determinaron como rangos de operación del piloto: concentración de polímero de 30 a 50% p/p, temperatura de extrusión de 215 a 255 °C, relación de velocidades de 1,3 a 2 rpm/rpm y flujo de aceite de 0,2 a 0,4 g/min. Para la concentración de polímero y la temperatura de extrusión, sus valores mínimos y máximos ya se habían mencionado y justificado anteriormente. En cuanto a la relación de velocidades y el flujo de aceite, sus rangos de operación se escogieron buscando que estuvieran contenidos dentro de la mayor parte de los intervalos que aparecen en la Tabla 5 (para estas dos variables). Lo anterior, con el fin de que, al trabajar dentro de estos rangos de operación, se obtuvieran fibras uniformes.

Finalmente, en la Figura 9 se muestra una fibra uniforme comparada con fibras que tuvieron algunos de los defectos presentados cuando se trabajó el piloto por fuera de los rangos experimentales obtenidos y presentados en la Tabla 5.

Figura 9. Apariencia física de una fibra uniforme y de fibras con algunos de los defectos que se presentaron durante la etapa de implementación del piloto: a) Fibra uniforme, b) Hinchamiento de la fibra, c) Falta de homogeneidad, d) Ruptura de la fibra.



Los defectos mostrados en la figura anterior son causados por diferentes efectos de las variables estudiadas:

- *Hinchamiento*: Ocurre al usar un flujo de aceite superior a su máximo valor ya que supera el volumen máximo de aceite que puede almacenar la membrana en su interior causando hinchamiento en diferentes secciones de la membrana.
- *Falta de homogeneidad*: Se da debido al uso de relaciones de velocidad (recogida / extrusión) menores a su mínimo valor, lo cual causa que la fibra se acumule y no se estire correctamente durante el proceso.
- *Rompimiento*: Se presenta al utilizar relaciones de velocidad (recogida / extrusión) muy altas por lo cual la membrana se estira demasiado y termina por romperse debido a la presión que genera el aceite en su interior.

Respecto a estos resultados, a la fecha no se reportan estudios acerca de estos comportamientos durante la implementación del piloto. Con el fin de evitar que se presenten los defectos mencionados, es importante trabajar dentro de los rangos establecidos anteriormente para las variables estudiadas.

6.3 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS ELABORADAS

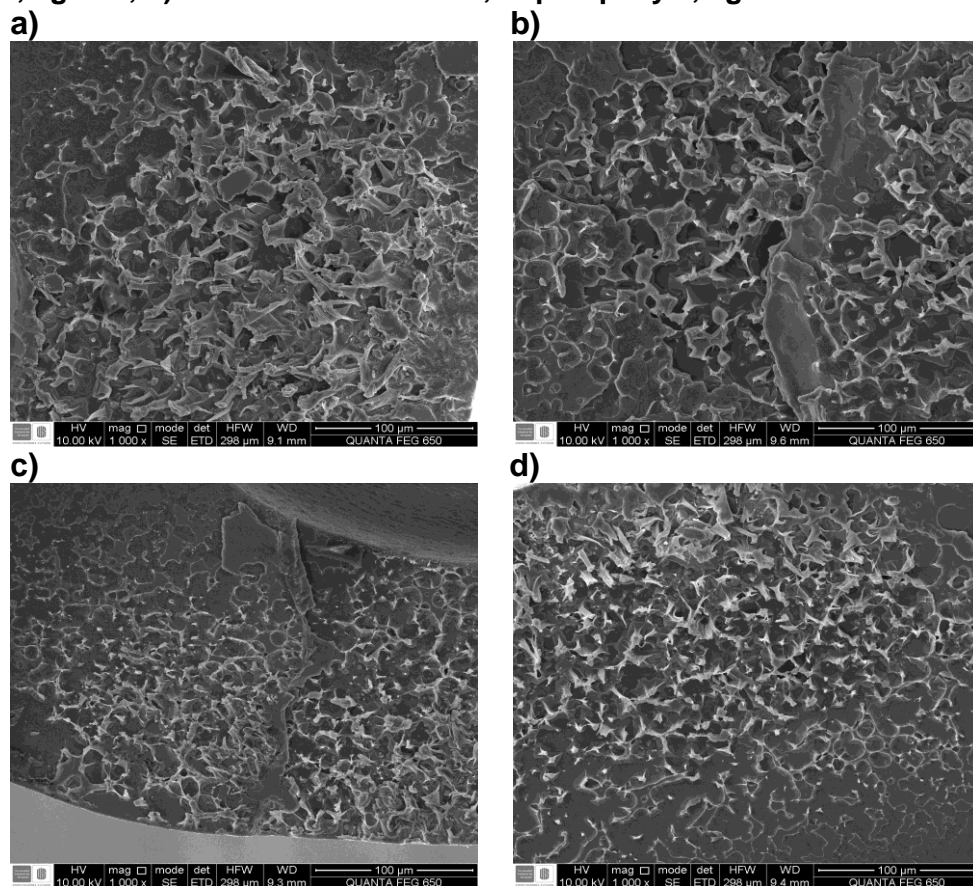
Usando los rangos obtenidos durante la implementación del piloto en la etapa anterior, se planteó un diseño de experimentos factorial de dos niveles para evaluar el efecto de las variables de operación más importantes durante la elaboración de las membranas. En la Tabla 6 se muestran los valores usados para cada experimento.

Tabla 6. Condiciones de operación evaluadas durante la elaboración de las membranas de fibra hueca.

PRUEBA No.	Concentración de polímero (% p/p)	Temperatura de extrusión (°C)	Vel. Recogida / Vel. Extrusión (rpm / rpm)	Flujo de aceite (g/min)
1	30	215	1,3	0,2
2	30	215	1,3	0,4
3	30	215	2	0,2
4	30	215	2	0,4
5	30	255	1,3	0,2
6	30	255	1,3	0,4
7	30	255	2	0,2
8	30	255	2	0,4
9	50	215	1,3	0,2
10	50	215	1,3	0,4
11	50	215	2	0,2
12	50	215	2	0,4
13	50	255	1,3	0,2
14	50	255	1,3	0,4
15	50	255	2	0,2
16	50	255	2	0,4

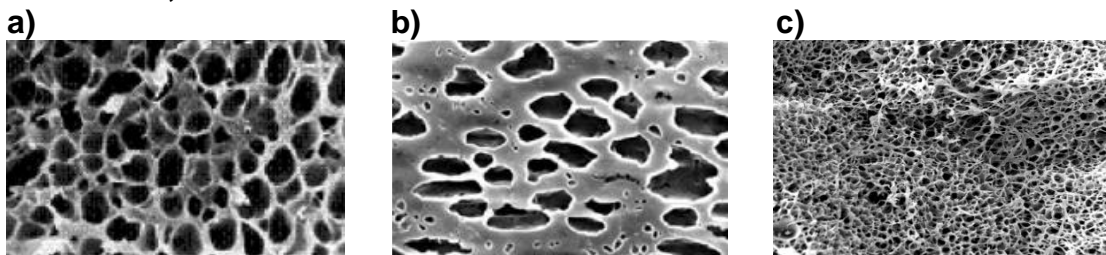
Las membranas obtenidas fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para determinar su estructura. En la Figura 10 se muestran las estructuras obtenidas para algunas de las membranas elaboradas usando una concentración de 30 %p/p de polipropileno. Se obtuvieron estructuras similares para las demás pruebas donde se usó la misma concentración. En esta figura se puede observar la formación de una estructura porosa en la membrana. En ella se evidencia una estructura variable con una distribución amplia de diámetros de poro, oscilando entre 1 - 10 μm .

