



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

TÍTULO:

“Estrategias para mejorar la eficiencia de procesos de nanofiltración: Síntesis de membranas de NF modificadas con óxido de grafeno y estudio de dinámica de fluidos por computadora”

QUE PRESENTA:

ING. FRANCISCO JAVIER GARCÍA PICAZO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SERGIO PÉREZ SICAIROS

CO-DIRECTOR:

DR. GUSTAVO ADOLFO FIMBRES WEIHS

NOVIEMBRE DE 2020

TIJUANA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO.



Instituto Tecnológico de Tijuana

“2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria”

Tijuana, Baja California, 22/Noviembre/2020
ASUNTO: Autorización de impresión de Trabajo de Tesis

DRA. YAZMIN MALDONADO ROBLES
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, “Estrategias para mejorar la eficiencia de procesos de nanofiltración: Síntesis de membranas de NF modificadas con óxido de grafeno y estudio de dinámica de fluidos por computadora.”, presentado por el Ing. Francisco Javier García Picazo, alumno del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, con número de control G12212098; informamos a usted que después de una minuciosa revisión e intercambio de opiniones, los miembros del comité manifiestan **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias, por lo que se autoriza al interesado para que proceda de inmediato a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica®
Por una Juventud Integrada al Desarrollo de México ©

DR. GUSTAVO ADOLFO FIMBRES WEIHS
SECRETARIO

DR. SERGIO PÉREZ SICAIROS
PRESIDENTE

DR. MOISES ISRAEL SALAZAR GASTELUM
VOCAL

DR. BALTER TRUJILLO NAVARRETE
SUPLENTE

C.p. Ing. Francisco Javier García Picazo
Dr. Miguel Aurelio Duarte Villaseñor – Coordinador Académico de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería.





EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

"Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Tijuana, Baja California, **09/diciembre/2020**

OFICIO No. 114/DEPI/2020
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARIBEL GUERRERO LUIS
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "**Estrategias para mejorar la eficiencia de procesos de nanofiltración: Síntesis de membranas de NF modificadas con óxido de grafeno y estudio de dinámica de fluidos por computadora**". Presentado por **C. Francisco Javier García Picazo**, alumno de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería con número de control **G12212098**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
Por una Juventud Integrada al Desarrollo de México ®



EDUCACIÓN



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN


YAZMIN MALDONADO ROBLES
JEFA DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.p. Interesado
C.p. Archivo





TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Tijuana
Posgrado en Ciencias de la Ingeniería

CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, Baja California, el día 25 del mes de noviembre del año 2020, el que suscribe Francisco Javier García Picazo, con número de control G12212098, alumno de Maestría del programa de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Sergio Pérez Sicairos, cede los derechos del trabajo titulado 'Estrategias para mejorar la eficiencia de procesos de membranas: Síntesis de membranas de NF modificadas con óxido de grafeno y estudio de dinámica de fluidos por computadora' al Tecnológico Nacional de México para su difusión, con fines académicos y de investigación en la comunidad estudiantil y científica del país.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas, código, fórmulas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor o director del trabajo. Este debe ser obtenido escribiendo a cualquiera de las siguientes direcciones de correo electrónico javier.garciapl8@tectijuana.edu.mx y sergio.perez@tectijuana.edu.mx o bien, dirigirse a las instalaciones del Instituto Tecnológico de Tijuana en Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin, Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California, conmutador 664-6078400.

Si se otorga el permiso, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo como lo indique el autor intelectual o el director del trabajo de Tesis.

A T E N T A M E N T E

FRANCISCO JAVIER GARCIA PICAZO
ALUMNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California. Conmut. (664) 6078400 Ext.
e-mail: dir_tijuana@tecnm.mx,

www.tectijuana.edu.mx



Contenido

Contenido.....	i
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tablas.....	viii
Resumen.....	ix
Abstract.....	x
Agradecimientos.....	xi
Nomenclatura.....	xiii
I. Introducción.....	1
II. Antecedentes.....	4
2.1 Introducción.....	4
2.2 Procesos de separación por membrana.....	6
2.2.1 Generalidades de los procesos de membrana.....	6
2.2.2 Microfiltración.....	7
2.2.3 Ultrafiltración.....	8
2.2.4 Ósmosis inversa.....	8
2.2.5 Nanofiltración (NF).....	9
2.3 Síntesis de membranas de nanofiltración.....	10
2.3.1 Inversión de fases.....	10
2.3.2 Polimerización en interfase.....	12
2.3.3 Características de las membranas de NF.....	15
2.3.4 Técnicas de caracterización de membranas de NF.....	16
2.4 Incorporación de nanomateriales en membranas de NF.....	17
2.4.1 Introducción.....	17
2.4.2 Óxido de grafeno.....	18

