

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UNA MEMBRANA CELULÓSICA POR INCLUSIÓN DE UN HIDROGEL

L. Peláez, M^a. I. Vázquez, J. Benavente

Dpt. Física Aplicada I, Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga, 29017 Málaga, J_Benavente@uma.es

Resumen: La inclusión en una membrana de celulosa regenerada (CR), un material altamente hidrófilo y elástico, de un hidrogel facilita su manejo y, consecuentemente, su utilización en distintos dispositivos. La nueva membrana RC-Gel ha mostrado su estabilidad incluso en situaciones adversas, como es el caso de procesos de flujo con disoluciones acuosas de NaCl. Además, la comparación entre las medidas de espectroscopía de impedancias y de difusión salina (disoluciones de NaCl en un amplio intervalo de concentraciones) realizadas con la membrana celulósica original y modificada con el hidrogel ha permitido determinar parámetros electroquímicos característicos de la nueva membrana y su estabilidad.

Palabras clave: membranas, celulosa regenerada, hidrogel, espectroscopia de impedancia, difusión.

1. INTRODUCCIÓN.

La celulosa regenerada (CR) es un material usado en la fabricación de membranas para diferentes procesos de separación, pues su carácter altamente hidrófilo es un factor que ayuda a moderar la reducción en el flujo (de volumen o soluto, dependiendo del proceso) asociada a la colmatación o ensuciamiento (“fouling”) de las membranas, causado principalmente por la adsorción/deposito de partículas sobre la membrana [1]. La alta elasticidad, junto con la hidrofiliidad de este tipo de membranas, nos ha permitido su modificación mediante la inclusión de diferentes agentes en la estructura de la membrana (nanopartículas lipídicas o de plata, dendrímeros, quantum dots,...) por simple inmersión en disoluciones acuosas de los mismos [2-3]. Estas modificaciones afectan, lógicamente, a las propiedades fisico-químicas y de transporte de la membrana celulósica original, pero también suministran un soporte para las propias sustancias modificantes, facilitando en muchos casos su manejo e inclusión en dispositivos específicos.

Otro tipo de material de gran interés, son los hidrogeles (naturales y sintéticos) [4]. Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales e hidrofílicas, capaces de absorber grandes cantidades de agua (o fluidos biológicos) sin disolverse, que se forman entrecruzando las cadenas poliméricas covalentemente o mediante enlaces débiles como los puentes de hidrógeno, lo que les confiere estabilidad estructural. Entre las aplicaciones más comunes de los hidrogeles destacan las relacionadas con la agricultura (mantener la humedad de la tierra), industria del papel y adsorbentes, soportes para catalizadores, industria farmacéutica y biomedicina (filtros biomiméticos, liberación de fármacos,...) [5].

En este trabajo se estudia la posibilidad de inclusión de un hidromel sintético (PEG-DMA) en la estructura de

una membrana de celulosa regenerada y su efecto en el transporte difusivo de disoluciones acuosas de NaCl y en parámetros electroquímicos característicos de la membrana y del propio hidrogel, así como en la estabilidad de la misma.

2. EXPERIMENTAL.

Como estructura soporte se ha utilizado una membrana celulósica plana, suministrada por Cellophane Española S.A., con un contenido de 0,03 kg/m² de celulosa regenerada (membrana CR-3) y un grado de hinchamiento de ~ 102%. El hidrogel, suministrado por el Prof. Nielsen (Departamento de Biofísica, Universidad Técnica de Dinamarca), se obtuvo a partir de una disolución con 65 mM de polietilenglicol-1000-dimetacrilato y 5 mM del fotoiniciador Darocur, según se describió en [6]. La membrana celulósica RC3 impregnada con el hidrogel se denominará RC-3/Gel.