Figura 10. Estructura obtenidas para diferentes membranas elaboradas a 30% p/p de polipropileno con aumento de 1.000x: a) Prueba No. 1 a 215°C, 1,3 rpm/rpm y 0,2 g/min; b) Prueba No. 5 a 255 °C, 1,3 rpm/rpm y 0,2 g/min; c) Prueba No. 6 a 255 °C, 1,3 rpm y 0,4 g/min; d) Prueba No. 7 a 255 °C, 2 rpm/rpm y 0,2 g/min.



Sin embargo, los tamaños de poro que aparecen en estas estructuras son mucho mayores que los obtenidos por otros autores que elaboraron membranas porosas. Luo *et al.*, (2006) usaron polipropileno y aceite de soya como solvente obteniendo diámetros de poro promedio entre 0,5 y 0,9 μm , Yang *et al.* (2006) utilizaron polipropileno y di-n-butilftalato como solvente con diámetros de poro promedio entre 0,2 y 0,5 μm y Tobo (2014) utilizó polietileno y aceite de palma como solvente y obtuvo membranas con diámetros de poro entre 0,8 y 2,3 μm . En la Figura 11 se muestran algunas de las estructuras obtenidas por estos autores.

Figura 11. Estructuras de membranas obtenidas por otros autores: a) Membranas de fibra hueca de polipropileno al 30% p/p con aceite de soya como solvente, 3000x; b) Membranas de fibra hueca de polipropileno al 40 % p/p con dioctil ftalato como solvente, 3000x; c) Membranas planas de polietileno al 30 % p/p con aceite de palma como solvente, 10000x.



Fuente: a) Luo *et al.* (2006), b) Yang *et al.* (2006), c) Tobo (2014)

En esta figura se puede observar que estos autores obtuvieron membranas con porosidades y diámetros de poro más uniformes que los obtenidos en este estudio. De acuerdo a lo anterior, es necesario que futuros trabajos sigan evaluando la influencia de otras variables de operación que permitan obtener estructuras porosas más definidas y diámetros de poro menores. Una de estas variables sería el choque térmico inducido sobre la fibra generada. La literatura reporta que la disminución del choque térmico (enfriamiento más lento) permitiría que la mezcla permanezca más tiempo en la región metaestable del diagrama de fases con lo cual se favorecería la separación de fases y la formación de una estructura más porosa en la membrana (Van de Witte *et al.*, 1996). Para lograr lo anterior, una opción sería aumentar la temperatura del baño de enfriamiento con el fin de disminuir el choque térmico entre la fibra y el baño. Respecto a esta variable, Lin *et al.* (2009) elaboraron membranas

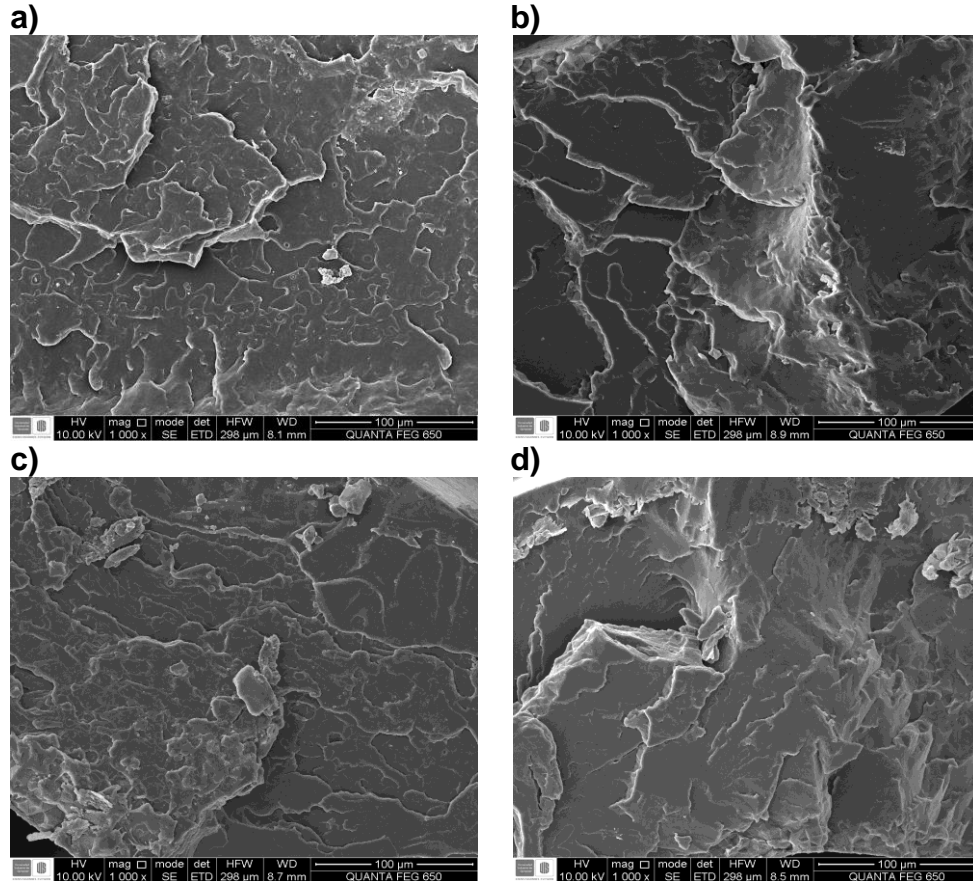
de polipropileno usando diamil ftalato como solvente y encontraron que al cambiar la temperatura del baño de enfriamiento de 273 K a 363 K se obtenían aumentos en la porosidad de un 15% aproximadamente. Otra posible opción para lograr la disminución del choque térmico es el aumento de la distancia del *spinneret* al baño de enfriamiento. Al realizar dicho aumento, la fibra tiene más tiempo para disminuir su temperatura antes de llegar al baño de enfriamiento con lo cual se disminuye el choque térmico entre la fibra y el baño (Matsuyama *et al.*, 2003). En cuanto a esto, Matsuyama *et al.* (2003) encontró que al aumentar la distancia del *spinneret* al baño de enfriamiento de 5 a 50 mm, se obtuvo una disminución del diámetro promedio de 0,4 a 0,25 μm como resultado de un mayor crecimiento e interconexión en la estructura porosa de la membrana.