2.5	Teoría de transporte de masa	22
2.5.1	Difusión	23
2.5.2	Convección	23
2.5.3	Turbulencia.....	23
2.6	Polarización de la concentración	27
2.6.1	Introducción.....	27
2.6.2	Revisión de trabajos previos.....	28
2.6.3	Mitigación de PC mediante mezclado	30
2.7	Dinámica de Fluidos por Computadora.....	31
2.7.1	Introducción.....	31
2.7.2	CFD en canales vacíos.....	32
2.7.3	CFD en canales con espaciadores.....	33
2.7.4	Velocidad de deslizamiento inestable en sistemas de membranas	34
III.	Hipótesis	40
IV.	Objetivos	41
4.1	Objetivo general.....	41
4.2	Objetivos específicos	41
V.	Metodología	42
5.1	Materiales y métodos	42
5.1.1	Reactivos	42
5.1.2	Técnicas analíticas.....	43
5.2	Síntesis y funcionalización de GO.....	44
5.2.1	Síntesis de GO	44
5.2.2	Síntesis de N-GO	45
5.3.3	Síntesis de Cl-GO.....	45

5.3	Preparación y evaluación de membranas de NF	46
5.3.1	Preparación de la membrana de soporte	46
5.3.2	Preparación de las membranas de NF mediante PI	47
5.3.3	Evaluación del desempeño de las membranas de NF.....	48
5.3.4	Evaluación de actividad antibacteriana	50
5.4	Marco preliminar del estudio de dinámica de fluidos por computadora	51
5.4.1	Antecedentes de CFD	51
5.4.2	Especificaciones del modelo	52
5.4.3	Verificación y validación.....	55
5.4.4	Malla preliminar	57
5.4.5	Desarrollo del modelo	57
5.5	Simulaciones del estudio de CFD en CFX	58
5.5.1	Estado estacionario	58
5.5.2	Estado transitorio.....	59
5.5.3	Análisis de respuesta a frecuencia	59
5.5.4	VEO con diferente frecuencia	61
5.5.5	Imposición de una VEO con diferente amplitud	61
VI.	Resultados y discusión.....	63
6.1	Caracterización del GO funcionalizado.....	63
6.1.1	Caracterización fisicoquímica del GO sintetizado	63
6.1.2	Caracterización microscópica de GO, N-GO y Cl-GO	69
6.2	Caracterización de las membranas de NF.....	71
6.2.1	Caracterización fisicoquímica	71
6.2.2	Caracterización morfológica de las membranas de NF	72
6.2.3	Desempeño de las membranas de NF.....	76

6.2.4	Evaluación de la resistencia al bioensuciamiento.....	80
6.3	Estudio por CFD	82
6.3.1	Refinamiento adaptativo.....	82
6.3.2	Análisis de independencia de malla.....	83
6.3.3	Análisis de respuesta en frecuencia	85
6.3.4	Análisis de respuesta a diferentes frecuencias.....	92
6.3.5	Imposición de velocidad de entrada oscilatoria con diferente amplitud	95
VII.	Conclusiones	106
VIII.	Referencias.....	110
IX.	Apéndices.....	126
	Apéndice A. Remoción de sacáridos en la prueba de MWCO.....	126
	Apéndice B. Análisis de independencia de malla.....	127
	Apéndice C. Videos generados para el estudio CFD.....	127

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de los procesos de desalinización de agua.	5
Figura 2. Esquematización de un sistema de separación por membranas.	6
Figura 3. Sistema de separación por membrana con configuración de MMS.	7
Figura 4. Clasificación de los procesos de membrana de acuerdo con el tamaño de soluto.	10
Figura 5. Estructura química de los polímeros más utilizados para fabricar membranas mediante IF, polisulfona Udel [®] (PSf) y poliétersulfona Radel [®] (PES).	11
Figura 6. Esquema del método de IF para la preparación de membranas.	12
Figura 7. Esquema general del proceso de PI utilizando una diamina y tricloruro de mesoilo (adaptado de Weng et al. [40]).	13
Figura 8. Estructura química de los polímeros sintetizados mediante la técnica PI en membranas de NF: a) membrana completamente aromática formada por MPD y TMC, b) membrana semi-aromática formada por PIP y TMC.	14
Figura 9. Estructura de una membrana de NF fabricada por la técnica de PI (sección transversal).	14
Figura 10. Estructura química del óxido de grafeno.	18
Figura 11. Esquema del proceso para la preparación de membranas de NF modificadas con GO funcionalizado con almidón, reportado por Ambre et al.	21
Figura 12. Correlación de permeancia y rechazo observado para Na ₂ SO ₄ de membranas de NF modificadas con GO reportadas en la literatura.	22
Figura 13. Espectro de energía multidimensional en la dirección axial a Re=20,000 en el centro de una tubería circular con t _R de 0.5 s reportado por Ghasempour et al. [81].	26
Figura 14. Esquematización del fenómeno de polarización de la concentración.	28
Figura 15. Formas de onda del número de Reynolds para velocidad de deslizamiento estudiadas por Liang <i>et al.</i> [106].	35
Figura 16. Perfil de esfuerzo cortante local máximo, a lo largo de la superficie de la membrana, para diferentes formas de onda de velocidad de deslizamiento inestable, reportado por Liang <i>et al.</i> [106].	36
Figura 17. Gráfica de respuesta-frecuencia de la velocidad v a un impulso en la velocidad de deslizamiento para diferentes valores de permeancia [125].	37