La caracterización química superficial de las muestras se realizó a partir de los espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución (XPS) registrados con un equipo Physical Electronic PHI 5700, usando como fuente de excitación un ánodo de Mg (MgK_α, 15 kV, 300W) [7]. Las muestras se desecaron en alto vacío (presión menor de 4.0x10⁻⁷ Pa) durante varias horas antes de pasar a la cámara de análisis. La composición química de la superficie de las membranas se determinó usando las relaciones de áreas de los picos principales de cada elemento, pesadas con los factores de sensibilidad suministrados con el software del equipo, y tras realizar la sustracción integrada del fondo [8].

La caracterización eléctrica de las membranas se ha realizado a partir de las medidas de impedancia, realizadas con un analizador de respuesta en frecuencia (FRA, Solartron 1260), conectado a sendos electrodos de platino, entre los que se colocaba la membrana, encastados en un estructura de metacrilato cerrada por

tornillos (sistema: electrodo/membrana/electrodo). El voltaje máximo aplicado es de 10 mV y se han determinado 100 puntos, en un rango de frecuencia comprendido entre 1 Hz y 10 MHz. Las membranas RC-3 y RC-3/Gel se caracterizaron en estado hidratado, esto es, tras haber estado sumergidas en agua destilada y su superficie secada con papel de filtro.

La célula de medida empleada en los experimentos de difusión es de tipo flujo terminal (“dead-end”) similar a la indicada en [9] y consta, básicamente, de dos semi-cámaras de vidrio entre las que se sitúa la membrana, soportada entre dos juntas de silicona, con un imán teflonado en cada semi-cámara, accionados mediante un agitador exterior (Redox B212), habiéndose realizado las medidas a 550 rpm para minimizar el efecto de la polarización de concentración en cada interfase membrana-disolución. La permeabilidad difusiva se obtiene a partir del flujo de soluto (J_s) que atraviesa la membrana bajo una diferencia de concentración $\Delta C = C_d - C_r$. El paso de soluto a través de la membrana se determina a partir de la variación temporal de la conductividad de la disolución dadora (C_d) y receptora (C_r , agua destilada en el instante inicial), medidas con dos células de conductividad conectadas a un conductivímetro (Crison CLP 31), una en cada semi-cámara, para distintos valores de la concentración donadora de NaCl ($5 \times 10^{-3} \text{ M} \leq C_d (\text{M}) \leq 0.4 \text{ M}$).

3. RESULTADOS.

La presencia del hidrogel en la superficie de la membrana celulósica se ha determinado mediante el análisis de los espectros de XPS, y en la Tabla 1 se indican los porcentajes de las concentraciones atómicas (% C.A.) de los elementos existentes en la superficie de las membranas RC-3 y RC-3/Gel. Aunque los elementos característicos tanto del soporte celulósico como del hidrogel son carbono y oxígeno, también hay que considerar la posible inclusión de otros elementos durante el proceso de fabricación de la membrana celulósica (adición de sílice para favorecer/aumentar su plasticidad [10]) y otros asociados a contaminación ambiental (carbono y nitrógeno, básicamente [11]), tal como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones atómicas en % de los elementos en la superficie de las membranas.

membrane	C (%)	O (%)	N (%)	Si (%)
RC-3	63.8	34.5	0.1	1.6
RC-3(h)	64.7	20.5	0.1	14.7
RC-3/Gel	62.3	27.4	0.4	9.9

Además, el carácter hidrófobo del silicio puede provocar su reorientación hacia el exterior en muestras hidratadas [12], como parece ser que ocurre en la membrana RC-3/Gel, originando el aumento en el % de Si detectado en la superficie de esta membrana. Con el fin de confirmar este hecho, en la Tabla 1 también se han incluido los valores en % de las concentraciones atómicas para una muestra de la membrana RC-3

después de su inmersión en agua destilada (membrana RC-3(h)), y el aumento en el % de Si obtenido parece confirmar esta hipótesis. En este caso, la reducción del 30 % obtenida en el porcentaje de este elemento en la membrana RC-3/Gel podría relacionarse con el recubrimiento superficial de la misma por el hidrogel.