Otra variable a estudiar podría ser igualmente el uso de un agente de nucleación, buscando una estructura porosa más organizada y un menor diámetro de poro. Este agente consiste en un tercer componente que se le agrega a la mezcla y cuyas moléculas funcionan como núcleos de crecimiento para el polímero durante el enfriamiento; permitiendo así que el polímero se agrupe más rápidamente durante la separación, obteniéndose estructuras porosas más definidas (Luo *et al.*, 2006). Respecto a lo anterior, Luo *et al.* (2006) elaboraron membranas de polipropileno usando aceite de soya como solvente y estudiaron el efecto de la adición de dibencil sorbitol como agente de nucleación. Para esto, utilizaron concentraciones de 30%p/p de polipropileno para concentraciones de dibencil sorbitol de 1, 2, 3, 4, 5 y 7 %p/p, con lo cual obtuvieron membranas con diámetros de poro de 1,98, 1,94, 1,88, 1,87, 1,72 y 1,69 μm , respectivamente. Sin embargo, sólo para concentraciones de hasta 3%p/p de dibencil sorbitol se observó un aumento en la porosidad de la membrana (10% aproximadamente) mientras que para valores superiores al 4% p/p se comenzaban a obtener estructuras menos porosas. Para analizar lo anterior se debe tener en cuenta el aceite es el que, al ser retirado, forma los poros de la membrana por lo cual al aumentar la cantidad de dibencil sorbitol en la mezcla (y disminuir la de aceite para mantener la concentración de polímero) se

dispone de una menor cantidad de aceite para formar los poros en la membrana. Sin embargo, de acuerdo al estudio de Luo *et al.* (2006), para disminuciones pequeñas en la cantidad de aceite (máximo 3% para este estudio en particular) no se evidencia un efecto negativo considerable sobre la porosidad. De acuerdo a lo anterior, Luo *et al.* (2006) concluyeron en su estudio que el uso de dibencil sorbitol en la mezcla Polipropileno – Aceite de soya, disminuye el diámetro de poro promedio obtenido en las membranas elaboradas y aumenta la porosidad en un 10% al usar concentraciones de hasta un 3% p/p de dibencil sorbitol.

Por otro lado, en la Figura 12 se presentan algunas de las estructuras obtenidas usando concentraciones de 50 %p/p de polipropileno. Se obtuvieron estructuras similares para las demás pruebas usando la misma concentración. En esta figura se puede observar que al usar una concentración de 50 %p/p de polipropileno, las membranas obtenidas no presentan poros en su estructura. Lo anterior se debe a que al utilizar concentraciones de polímero muy grandes, la región metaestable del diagrama de fases se reduce haciendo que durante el enfriamiento no haya suficiente tiempo para la formación de una estructura porosa (Van de Witte *et al.*, 1996; Matsuyama *et al.*, 2003; Luo *et al.*, 2008).

Figura 12. Estructuras obtenidas para diferentes membranas elaboradas a 50%p/p de polipropileno con aumento de 1000x: a) Prueba No. 9 a 215°C, 1,3 rpm/rpm y 0,2 g/min; b) Prueba No. 11 a 215 °C, 2 rpm/rpm y 0,2 g/min; c) Prueba No. 14 a 255 °C, 1,3 rpm y 0,4 g/min; d) Prueba No. 15 a 255 °C, 2 rpm/rpm y 0,2 g/min.



Respecto a este comportamiento, Lin *et al.* (2009) encontraron que a medida que se aumenta la concentración de polímero, se mejoran las propiedades mecánicas de la membrana pero se disminuye la porosidad; pero por encima de 60% p/p de polímero ya no se obtenía ninguna porosidad ya que las líneas binodal y cristalización se unían por lo cual no había separación de fases. Además, Yang *et al.* (2006) elaboraron membranas porosas de polipropileno desde 25% p/p hasta una concentración máxima de 31 %p/p obteniendo también una disminución en la porosidad de la membrana de 60 a 50 %. En este estudio, los autores concluyen que no se justifica elaborar membranas con concentraciones más altas, ya que para 40% p/p se unen la línea binodal y de cristalización con lo cual a medida que la

concentración se acerque más a este valor, la porosidad disminuirá de manera más significativa. En general, estos y otros autores concluyen que las concentraciones más recomendables para elaboración de membranas porosas de polipropileno estarían entre 20 y 40 %p/p. Sin embargo, esto era algo que debía comprobarse en este estudio teniendo en cuenta que se usó un nuevo solvente, lo cual afecta el diagrama de fase y, por ende, el comportamiento de la mezcla y la formación de la membrana.

De acuerdo a los resultados obtenidos y los estudios mencionados anteriormente, se determinó que para este estudio la concentración de 30%p/p es la más adecuada para elaborar membranas con estructuras porosas. Este valor de concentración también fue el recomendado por Tobo (2014) quien elaboró membranas de polietileno usando el mismo solvente (Aceite de palma).

Mediante las pruebas SEM también se determinó el diámetro y espesor de las membranas elaboradas. Los resultados para el diámetro y el diagrama de Pareto se muestran en la Figura 13 y Figura 14, respectivamente. En cuanto a la significancia de las variables estudiadas, según la Figura 14, se puede decir que las 4 variables estudiadas son influyentes en el diámetro de la membrana: relación de velocidades, temperatura de extrusión, flujo de aceite y concentración de polímero (p-valores de 0,0001; 0,0003; 0,0046 y 0,0185, respectivamente). Sin embargo, las dos variables más significativas y con un efecto mayor sobre el diámetro de la membrana son la relación de velocidades y la temperatura de extrusión cuyos efectos pueden evidenciarse más claramente en los resultados obtenidos para el diámetro.

Figura 13. Diámetro de las membranas obtenidas: a) Flujo de aceite = 0,2 g/min, b) Flujo de aceite = 0,4 g/min.