Figura 18. Gráfica de respuesta-frecuencia de la velocidad v a un impulso de velocidad de deslizamiento variando: a) el diámetro del filamento con $l_m/h_{ch} = 4$ y b) la distancia entre filamentos con $d_f/h_{ch} = 0.6$ a $Re = 425$ [126].	38
Figura 19. Ruta de síntesis de GO por el método de Tour-Marcano.	45
Figura 20. Esquema del modelo 2D con espaciadores: a) distribución de las regiones del canal y b) configuración de la celda unitaria.	53
Figura 21. Descripción de la geometría diseñada en ANSYS CFX.	54
Figura 22. Esquema del modelo de un canal de membrana con espaciadores con seis CUs y distribución de los puntos de monitoreo.	58
Figura 23. Pulso de coseno desplazado (a) y transformada discreta de Fourier del pulso coseno desplazado (b).	60
Figura 24. Caracterización fisicoquímica de los materiales a base de GO sintetizados: a) espectroscopia de FTIR, b) espectroscopia Raman, c) análisis termogravimétrico, d) espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X, e) análisis de tamaño de partícula y f) difracción de rayos-X de polvos.	67
Figura 25. Espectros de FTIR de las películas obtenidas por la reacción de PI <i>ex-situ</i> .	69
Figura 26. Caracterización microscópica de los materiales sintetizados. Micrografías obtenidas por SEM de a) GO, b) N-GO y c) Cl-GO. Micrografías obtenidas por HRTEM de d) GO, e) N-GO y f) Cl-GO.	70
Figura 27. Espectros de FTIR de las membranas de NF preparadas.	72
Figura 28. Microscopías de la superficie de las membranas de NF obtenidas por SEM: a) NF1, b) NF2, c) NF3, d) NF4, e) NF5 y f) NF6.	74
Figura 29. Secciones transversales para a) NF1, b) NF2, c) NF3, d) NF4, e) NF5 y f) NF6.	74
Figura 30. Imágenes de la topografía de las membranas obtenidas mediante AFM en modo no contacto.	76
Figura 31. Resultados de permeancia de las membranas de NF. $T=25$ °C y $P_m=80$ psig.	77
Figura 32. Retención de sales para Na_2SO_4 y $NaCl$. $T=25$ °C y $P_m=80$ psig.	77
Figura 33. Gráfica de $\log(a)$ vs $\sqrt{2} \operatorname{erfc}^{-1}[2\Gamma(z)]$ para los resultados de retención de sacáridos.	79
Figura 34. Imágenes SEM de la superficie de las membranas después de la prueba de inhibición bacteriana: a) NF1, b) NF2, c) NF3, d) NF4, e) NF5 y f) NF6.	81

Figura 35. Malla obtenida mediante refinamiento adaptativo en ANYS CFX.....	83
Figura 36. Dependencia de \overline{Sh}_{loc} y de \overline{f}_{glob} sobre la discretización utilizada para la simulación en estado estacionario.....	84
Figura 37. Respuesta de la velocidad v a la perturbación en la velocidad de oscilación (a). Series de tiempo en: b) $\overline{x} = 0.0$, c) $\overline{x} = 0.25$, d) $\overline{x} = 0.50$, e) $\overline{x} = 0.75$ y f) $\overline{x} = 1.0$	86
Figura 38. Respuesta de la velocidad v , al pulso en la velocidad de entrada, en el canal para diferentes posiciones en la dirección x	88
Figura 39. Relación de la razón de amplitud en la velocidad v , en función de la posición en la dirección x y de la frecuencia.	88
Figura 40. Series de tiempo de la respuesta en la concentración de sal a la perturbación en la velocidad de entrada en a) $\overline{x} = 0.0$, b) $\overline{x} = 0.25$, c) $\overline{x} = 0.50$, d) $\overline{x} = 0.75$ y e) $\overline{x} = 1.0$	90
Figura 41. Respuesta de la concentración de sal, al pulso en la velocidad de entrada, en el canal para diferentes posiciones en la dirección x	91
Figura 42. Respuesta en la velocidad v para una VEO con diferente frecuencia, en $\overline{x} = 1.0$	93
Figura 43. Respuesta en la velocidad v para una VEO con diferente frecuencia, en $\overline{x} = 0.25$	93
Figura 44. Resultados in-silico para \overline{Sh}_{loc} , imponiendo una VEO de diferente frecuencia.	95
Figura 45. Respuesta de \overline{Sh}_{loc} (negro) para una VEO y ajuste multi-paramétrico, Sh_{loc}^* (rojo) para: a) $\overline{U}_{sen,A} = 0.001$, b) $\overline{U}_{sen,A} = 0.005$, c) $\overline{U}_{sen,A} = 0.01$, d) $\overline{U}_{sen,A} = 0.05$ y e) $\overline{U}_{sen,A} = 0.10$	97
Figura 46. Dependencia de κ_1 (a) y P_B (b) de la amplitud de la oscilación $\overline{U}_{sen,A}$	100
Figura 47. Relación entre $\overline{U}_{sen,A}$ y la razón transferencia de masa/potencia de bombeo.....	101
Figura 48. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\overline{U}_{sen,A} = 0.0005$	102
Figura 49. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\overline{U}_{sen,A} = 0.001$	102
Figura 50. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\overline{U}_{sen,A} = 0.005$	103
Figura 51. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\overline{U}_{sen,A} = 0.01$	104
Figura 52. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\overline{U}_{sen,A} = 0.05$	105
Figura 53. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\overline{U}_{sen,A} = 0.1$	105