Para establecer la presencia del hidrogel en la estructura de la membrana celulósica se ha considerado posibles cambios en parámetros eléctricos característicos del propio material. La Fig. 1 muestra los diagramas de impedancias obtenidos para ambas membranas (diagrama de Nyquist, $-Z_{\text{img}}$ frente a Z_{real} , Fig. 1.a; diagrama de Bode, Z_{real} frente a la frecuencia, Fig. 1.b). En ambos casos, las curvas muestran la forma de un semicírculo, aunque existen claras diferencias asociadas a la presencia del hidrogel en la membrana celulósica, tanto en la interfase electrodo-membrana (generalmente atribuida a frecuencias menores de 1 kHz), lo que confirmaría los resultados de XPS, como en la propia membrana (altas frecuencias).

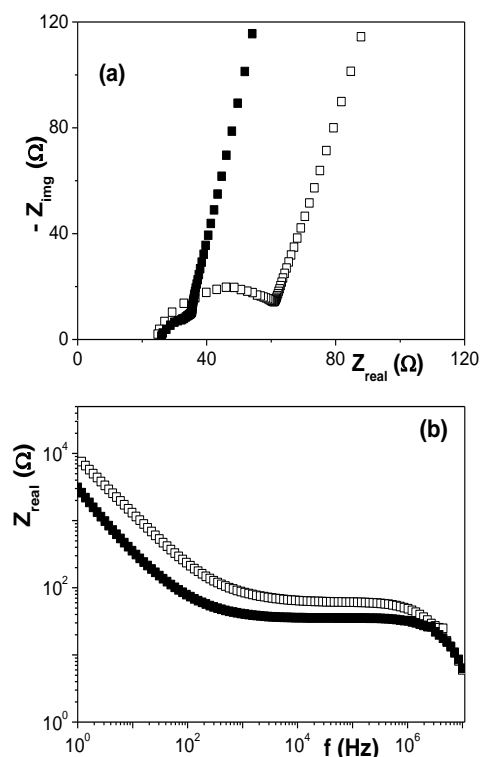


Figura 1. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) para las membranas RC-3 (□) y RC-3/Gel (■).

Consecuentemente, estos resultados indican claramente la presencia del hidrogel rellenando la estructura entrecruzada de las cadenas celulósicas de la membrana original, lo que da lugar a una reducción en la resistencia eléctrica de la membrana, confirmando el éxito de la modificación y el mantenimiento del hidrogel en condiciones secas (bajo una perturbación de voltaje pequeña).

Con el fin de establecer la permanencia del hidrogel en la membrana celulósica soporte en condiciones más

adversas, esto es, en contacto con disoluciones acuosas de distintas concentraciones y, consecuentemente, con flujo de materia, se han analizado los resultados de los experimentos de difusión. Se define la permeabilidad difusiva (P_d) como la relación entre el flujo de soluto que atraviesa una membrana (J_s) bajo una diferencia de concentración $\Delta C = C_d - C_r$; suponiendo condiciones de flujo estacionario será [1]:

$$J_s = (1/S_m)(dn/dt) = P_d d(C_d - C_r) \quad (1)$$

donde dn representa el número de moles de soluto que atraviesan la membrana de área S_m en un intervalo de tiempo dt . Teniendo en cuenta la condición de continuidad de la masa: $C_d^o + C_r^o = C_d^t + C_r^t = cte$, donde C_i^o corresponden a las concentraciones donadora o receptora en el instante inicial y C_i^t a esa mismas concentraciones en un cierto instante t , la Ec. (1) se puede expresar como:

$$\ln[(C_d - C_r)/\Delta C^o] = -(2S_m P_d/V).t \quad (2)$$

En la Fig. 2 se muestra la variación del parámetro $\ln[(C_d - C_r)/\Delta C^o]$ con el tiempo para ambas membranas y dos valores diferentes de la concentración donadora de NaCl. Como puede observarse en la Fig. 2, existen diferencias en los valores experimentales obtenidos con las membranas RC-3 y RC-3/Gel, siendo más significativos a mayor concentración de NaCl. El ajuste de las rectas permite determinar el valor de la permeabilidad difusiva, P_d , para cada membrana y concentración.