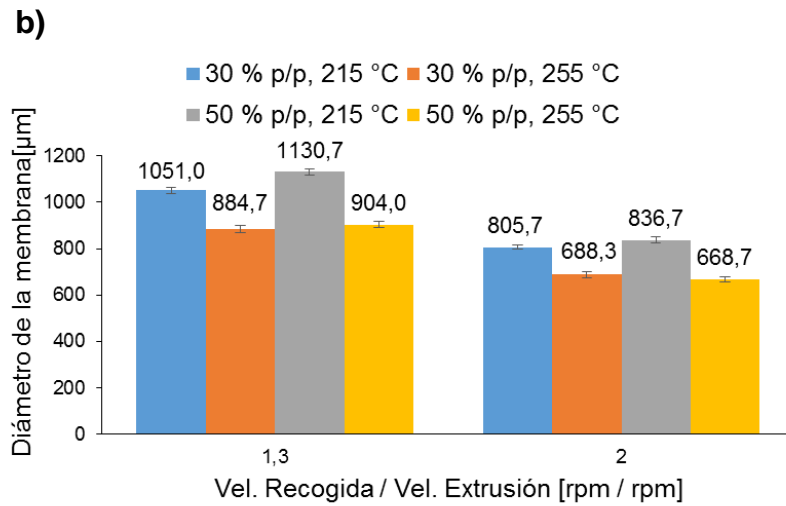
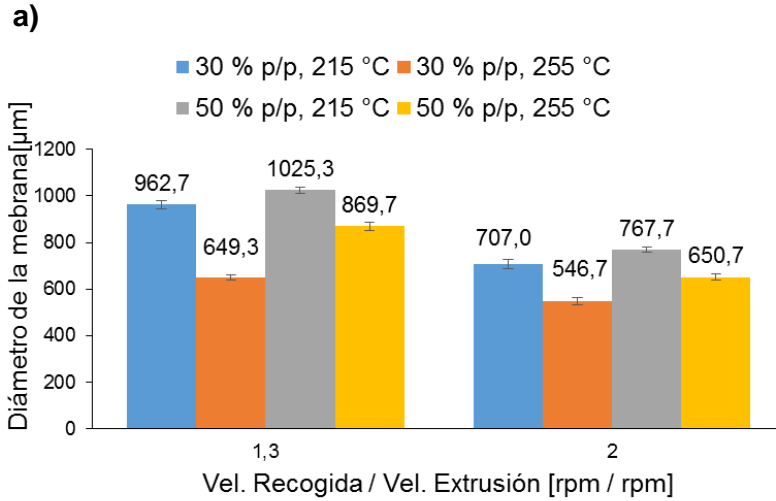
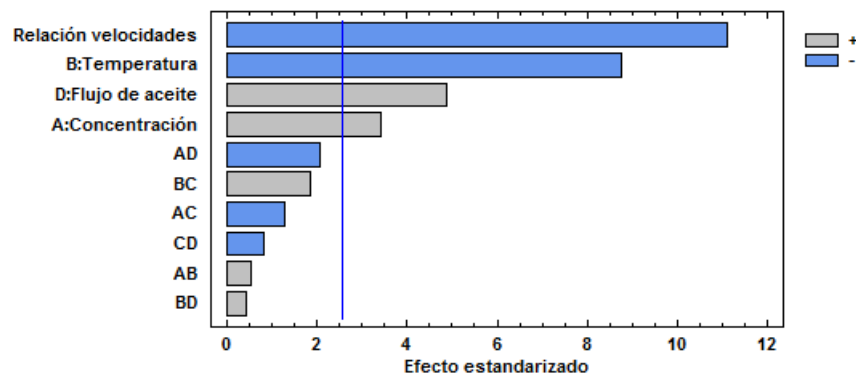


Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado para el diámetro de la membrana.



En la Figura 13 se puede observar que al aumentar la relación de velocidades de 1,3 a 2, el diámetro de la membrana disminuyó hasta en un 26% (de 1130,7 a 836,7 μm). Esto confirma lo presentado anteriormente en la etapa de implementación y ocurre debido al aumento en el estiramiento de la fibra, lo cual causa que las dimensiones del material disminuyan (diámetro en este caso) (Matsuyama *et al.*, 2003; Billmeyer Jr., 2004). Respecto a esta variable, Matsuyama *et al.* (2003) obtuvieron la misma tendencia encontrando que al duplicar la relación de velocidades, el diámetro de la membrana disminuía de 1250 a 1000 μm aproximadamente (20%).

En cuanto a la temperatura de extrusión, un aumento de 215 a 255 $^{\circ}\text{C}$ causó una disminución del diámetro de la membrana en hasta un 32% (de 962,7 a 649,3 μm). Este comportamiento se puede atribuir a la contracción que sufre un polímero al enfriarse, la cual es mayor al incrementar la diferencia de temperaturas (mayor choque térmico) debido al aumento de la temperatura de extrusión (Billmeyer Jr., 2004). Respecto a este comportamiento, no se reportan trabajos a la fecha que estudien el efecto de la temperatura de extrusión sobre el diámetro de la membrana.

En relación al rango de valores obtenido para el diámetro de las membranas, este estuvo entre 546,7 y 1130,7 μm . Analizando los valores obtenidos por otros autores: Matsuyama *et al.* (2003) elaboraron membranas de polietileno con diámetros entre 1000 y 1250 μm ; Yang *et al.* (2006) elaboró membranas de polipropileno con diámetros entre 1000 y 1160 μm ; Yang *et al.* (2006), en un segundo trabajo, elaboró membranas de polipropileno con diámetros entre 1020 y 1080 μm . Al comparar los datos obtenidos por dichos autores con los obtenidos en este estudio, se puede observar que los diámetros obtenidos con una relación de velocidades igual a 2, están muy por debajo del promedio obtenido en otros estudios (menores a 850). De acuerdo a los análisis anteriores, para este proceso de elaboración es recomendable usar una relación de velocidades y una temperatura cercanas a 1,3

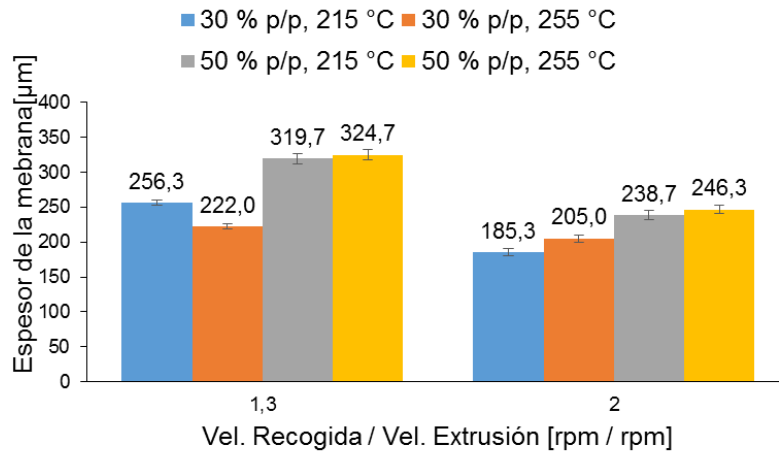
y 215 °C, respectivamente con el fin de mantener los diámetros obtenidos en valores similares a los obtenidos normalmente en la literatura.

Es importante resaltar que para un módulo membranario comercial de fibra hueca de polipropileno marca Liqui-Cel el diámetro de la fibra es alrededor de 300 μm (Martínez Alvarado & Peñaranda López, 2013), valor que se encuentra muy por debajo de lo obtenido tanto en este estudio como en la literatura. Lo anterior puede ser causado (entre otros factores) por el uso, a nivel comercial, de otro tipo de solvente (no reportado) o de un proceso de elaboración diferente al TIPS por lo cual, incluso al utilizar el mismo material para la elaboración (polipropileno), una o varias características de la membrana pueden cambiar, en este caso el diámetro (Van de Witte *et al.*, 1996). Es por esto que los valores recomendados para las variables del presente trabajo, no buscan obtener (durante este primer estudio) características similares a las de las membranas comerciales ya que no se conocen ni el solvente ni el proceso de elaboración usado para las mismas.