Índice de Tablas

Tabla 1. Métodos de caracterización de membranas comúnmente utilizados.	17
Tabla 2. Número de Reynolds crítico bajo diferentes condiciones de flujo.	26
Tabla 3. Valores de las constantes bajo diferentes condiciones hidrodinámicas.	29
Tabla 4. Composición de las fases utilizadas para la PI.	47
Tabla 5. Condiciones en la frontera utilizadas en CFX.	54
Tabla 6. Fracción másica relativa por tipo de átomo obtenida por deconvolución de las señales de XPS.	68
Tabla 7. Composición atómica de los materiales de GO sintetizados obtenida por análisis EDS.	71
Tabla 8. Resumen de resultados de las pruebas de desempeño.	80
Tabla 9. Valores de los parámetros de la función de ajuste para cada $\bar{U}_{sen,A}$ utilizada en el análisis de respuesta a velocidad oscilatoria.	98
Tabla A. 1. Rechazo de sacáridos ara las diferentes membranas, determinado por COT.	126
Tabla A. 2. Resultados del análisis de independencia de malla para las mallas generadas.	127
Tabla A. 3. GCI para las mallas analizadas.	127
Tabla A. 4. Descripción de los videos generados en ANSYS CFX para la prueba de respuesta en frecuencia.	128
Tabla A. 5. Descripción de los videos generados en ANSYS CFX para la prueba de respuesta a una VEO con diferente amplitud.	128

Resumen

“Estrategias para mejorar la eficiencia de sistemas de nanofiltración: Síntesis de membranas de NF modificadas con óxido de grafeno y estudio de dinámica de fluidos por computadora.”

Los procesos de nanofiltración (NF) han sido de gran interés en el tratamiento de agua y, recientemente, se han empleado para la desalinización de agua. Uno de principales retos en el desarrollo de nuevas tecnologías para NF es incrementar el flujo de permeado sin comprometer el rechazo de sales. Sin embargo, al hacer esto se agudizan los efectos de la polarización de la concentración.

En este trabajo se abordan dos enfoques para incrementar la eficiencia de los procesos de NF: i) mejorar las propiedades intrínsecas de la membrana, a través de la adición de óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) funcionalizado y ii) analizar la eficiencia de un sistema de NF al imponer un flujo oscilatorio.

Se desarrolló un método para funcionalizar GO de una sola etapa y se incorporó este material durante la síntesis de membranas de NF, de tal forma que se promuevan las interacciones covalentes entre la película de poliamida y el óxido de grafeno. La adición de GO funcionalizado resultó en una permeancia hasta 60% mayor que las membranas convencionales. Las membranas modificadas con GO presentaron mayor capacidad para rechazar NaCl y Na₂SO₄.

Los modelos de dinámica de fluidos por computadora (CFD, por sus siglas en inglés) contribuyen a describir el comportamiento de los fenómenos de transporte en los procesos de membrana, permitiendo la optimización de algunos parámetros críticos en la operación de estos sistemas.

Un estudio por CFD es utilizado en este trabajo para determinar si la intensidad de una perturbación oscilatoria tiene un efecto sobre la posición de ocurrencia de vórtices, y como esto incide en la eficiencia de sistemas de separación por membrana. La frecuencia de mayor respuesta para un canal con obstrucciones también es analizada.

Palabras clave: nanofiltración, desalinización, óxido de grafeno, estudio CFD, flujo inestable.

Abstract

“Strategies for improving the efficiency of membrane processes: Synthesis of graphene oxide modified NF membranes and computational fluid dynamics study”

Nanofiltration (NF) processes have attracted significant interest in water treatment and are recently been applied for water desalination. Among the main issues facing nanofiltration is the need to increase water flux without compromising salt rejection. However, achieving this can increase the effects of concentration polarization.

In this work we address two approaches to increase the efficiency of NF based processes: i) improving the intrinsic properties of the membrane by addition of functionalized graphene oxide (GO) and ii) analyzing the efficiency of a NF system when applying and oscillatory impulse.

A facile one-pot method to functionalize GO was developed and the synthesized material was incorporated into NF membranes during fabrication. In this way, we propose a method to promote covalent interaction between the PA layer and GO. The addition of functionalized GO resulted in an increase in permeance up to 60% compared to conventional membranes. Modified membranes presented higher salt rejection capacity for NaCl and Na₂SO₄.

Computational flux dynamics (CFD) models contribute to analyze the behavior of transport phenomena through membranes, thus enabling the optimization of some critical parameters when testing a NF membrane.

A CFD study is performed to determine the effect of the amplitude of an oscillatory velocity on the location of vortex shedding and on the efficiency of membrane processes. The frequency of maximum response is also analyzed.

Keywords: nanofiltration, desalination, graphene oxide, CFD study, unsteady flow.