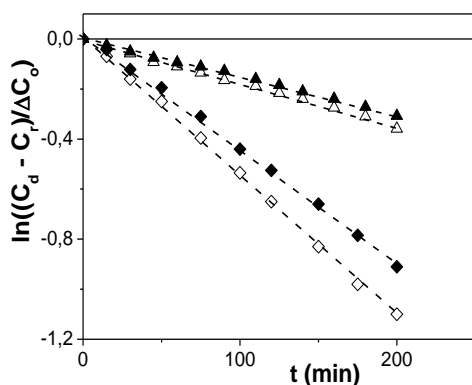


Figura 2. Variación temporal de la concentración salina en ambas semi-celulas para: $C_d = 0.05$ M NaCl, (Δ) membrana RC-3, (\blacktriangle) membrana RC-3/Gel; $C_d = 0.2$ M NaCl, (∇) membrana RC-3, (\blacktriangledown) membrana RC-3/Gel.

Las diferencias en la permeabilidad difusiva de ambas membranas se pueden observar más claramente en la Fig. 3, donde se muestra la variación de $P_d \cdot \Delta x_m$ (donde Δx_m representa el espesor de la membrana correspondiente) con la concentración de la disolución donadora. Como puede observarse en la Fig. 3, ambas membranas presentan el mismo tipo de dependencia que corresponde a una zona inicial, zona (i), con una dependencia de tipo lineal ($C_d \leq 0.05$ M NaCl), seguida

de una zona con un valor prácticamente constante, zona (ii). De acuerdo con Filipov et al [13], este tipo de curva corresponde a la combinación de efectos eléctricos y difusivos en el transporte, con predominancia de los primeros en zona (i) y de los segundos en la zona (ii), verificándose la siguiente expresión:

$$P_d \cdot \Delta x_m = (D_s X_{ef} / 2C_d) ([1 + (2C_d / X_{ef})^{1/2} - 1]) \quad (3)$$

donde D_s representa el coeficiente de difusión del soluto en la membrana y X_{ef} es la concentración efectiva de carga fija en la membrana; en la Ec. (3) se ha supuesto que el coeficiente de partición del soluto en las membranas es prácticamente 1, debido al carácter altamente hidrófilo de ambos materiales (celulosa e hidrogel) [14].

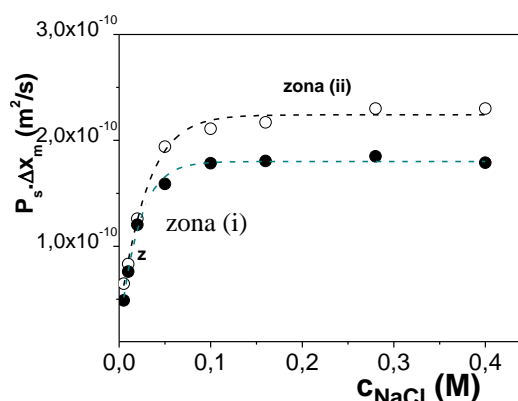


Figura 3. Variación de $P_d \cdot \Delta x_m$ con la concentración de NaCl para las membranas RC-3 (o) y RC-3/Gel (●).