En cuanto al espesor de la membrana, los resultados obtenidos y el diagrama de Pareto se muestran en la Figura 15 y Figura 16, respectivamente. En cuanto a la significancia de las variables estudiadas, según la Figura 16, se puede decir hay tres variables influyentes sobre el espesor de la membrana: relación de velocidades, concentración de polímero y flujo de aceite (p-valores de 0,0002, 0,0004 y 0,0039, respectivamente). Sin embargo, las dos variables más significativas y con un efecto mayor sobre el diámetro de la membrana son la relación de velocidades y concentración de polímero, cuyos efectos pueden evidenciarse más claramente en los resultados obtenidos para el espesor.

Figura 15. Espesor de las membranas obtenidas: a) Flujo de aceite = 0,2 g/min, b) Flujo de aceite = 0,4 g/min.

a)



b)

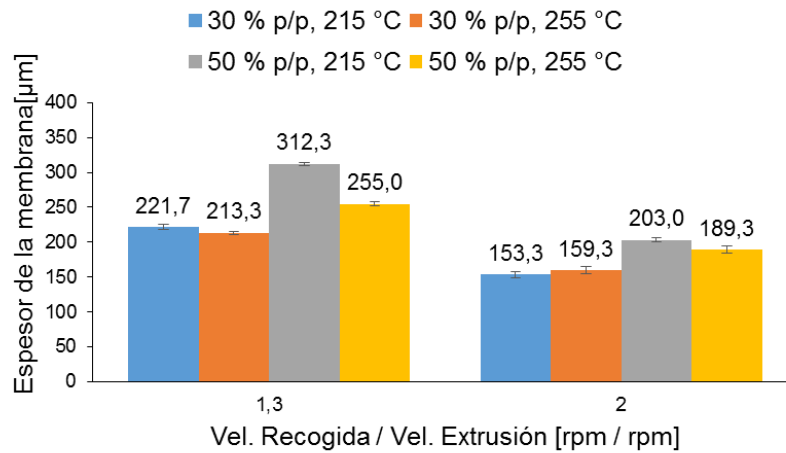
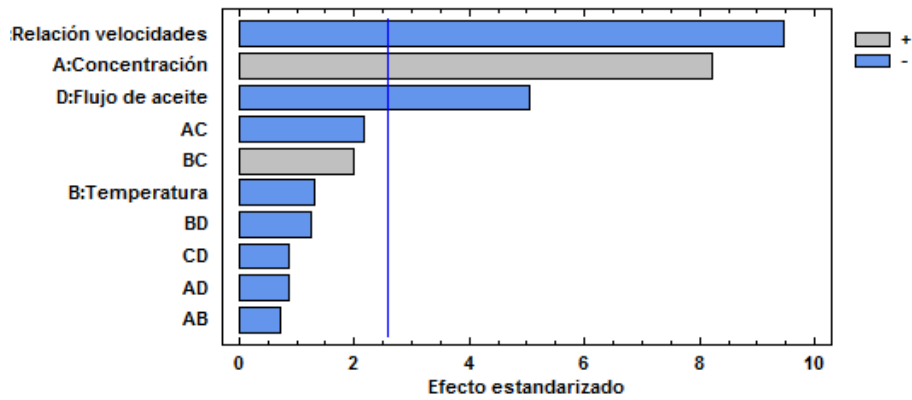


Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado para el espesor de la membrana.



En la Figura 15 se observa que un aumento en la relación de velocidades de 1,3 a 2 causó una disminución en el espesor de la membrana de hasta un 35% (312,3 a 203 μm). La razón de esto, de forma similar a lo que ocurrió con el diámetro de poro, es el aumento en el estiramiento de la fibra lo que hace que las dimensiones del material (espesor en este caso) disminuyan (Vincent *et al.*, 2006). Respecto a esta variable, Matsuyama *et al.* (2003) encontraron la misma tendencia ya que al duplicar la relación de velocidades, el espesor de la membrana disminuía de 205 a 130 μm .

En cuanto a la concentración de polímero, un cambio de 30 a 50 %p/p generó un aumento en el espesor de hasta un 41% (221,7 a 312,3 μm). El efecto anterior se debe al incremento en la concentración de polímero en la mezcla, el cual aumenta la cantidad de polímero por unidad de volumen en la fibra. Además, el aumento de la cantidad de polímero en la mezcla también incrementa la viscosidad de la misma con lo cual disminuye el efecto de la presión que ejerce el aceite en el interior de la fibra, generando así un espesor mayor (Billmeyer Jr., 2004; Yang *et al.*, 2006). En cuanto a este comportamiento, Yang *et al.* (2006) obtuvieron un aumento en el espesor de la membrana de 120 a 160 μm al cambiar la concentración de polímero de 35 a 50 %p/p, lo cual indica la misma tendencia que la encontrada en el presente estudio.

Respecto al flujo de aceite, un aumento de 0,2 a 0,4 g/min, disminuyó el espesor de la membrana en hasta un 21% (de 324,7 a 255 μm) lo cual es causado por el aumento de la presión que genera el aceite en el interior de la fibra, obteniéndose así menores espesores. A la fecha no existen trabajos que reporten el estudio de esta variable.

En cuanto a los valores obtenidos para el espesor de las membranas, éstos estuvieron entre 153,3 y 324,7 μm . Al analizar los valores obtenidos por otros autores: Matsuyama *et al.* (2003) elaboraron membranas de polietileno con espesores entre 130 y 205 μm ; Yang *et al.* (2006) obtuvieron membranas de

polipropileno con espesores entre 120 y 160 μm ; Yang *et al.* (2006) elaboraron membranas de polipropileno con espesores entre 110 y 130 μm ; Tang *et al.* (2010) encontró espesores de aproximadamente 200 μm para membranas de polipropileno. Al comparar los espesores obtenidos por dichos autores con los obtenidos en este estudio (la mayoría superiores a 200 μm), se puede observar que se encuentran por encima del espesor promedio (menores a 160 μm) que se ha obtenido en otros trabajos.

De acuerdo a lo anterior, es recomendable utilizar un flujo de aceite de 0,4 g/min o incluso mayor (sin afectar la estabilidad física de la fibra) buscando disminuir los espesores de las membranas elaboradas. Es importante resaltar que no se tuvo en cuenta un aumento de la relación de velocidades como opción de mejora ya que, aunque es la variable más influyente en el espesor, un aumento de dicha variable disminuiría también el diámetro de la membrana lo cual es un efecto contrario al que se quiere según los análisis que se realizaron anteriormente. Del mismo modo, la concentración de polímero tampoco se tuvo en cuenta como opción de mejora ya que, como se pudo observar anteriormente, al utilizar concentraciones de polímero mayores se dejan de obtener membranas porosas.

Respecto al espesor, un módulo membranario comercial de fibra hueca de polipropileno marca Liqui-Cel está alrededor de los 80 μm , valor que está por debajo de los obtenidos en este estudio y en la literatura. Esta diferencia en el espesor, tal y como ocurrió con el diámetro, puede atribuirse (entre otros factores) al uso de otro tipo de solvente (no reportado) o de un proceso de elaboración diferente al TIPS (Van de Witte *et al.*, 1996).