Agradecimientos

Me gustaría dedicar esta sección a reconocer la labor de las personas que hicieron este trabajo posible. En primera instancia quiero agradecer al Instituto Tecnológico de Tijuana y al Posgrado en Ciencias de la Ingeniería por facilitarme muchas de las herramientas para realizar este trabajo.

En especial me gustaría agradecer al Dr. Sergio Pérez Sicairos, quien me ha guiado y apoyado durante la realización de esta tesis. Sus enseñanzas han sido fundamentales para desarrollar valiosas habilidades y conocimientos sobre todo en el área de caracterización de materiales y tecnología de membranas. Destaco la confianza que ha depositado en mí durante la realización de este trabajo, es para mí invaluable.

También quiero reconocer al Dr. Gustavo A. Fimbres Weihs por su mostrarse siempre en la mejor disposición de colaborar. Sus conocimientos han sido fundamentales para comprender el alcance del análisis por CFD. Estoy sumamente agradecido por su paciencia y apoyo durante la realización del estudio.

Me gustaría extender mi agradecimiento a la doctora Mara Beltrán Gastélum, los doctores Moisés Salazar Gastélum, Balter Trujillo Navarrete y Julio Calva Yáñez por su apoyo en la redacción de la tesis y en algunas de las caracterizaciones realizadas.

A los doctores David Domínguez (CNyN, UNAM) y Francisco Paraguay (CIMAV, Chihuahua) por apoyarnos en las técnicas de XPS y TEM, respectivamente. Al M.C. José Muñoz y al Dr. Leonardo Trujillo (TecNM/ITTijuana) del grupo de investigación Tree Lab, por facilitar recursos de cómputo para este proyecto.

Para realizar parte de las simulaciones del estudio CFD realizado en este trabajo, se utilizó el clúster de cómputo de alto desempeño Artemis, de la Universidad de Sydney. Por lo que se extiende el agradecimiento al centro de informática de Sydney y a la Universidad de Sydney.

Un agradecimiento especial al M.C. Daniel Escobedo y al Dr. Paul Valle por su apoyo en diversos aspectos que complementaron las actividades de investigación y por su amable trato para conmigo.

Personalmente me gustaría agradecer a mis padres y mi hermano por su constante apoyo y motivación para continuar estudiando. Sin su ayuda nunca hubiera llegado a estudiar posgrado. A mi novia, Claudia, quien siempre me ha brindado su apoyo desde que me inscribí en este posgrado.

A mis compañeros durante estos dos años Mirza, Luis y José con quienes he generado una buena relación y han hecho del posgrado una experiencia integral.

Nomenclatura

Abreviatura	Descripción
AFM	Microscopia de fuerza atómica
BTC	Bis(triclorometil)carbonato, trifosgeno
CFD	Dinámica de fluidos por computadora
COT	Carbono orgánico total
CU	Celda unitaria
EDS	Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía
EOR	Especies de oxígeno reactivo
FBI	Fijación bacteriana inicial
FFT	Transformada rápida de Fourier
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
HATU	1-[Bis(dimetilamino)metilen]-1H-1,2,3-triazolo[4,5-b]piridinium 3-óxido hexafluorofosfato
HRTEM	TEM de alta resolución
IF	Inversión de fases
MDP	<i>m</i> -fenilendiamina
MEF	Método de elementos finitos
MF	Microfiltración
MMS	Módulo de membrana en espiral
MVF	Método de volúmenes finitos
MWCO	Peso molecular límite
NF	Nanofiltración
NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
OI	Ósmosis inversa
PA	Poliamida
PC	Polarización de la concentración
PES	Poliétersulfona
PI	Polimerización en interfase

PIP	Piperazina	
PM	Punto de monitoreo	
PSf	Poli(Bisphenol-A-sulfona)	
PVA	Alcohol polivinílico	
RS	Rugosidad superficial	
SEM	Microscopia electrónica de barrido	
TEA	Trietilamina	
TEM	Microscopia electrónica de transmisión	
TMC	Tricloruro de 1,3,5-Benzenetricarbonilo, tricloruro de mesoilo	
UF	Ultrafiltración	
VEO	Velocidad de entrada oscilatoria	
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	
XRD	Difracción de rayos X	
Símbolo	Descripción	Unidades
A	Área	m^2
a	Radio de Stokes-Einstein	m
\bar{a}	Radio promedio de poro	m
C	Concentración másica	$kg\ m^{-3}$
Cr	Número de Courant	
D_{AB}	Coefficiente de difusión del soluto (A) en el solvente (B)	$m^2\ s^{-1}$
d	Distancia interplanar	m
d_{Bragg}	Distancia interplanar por Ley de Bragg	m
d_h	Diámetro hidráulico	m
d_s	Diámetro del filamento	m
d_b	Diámetro de curvatura	m
e	Error relativo para una función integral	
Eps	Factor de rozamiento	
\mathbb{F}	Función integral	
$f = \frac{-d_h}{2\rho v_{eff}^2} \frac{dP}{dx}$	Factor de fricción de Fanning	