El ajuste de los datos indicados en la Fig. 3 ha permitido determinar el valor del coeficiente de difusión y de la concentración de carga efectiva en las membranas RC-3 y RC-3/Gel, que se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores del coeficiente de difusión, D_s , y de la concentración de carga efectiva, X_{ef} , en las membranas RC-3 y RC-3/Gel.

membrane	D_s (m^2/s)	X_{ef} (M)
RC-3	2.20×10^{-10}	- 0.023
RC-3/Gel	1.68×10^{-10}	- 0.027

La determinación del valor de D_s en cada membrana permite determinar el efecto de las mismas en relación a la difusión libre o acuosa del NaCl, cuyo coeficiente de difusión es $D_s^o = 1.61 \times 10^{-9} m^2/s$ [15]. Por lo que, de acuerdo a estos resultados, la presencia de la membrana reduce este valor en un 86 % en el caso de la membrana celulósica RC-3, pero alcanza hasta el 90 % en el caso de la membrana RC-3/Gel. Por otro lado, la constancia de los valores correspondientes a la zona (ii) demuestra la estabilidad de la membrana modificada con el hidrogel en procesos de flujo de disoluciones acuosas, por un periodo de al menos una semana, y gradiente de concentración de 0.4 M.

Además, estos resultados permiten estimar la contribución correspondiente al hidrogel, que representa una reducción del 25 % en la difusión salina, así como una variación del 17 % en la carga fija efectiva de la membrana RC-3/Gel en estado hidratado.

4.- CONCLUSIONES.

La posible inclusión de un hidrogel en una estructura sólida de un material con alta capacidad de hinchamiento, como es el caso de la celulosa regenerada o celofán, por simple inmersión se ha verificado mediante medidas de XPS, espectroscopía de impedancias y difusión salina. Estos últimos experimentos también han puesto de manifiesto la estabilidad de la membrana modificada con el hidrogel en procesos de flujo de disoluciones acuosas para concentraciones hasta 0.4 M NaCl. Además, también han permitido determinar el efecto del hidrogel en la difusión del NaCl (25 % respecto a la membrana celulósica).

5.- AGRADECIMIENTOS.

A la Dra. Sania Ibragimova y al Prof. Claus Nielsen (Universidad Técnica de Dinamarca) por el suministro del hidrogel.

6.- REFERENCIAS

- [1] Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Ed. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [2] Vázquez, M.I., Romero, V., Hierrezuelo, J., Rico, R., López-Romero, J.M., López-Ramírez, M.R., Benavente, J., *J. Membr. Sci.* 370 (2011) 70-75.
- [3] Vázquez, M.I., Algarra, M., Benavente, J., *Carbohydrate Polymers* 131 (2015) 273-279.
- [4] Admhed, E.M., *J. Adv. Res.* 6 (2015) 105-121.
- [5] Katime, I.A., Katime, O., Katime, D., *Anales RSE Química*, Octubre-Diciembre (2005) 35-50.
- [6] Peláez, L., Romero, V., Escalera, S., Ibragimova, S., Stibius, K., Benavente, J., Nielsen C.H., *Polymers for Advanced Technologies* 22 (2011) 1381-1388
- [7] Peláez, L., Vázquez, M.I., Benavente, J., *Ceramics International* 36 (2010) 797-801.
- [8] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Ed. Perkin Elmer Co., Minneapolis, 1992
- [9] Multitechnique ESCA Software Reference Manual for the PA-ACCESS (version 6.0). Physical Electronics, Minneapolis, 1995.
- [10] Sigurdsson, S., Shishoo, R., *J. Appl. Pol. Sci.*, 66, (1997) 1591-1596.
- [11] Ariza, M.J., Benavente, J., Rodríguez-Castellón, E., in "Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Applications", pp. 257-290. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2009.
- [12] Martínez de Yuso, M^a.V., Rodríguez-Castellón, E., Benavente, J., *Proc. Engineering* 44 (2012) 1204-1206.
- [13] Filipov, A., Staros, V., Kononenko, N. Berezina, N., *Adv Colloids Interf Sci.* 139 (2008) 20-32.
- [14] Kimura, Y., Lim, H.-L., Ijima, T., *Angw. Makromol. Chem.*, 138, (1986) 151-159.
- [15] Robinson, R. A., Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions", Butterworth & Co., London, 1959