Finalmente, de acuerdo a las características de las membranas obtenidas en el presente estudio y usando los valores recomendados para cada variable como resultado de la comparación con otros estudios, se estableció un protocolo de elaboración de membranas de fibra hueca. Este protocolo aparece en el Anexo C

del presente trabajo y está siendo utilizado en los que estudios que se desarrollan actualmente con el piloto.

CONCLUSIONES

Se obtuvo el diagrama de fases para la mezcla Polipropileno – Aceite de palma, el cual no ha sido reportado a la fecha en la literatura. Con este diagrama se determinó el rango de concentración teórico (entre 20 y 50 %p/p de polipropileno) con el cual se podrían elaborar membranas porosas de fibra hueca de polipropileno usando aceite de palma como solvente. Sin embargo, de acuerdo a los resultados, se evidenció que para concentraciones de 50 %p/p no se obtienen membranas porosas, por lo cual el rango real estaría por debajo de dicho valor.

Se implementó el primer piloto en Colombia para elaboración de membranas de fibra hueca en continuo. Las variables que se tuvieron en cuenta durante la implementación fueron: concentración de polímero, temperatura de extrusión, relación de velocidades (recogida / extrusión) y flujo de aceite (inyectado en el interior de la fibra). Para dichas variables, se determinaron los rangos de operación que garantizaban una fibra uniforme: 30 a 50 %p/p para la concentración, 215 a 255 °C para la temperatura de extrusión, 1,3 a 2 para la relación de velocidades y 0,2 a 0,4 g/min para el flujo de aceite.

Se estudió el efecto de la concentración de polímero, temperatura de extrusión, relación de velocidades (recogida / extrusión), incluyendo el flujo de aceite inyectado al interior de la fibra (variable de la cual no se reportaban estudios hasta ahora) sobre las características de las membranas elaboradas. Se determinó que la concentración de 30%p/p de polímero fue la más adecuada para obtener membranas porosas. Adicionalmente, se obtuvieron membranas con diámetros entre 546,7 y 1130,7 μm y espesores entre 153,3 y 324,7 μm y se analizó la significancia de cada variable sobre estas características mediante el análisis de diagrama de Pareto. Para el diámetro de la membrana, todas las variables

estudiadas fueron influyentes siendo de mayor a menor significancia: relación de velocidades ($p = 0,0001$), temperatura de extrusión ($p = 0,0003$), flujo de aceite ($p = 0,0046$) y concentración de polímero ($p = 0,0185$). Para el espesor las variables más significativas fueron: relación de velocidades ($p = 0,0002$), concentración de polímero ($p = 0,0004$) y flujo de aceite ($p = 0,0039$).

Se realizó el protocolo de elaboración de membranas enfocado a obtener las características que se asemejen más a las de las membranas reportadas en la literatura. Las condiciones de operación para el protocolo fueron: concentración de polímero de 30 %p/p, temperatura de extrusión de 215 °C, relación de velocidades de 1,3 y flujo de aceite de 0,4 g/min. Al utilizar las condiciones anteriores, se obtuvieron membranas de estructura porosa con diámetro y espesor de 1051 y 221,7 μm , respectivamente y que corresponden a los valores obtenidos más cercanos a lo reportado en la literatura.

RECOMENDACIONES

Se sugiere estudiar el efecto del choque térmico entre la fibra y el baño de enfriamiento con el fin de aumentar la porosidad y disminuir el diámetro de poro de las membranas obtenidas. Para esto, se plantean dos posibles opciones: el aumento de la temperatura del baño de enfriamiento o el aumento de la distancia del *spinneret* al baño de enfriamiento. Como opción adicional, se puede plantear el uso de un agente de coagulación en la mezcla Polipropileno – Aceite de palma que facilite la formación de la estructura porosa en la membrana. De acuerdo a lo encontrado en la literatura, se sugiere el dibencil sorbitol, inicialmente en concentraciones no superiores al 3% p/p.

Teniendo en cuenta que el aceite de palma es un solvente del cual no se reportan trabajos en la literatura, es importante determinar los comportamientos y cambios que éste pueda presentar al usarse a altas temperaturas o al exponerse al ambiente durante tiempos prolongados (entre otros factores). Lo anterior, con el fin de determinar la influencia de dichos cambios y comportamientos sobre las características de las membranas elaboradas.

Es importante realizar un estudio reológico de la mezcla Polipropileno – Aceite de Palma. Con dicho estudio, podría determinarse el efecto que tienen las condiciones de operación del piloto sobre la viscosidad de la mezcla y cómo ésta influye sobre las características de las membranas elaboradas.

IMPACTOS GENERADOS

Se creó una nueva línea de investigación en Elaboración de membranas orgánicas hidrófobas, en términos de conocimiento e infraestructura básica, y en particular utilizando polipropileno y un nuevo solvente (aceite de palma) del cual no se reportan estudios en la literatura y los cuales son materia prima colombiana.

Se han propuesto y desarrollado tres proyectos de investigación de pregrado complementarios a la temática (2 finalizados y el otro actualmente en curso en el área de elaboración de membranas planas de polietileno) y actualmente un joven investigador continua trabajando en la temática de fibras huecas de polipropileno y su mejoramiento, de acuerdo a las consideraciones sugeridas por el presente trabajo de Maestría.

Se presentó una ponencia en el XXVII Congreso Interamericano y Colombiano de Ingeniería Química.

Se están redactando dos artículos para su publicación en la revista Ingeniería y Competitividad de la Universidad del Valle en la temática de membranas poliméricas.

BIBLIOGRAFÍA

BILLMAYER JR., Fred W.. Textbook of polymer science. John Wiley and Sons. New York, 2004.

CHA, B. J.; CHAR, K.; KIM, J. J.; KIM, S. S.; KIM, C. K.. The effects of diluent molecular weight on the structure of thermally-induced phase separation membrane. Journal of Membrane Science 108. South Korea, 1995.

CORADO, Hosni. Diseño de un bioreactor de membrana para la regeneración de las aguas residuales en un establecimiento hotelero. Universidad de San Carlos. Guatemala, 2010.

CORPODIP. Aspectos económicos de la implementación de la tecnología de producción de biodiesel a partir de aceite de palma. Colombia, 2006.

CHOU, W. L. & YANG, M. C.. Effect of take-up speed on physical properties and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. Journal of Membrane Science 250. Taiwan, 2005.

CUARTAS, Beatriz. Tecnología de Membrana. Grupo de Investigaciones Ambientales. 1999.

MONTGOMERY, Douglas. Design and analysis of experiments. John Wiley and Sons. New York, 1991.

FRANCO, Julianna; KENTISH, Sandra E.; PERERA, Jilksa M.; STEVENS, Geoff W.. Fabrication of a superhydrophobic polypropylene membrane by deposition of a porous crystalline polypropylene coating. Journal of Membrane Science 318. Australia, 2008.