\bar{f}	Factor de fricción promedio	
$F = f \cdot h_{ch} / u_{eff}$	Frecuencia adimensional	
GCI	Índice de convergencia de malla	
h	Altura	m
\mathbf{J}	Tensor de gradiente de velocidad	
J	Flux másico neto	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
J^*	Flux másico por difusión	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
J^c	Flux másico por convección	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
k_{mt}	Coefficiente de transferencia de masa	$m\ s^{-1}$
L	Longitud del canal	m
l_s	Distancia entre filamentos	m
L_p	Permeancia	$kg\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$
MW	Peso molecular	$kg\ kmol^{-1}$
$MWCO$	Peso molecular límite	$kg\ kmol^{-1}$
\mathbb{N}	Número de elementos de la malla	
n	Distancia normal a una superficie	m
P	Presión	Pa
P_B	Potencia de bombeo requerida	W
P_m	Presión transmembrana	Pa
Q	Caudal	$m^3\ s^{-1}$
\mathbb{R}	Razón de refinamiento de malla	
RA	Razón de amplitud	
Re	Número de Reynolds	
Re_{CR}	Número de Reynolds crítico	
Re_h	Número de Reynolds hidráulico	
R_s	Rechazo de solutos	
\mathbf{S}	Parte simétrica del tensor \mathbf{J}	
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	

\overline{Sh}	Número de Sherwood local promedio obtenido <i>in-silico</i>	
Sh^*	Número de Sherwood promedio para los datos ajustados	
$St = \frac{\omega_s d_h}{\nu}$	Número de Strouhal	
T	Temperatura	$^{\circ}C$
t	Tiempo	s
t_0	Tiempo inicial	s
t_{cut}	Tiempo de corte	s
t_R	Tiempo de residencia	s
u	Velocidad en la dirección x	$m s^{-1}$
\bar{u}	Velocidad del seno de fluido adimensional	
$U_{cos} = u_{avg} \bar{U}_{cos}$	Velocidad de entrada para el pulso coseno desplazado	$m s^{-1}$
\bar{U}_{cos}	Velocidad de entrada adimensional para la función coseno desplazado	
$\bar{U}_{cos,A}$	Cambio fraccional de la velocidad de oscilación para coseno desplazado	
\bar{U}_{pulso}	Velocidad de oscilación adimensional en el canal para el pulso de coseno desplazado	
U_{sen}	Velocidad oscilatoria para perturbación sinusoidal	$m s^{-1}$
\bar{U}_{sen}	Velocidad oscilatoria adimensional para perturbación sinusoidal	
$\bar{U}_{sen,A}$	Cambio fraccional de la velocidad de deslizamiento para perturbación sinusoidal	
V	Volumen de permeado	m^3
ν	Velocidad en la dirección y	$m s^{-1}$
\mathbf{v}	Vector de velocidad	$m s^{-1}$
x	Distancia en la dirección del seno del fluido	m

\bar{x}	Distancia adimensional en la dirección del seno del fluido	
Y_i	Fracción másica del componente i	
y	Distancia en la dirección perpendicular al seno del fluido	m
\bar{y}	Distancia adimensional en la dirección perpendicular al seno del fluido	
z	Distancia en la dirección normal a x y y	m
<i>Símbolos griegos</i>	Descripción	Unidades
β	Parámetro de desplazamiento en el eje t para Sh_{loc}^*	s
δ	Longitud de la capa límite	m
Δ	Cambio en la variable	
Γ	Función de distribución de probabilidad log-normalizada	
φ	Propiedad transportada	
φ_i^n	Propiedad transportada i -ésima en la condición frontera n -ésima	
γ	Parámetro del canal	
η	Número de dimensiones	
κ_i	Parámetro de amplitud de la función de ajuste	
λ	Longitud de onda	m
λ_i	Valor propio i -ésimo del tensor $\mathbf{S}^2 + \mathbf{\Omega}^2$	s^{-2}
μ	Viscosidad dinámica	$Pa\ s$
2θ	Ángulo de entre los rayos-X incidentes y el plano de difracción	rad
ρ	Densidad	$kg\ m^{-3}$
σ_a	Desviación estándar geométrica de los tamaños de poro	m
$1/\tau$	Constante de tiempo	s^{-1}
ω	Frecuencia	s^{-1}

ω^*	Frecuencia utilizada en la función de ajuste	s^{-1}
Ω	Parte antisimétrica del tensor J	
ζ	Potencial zeta	V
<i>Subíndices</i>	Descripción	<i>Unidades</i>
$1/2$	Valor observado para la para la mitad de la razón de amplitud máxima	
A	Valor para el soluto A	
avg	Valor para el promedio	
B	Valor para el solvente B	
ch	Valor para el canal	
cut	Valor de corte	
eff	Valor efectivo	
f	Valor para la alimentación	
fin	Valor para la malla fina	
$gruesa$	Valor para la malla gruesa	
$glob$	Valor global para las condiciones del canal	
in	Valor a la entrada de la sección de membrana	
loc	Valor bajo las condiciones de flujo locales	
m	Valor en la superficie de la membrana	
out	Valor a la salida de la sección de membrana	
p	Valor para el permeado	
pl	Valor para la para la razón de amplitud máxima	
s	Valor para el desprendimiento de vórtices	
x	Componente en la dirección x	
y	Componente en la dirección y	
z	Componente en la dirección z	
w	Valor en la pared del canal	

I. Introducción

El incremento continuo en la población y la mala distribución de las zonas urbanas han provocado que la disponibilidad de agua sea una problemática a resolver en varios países. Los procesos de separación basados en membrana resultan de gran interés para proporcionar agua potable a la población, sobre todo en regiones que carecen de fuentes de agua seguras. Entre estos procesos de membrana destaca la ósmosis inversa (OI) que ha sido aplicada para la desalinización de agua de mar. Sin embargo, desde del año 2000 han surgido nuevas tecnologías que buscan reemplazar o complementar los procesos de OI. A través del desarrollo de la nanofiltración (NF) se ha buscado elevar la eficiencia de los sistemas de desalinización de agua y, a su vez, reducir el costo de producción [1]. A pesar del avance creciente de la tecnología en el área de membranas de NF, estas aún no han sido implementadas a gran escala mayoritariamente debido a diversos aspectos que limitan la productividad de estos procesos. Algunos ejemplos son la baja capacidad para rechazar solutos, la polarización de la concentración (PC) y el bioensuciamiento [2].

Las propiedades intrínsecas de las membranas, como su permeancia y capacidad para rechazar solutos, han sido objeto de diversas investigaciones donde se modifica la composición de la membrana o el método de preparación [3]. Recientemente la incorporación de materiales con área superficial alta ha mostrado gran potencial para mejorar el desempeño de las membranas de NF [4].

Entre los materiales con potencial para mejorar el desempeño de membranas de NF se encuentra el óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés), que presenta propiedades atractivas para la incorporación en membranas, tales como área superficial alta, capacidad de transporte de carga eléctrica alta, actividad antibacteriana, etc. [5]. Un buen número de investigadores han reportado mejoras en el rendimiento de las membranas al adicionar GO [6], aunque aún no se ha determinado el papel que desempeña durante la síntesis de las membranas. Además, muy pocos autores evalúan su capacidad para mitigar el bioensuciamiento [7].

Como se mencionó antes, la PC es un fenómeno que puede mermar la productividad de los procesos de membrana. Debido a la naturaleza de los procesos de separación por membrana existe una acumulación de soluto cerca de la superficie de la membrana, lo que se conoce como PC. El aumento de la concentración cerca de la superficie de la membrana produce un incremento de la presión osmótica, disminuyendo el flux de permeado y el rechazo de sales observado. Es por eso

que diversos estudios se han enfocado en la modificación de los módulos de membrana o en las condiciones de operación para reducir los efectos de la PC [8,9]. A pesar de que el fenómeno de PC ha sido ampliamente estudiado, la mayor parte de los trabajos reportados no analizan la alimentación como una solución multicomponente o simplifican el fenómeno, al tratar la difusión de cada especie como una variable independiente de las demás especies químicas.

Uno de los métodos que ha ganado fuerza en el análisis del comportamiento de la PC es el estudio de dinámica de fluidos por computadora (CFD, por sus siglas en inglés). Los estudios por CFD tienen la ventaja de ser no invasivos y, generalmente, son de menor costo que los métodos experimentales [9–11].

El trabajo descrito en esta tesis tiene como objetivo mejorar la eficiencia de los procesos de NF. Para esto se plantean dos aspectos a investigar: i) comprender el rol que desempeña el GO funcionalizado en la estructura y en el desempeño de las membranas y ii) entender el efecto de la imposición de una perturbación oscilatoria sobre la eficiencia de procesos de OI o NF.

La estructura de esta tesis comprende el Capítulo 2, donde se presenta una revisión de diversos trabajos acerca de fabricación de membranas de NF, la adición de GO en las membranas de NF y el comportamiento de la capa de polarización bajo diferentes condiciones. Habiendo revisado los principios fundamentales de este trabajo, así como trabajos previos, en el Capítulo 3 se plantean los objetivos de esta tesis.

En el Capítulo 4, se describen los métodos utilizados en este trabajo, especialmente en el proceso de síntesis y funcionalización de GO, y su incorporación de durante la fabricación de membranas de NF. También se describe la metodología para la caracterización y evaluación de las membranas. Por último, en este capítulo se describen los métodos numéricos utilizados para realizar el estudio por CFD. En el Capítulo 5 se presentan y analizan las caracterizaciones de los materiales sintetizados. Las caracterizaciones y las pruebas de desempeño de las membranas fabricadas también se presentan y discuten en el Capítulo 5. Los resultados experimentales se comparan con otros resultados reportados en la literatura. En el Capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos mediante simulación y, se realizan la verificación y validación de la solución obtenida de las ecuaciones de Navier-Stokes.

Como principales contribuciones de este trabajo se encuentran, el desarrollo de membranas a base de nanocompositos de poliamida y GO, en el que se da una interacción covalente entre ambos materiales. Las membranas preparadas poseen permeancia y capacidad de rechazo de solutos, similar o por encima de lo reportado en otros trabajos. Asimismo, se reporta un estudio CFD en el que se analiza el efecto de una velocidad de entrada oscilatoria (VEO) sobre el número de Sherwood local y la caída de presión en un canal de membrana con espaciadores.