GOZÁLVEZ, José. Fabricación de membranas de acetato de celulosa aptas para ósmosis inversa y nanofiltración mediante el método de inversión de fase. Tesis Doctoral. España, 1998.

GUIZARD, Christian. Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan. Universidad de los Andes. Venezuela, 1999.

KIM, Jae-Jin; HWANG, Jeong Rim; KIM, Un Young; KIM, Sung Soo. Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* 108. South Korea, 1995.

KIM, Jinho; KIM, Sung Soo; PARK, Minsoo; JANG, Moonseog. Effects of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching. *Journal of Membrane Science* 318. South Korea, 2008.

LIN, Y. K.; CHEN, G.; YANG, J.; WANG, X. L.. Formation of isotactic polypropylene membranes with bicontinuous structure and good strength via thermally induced phase separation method. *Desalination* 236. China, 2009.

LIU, Sijun; ZHOU, Chixing; YU, Wei. Phase separation and structure control in ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane. *Journal of Membrane Science* 379. China, 2011.

LOH, C. H.; WANG, R.; SHI L.; FANE A. G.. Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives. *Journal of Membrane Science* 380. Singapore, 2011.

LUO, Benzhe; ZHANG, Jun; WANG, Xiaolin; ZHOU, Yuan; WEN, Jianzhi. Effects of nucleating agents and extractants on the structure of polypropylene microporous membranes via thermally induced phase separation. *Desalination* 192. China, 2006.

LUO, Benzhe; ZONGHUAN, Li; ZHANG, Jun; WANG, Xiaolin. Formation of anisotropic microporous isotactic polypropylene (iPP) membrane via thermally induced phase separation. Desalination 233. China, 2008.

MARTÍNEZ ALVARADO, Javier Camilo & PEÑARANDA LÓPEZ, Alba Lucía. Planteamiento de un modelo matemático para la evaluación de la evaporación osmótica como método de concentración de hidrolizados de almidón de yuca. Director: Carlos Jesús Muvdi Nova. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2013.

MATSUYAMA, Hideto; BERGHMANS, Stephane; LLOYD, Douglas R.. Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation. Polymer 40. Japan, 1999.

MATSUYAMA, Hideto; YUASA, Masuo; KITAMURA, Yoshiro; TERAMOTO, Masaaki; LLOYD, Douglas R.. Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation. Journal of Membrane Science 179. Japan, 2000.

MATSUYAMA, Hideto; MAKI, Taisuke; TERAMOTO, Masaaki; ASANO, Kouichi. Effect of polypropylene molecular weight on porous membrane formation by thermally induced phase separation. Journal of Membrane Science 204. Japan, 2002.

MATSUYAMA, Hideto; OKAFUJI, Hajime; MAKI, Taisuke; TERAMOTO, Masaaki; KUBOTA, Noboru. Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation. Journal of Membrane Science 223. Japan, 2003.

ORTIZ LÓPEZ, Santiago Andrés. Investigación de los derivados de la palma africana, sus beneficios y aplicación en la gastronomía. Tesis de grado. Universidad Tecnológica Equinoccial. Ecuador, 2014.

QTAISHAT, M.; RANA, D.; KHAYET, M.; MATSUURA, T.. Preparation and characterization of novel hydrophobic/hydrophilic polyetherimide composite membranes for desalination by direct contact membrane distillation. Journal of Membrane Science 327. Canada, 2009.

ROH, Juhn; RAMASWAMY, Senthilkumar; KRANTZ, William B.; GREENBERG, Alan R.. Poly (ethylene chlorotrifluoroethylene) membrane formation via thermally induced phase separation (TIPS). Journal of Membrane Science. United States, 2010.

SOTTO, Arcadio. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos fenólicos y ácidos carboxílicos. Universidad Rey Juan Carlos. España, 2008.

STROPNIK, Crtomir & KAISER, Vladimir. Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes. Desalination 145. Slovenia, 2002.

TANG, Na; JIA, Qian; ZHANG, Huanju; LI, Jinjin; CAO, Sha. Preparation and morphological characterization of narrow pore size distributed polypropylene hydrophobic membranes for vacuum membrane distillation via thermally induced phase separation. Desalination 256. China, 2010.

TOBO, Oscar. Estudio para la elaboración de membranas planas de polietileno por el método TIPS usando aceite de palma como solvente. Director: Carlos Jesús Muvdi Nova. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 2014

VAN DE WITTE, P.; DIJKSTRA, P. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; FEIJEN J.. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. Journal of Membrane Science 117. Netherlands, 1996.

YANG, M. C. & PERNG J. S.. Microporous polypropylene tubular membranes via thermally induced phase separation using a novel solvent. *Journal of Membrane Science* 187. Taiwan, 2001.

YANG, Zhensheng; LI, Pingli; CHANG, Heying; WANG, Shi-Chang. Effect of diluent on the morphology and performance of IPP hollow fiber microporous membrane via thermally induced phase separation. *Research Notes*. China, 2006.

YANG, Zhensheng; LI, Pingli; XIE, Lixin; WNAG, Zhi; WANG, Shi-Chang. Preparation of iPP hollow-fiber microporous membranes via thermally induced phase separation with co-solvents of DBP and DOP. *Desalination* 192. China, 2006.

ZAPATA, José Edgar. Efecto de la limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración. Universidad de Granada. España, 2006.

<http://www.portafolio.co/archivo/documento/MAM-3462189>. Consultada el 15 de Agosto de 2012.

http://www.machinist-materials.com/comparison_table_for_plastics.htm Consultada el 25 de Agosto de 2012.

<http://www.indexmundi.com/es/precios-demercado/?mercancia=aceite-de-palma&moneda=cop>. Consultada el 15 de Septiembre de 2012.

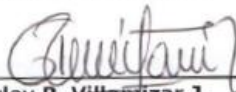
<http://www.iemm.univ-montp2.fr/>. Consultada el 7 de Octubre de 2012.

ANEXOS

Anexo A. Análisis fisicoquímico del aceite de palma usado en este trabajo.

PARÁMETROS	UNIDAD	RESULTADO	MÉTODO DE ANÁLISIS
Peróxidos	mEq O ₂ /kg	0,82	AOAC 965.33 – NTC236
Índice de Acidez (Acido Oleico)	%	0,10	AOAC 940.28 - NTC 218:1999
Índice de Refracción	---	1,465	AOAC 921.08 – NTC289
Densidad	g/mL	0,911	AOAC 985.19 - NTC 336:2002
Humedad y Material volátil	%	0,05	NTC287:2002
Índice de Yodo	g Yodo/100 g	57,90	NTC 283:2002
Índice de Saponificación	Mg KOH/ g	196,24	AOAC 920.160- NTC 335:2002

REVISÓ Y AUTORIZÓ



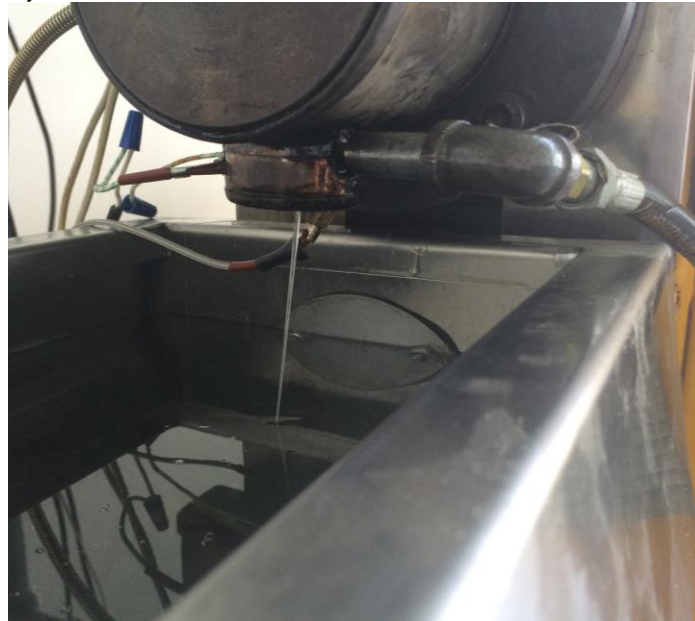
Arley R. Villamizar J.
Químico PQ2839
Coordinador de Calidad

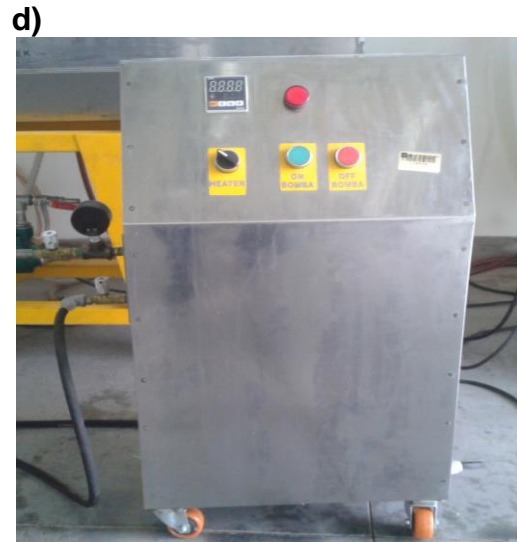
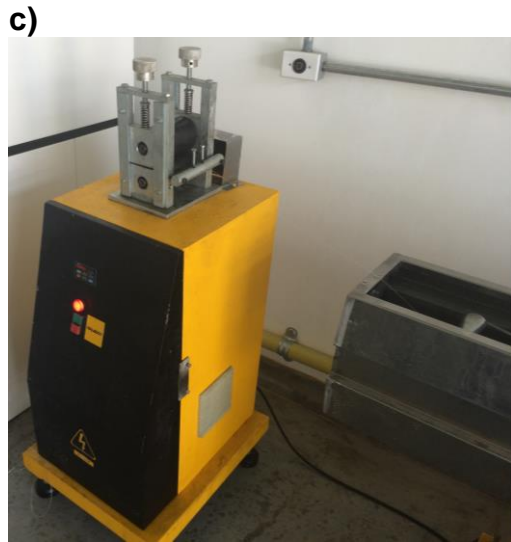
Anexo B. Piloto de elaboración de membranas implementado en el presente estudio: a) Caja de corriente principal, extrusora (tolva de alimentación, zonas y sistemas de control), baño de enfriamiento, manguera de alimentación de aceite al spinneret y caja de control para la resistencia del spinneret; b) Spinneret, resistencia para spinneret, entrada de aceite al spinneret, fibra elaborada; c) Sistema de recolección; d) Sistema de alimentación de aceite para el spinneret.

a)



b)





Anexo C. Protocolo de elaboración de membranas de fibra hueca de polipropileno por el método TIPS usando aceite de palma como solvente.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se realizó un protocolo de funcionamiento del equipo que consiste en los siguientes pasos (Nota: Las condiciones de operación son las recomendadas de acuerdo al análisis de resultados):

- a) Encender el interruptor de la caja de electricidad principal
- b) Encender cada uno de los sistemas de control (calentamiento) de la extrusora, uno para cada zona (4 en total). La temperatura para las cuatro zonas es 215 °C. El tornillo se debe poner en funcionamiento dos horas después de haber realizado el encendido de los sistemas de control, con el fin de garantizar que el polímero acumulado en la extrusora esté completamente fundido.
- c) Abrir la válvula que permite el paso de agua hacia la zona cercana al motor evitar que la zona 1 de la extrusora se sobrecaliente. El agua que sale de

este sistema se puede llevar al tanque de agua para llenarlo hasta que el agua cubra completamente los rodillos de recolección. Al finalizar el llenado del tanque, el agua de salida del sistema debe verterse continuamente al desagüe.

- d)** Encender el tornillo y alimentar polímero puro (*pellets*) a través de la extrusora para realizar una purga y remover la suciedad y residuos de la prueba anterior. Este procedimiento se hace sin conectar el *spinneret* y se realiza hasta que el polímero a la salida de la extrusora tenga apariencia completamente traslúcida (similar al *pellet*) y libre de suciedad.
- e)** Utilizar un tubo hueco metálico (construido específicamente para el equipo) con la misma rosca que el *spinneret* para remover la suciedad del cabezal. Para esto, dicha pieza debe instalarse y retirarse varias veces en el cabezal hasta que no se observe suciedad en la rosca.
- f)** Conectar el *spinneret* al cabezal de la extrusora. Adicionalmente, se debe adicionar una resistencia (con sistema de control) alrededor de las paredes del *spinneret* para garantizar que su temperatura sea la misma que la del cabezal (última zona de la extrusora). Se recomienda hacer este procedimiento lo más pronto posible antes de que el *spinneret* se caliente y así evitar quemaduras. Finalmente, se enciende la resistencia para que el *spinneret* alcance la temperatura del cabezal lo cual tarda 20 minutos aproximadamente.
- g)** Cuando el *spinneret* alcance la temperatura deseada, se debe encender la bomba de alimentación del aceite hacia el interior del *spinneret* a razón de 0,4 g/min hasta que se evidencia la salida del flujo de aceite en la boquilla. Cuando ya se vea un flujo de aceite de salida, se comienza a alimentar la mezcla de 30% p/p de polipropileno.

- h)** Alimentar la mezcla de 30% p/p de polipropileno en la extrusora a una razón de 16 rpm.
- i)** Al caer la fibra en el baño de enfriamiento, se debe llevar hasta el sistema de recolección el cual debe funcionar a 21 rpm aproximadamente para obtener una relación de velocidades cercana a 1,3.
- j)** Las fibras obtenidas se sumergen en un baño de hexano durante 24 horas para retirar todo el aceite y obtener así la membrana. Las membranas obtenidas tendrán una estructura porosa (a mejorar de acuerdo a las recomendaciones) y un diámetro y espesor de 1064 y 223 μm (valores aproximados), respectivamente.