II. Antecedentes

2.1 Introducción

El agua es primordial para la salud y la supervivencia de los seres vivos, es la base para la vida de los diferentes organismos y de los ecosistemas. Además, el agua es indispensable para el desarrollo de la sociedad y su disponibilidad está asociada con la calidad de vida de las personas [12]. Sin embargo, el desarrollo económico y social conlleva un mayor consumo de agua *per cápita*, lo que invariablemente provoca problemas de disponibilidad del recurso y de contaminación [13]. Actualmente solo el 71% de la población mundial tiene acceso a fuentes seguras de agua potable; es decir, fuentes accesibles y libres de contaminación. Se estima que para el año 2025 la mitad de la población mundial estará viviendo en regiones con escasez de agua potable [14].

Las alteraciones en los ciclos de precipitación y sequía han provocado afectaciones en las cadenas de producción de alimento y baja disponibilidad de agua potable no solo en México, sino también en distintas regiones del mundo, las cuales han sido una consecuencia del fenómeno de cambio climático [15,16]. Sumado a la reducción en el volumen de precipitación, la contaminación de las reservas de agua agudiza la problemática de escasez de este recurso. Actualmente un importante número de fuentes de agua potable contienen por lo menos algún contaminante [17]. Esto genera la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que permitan paliar esta problemática.

Desde inicios del siglo XX se han desarrollado nuevas tecnologías para aprovechar nuevas fuentes de agua, o para reutilizar fuentes que se consideraban inutilizables, con el objetivo de satisfacer la demanda actual del vital líquido por parte de la sociedad. Por su gran disponibilidad, el agua de mar representa una fuente viable para la producción de agua potable [27]. Los procesos de desalinización consisten en remover parcialmente los iones presentes en el agua de mar o salobre. Estos procesos representan métodos confiables de obtención de agua potable, siempre y cuando exista disponibilidad de fuentes de energía [18]. De forma muy general, los métodos de desalinización se pueden clasificar de acuerdo con el mecanismo de separación empleado, como se presenta en la Figura 1. Estos métodos son los que se utilizan ampliamente para procesos de desalinización, aunque cada método presenta sus limitaciones.

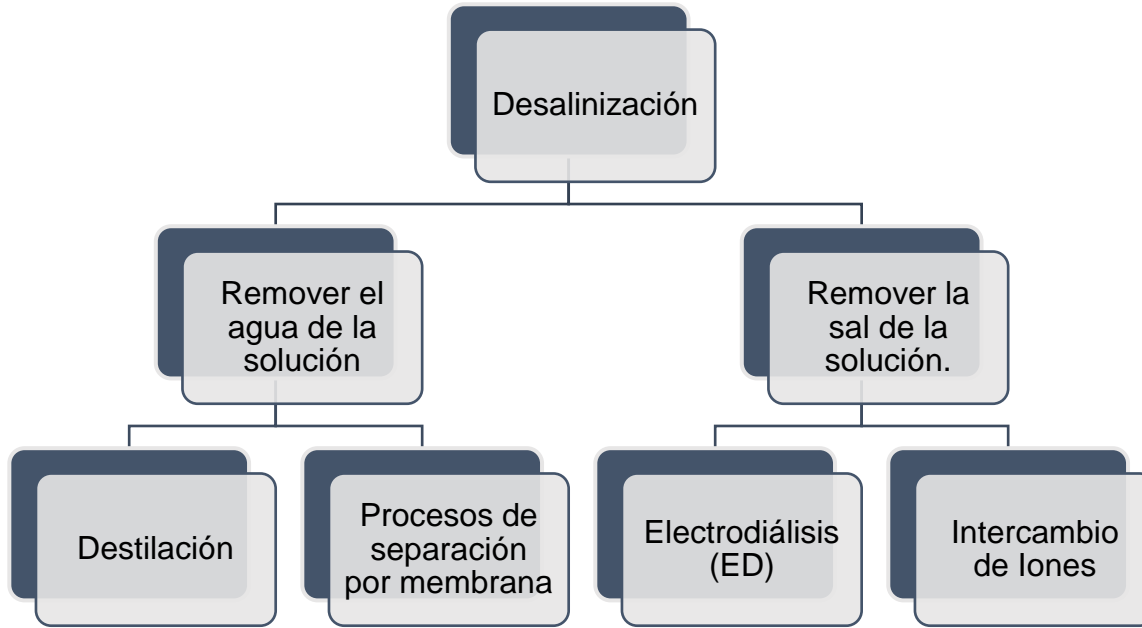


Figura 1. Clasificación de los procesos de desalinización de agua.

La ósmosis inversa (OI) es uno de los métodos de mayor desarrollo en los últimos años. Éste consiste en la separación de las sales mediante una barrera física aplicando una fuerza impulsora. A pesar de que los procesos de OI actualmente producen más de 65×10^6 m³ de agua desalinizada por día, en algunas regiones su aplicación aún resulta poco factible debido al consumo energético alto. En OI se prescinde del uso de energía en forma de calor, sin embargo, la presión requerida para forzar el paso del agua a través del medio selectivo es alta, ocasionando que la energía específica requerida sea cercana a 2.5 kW h m^{-3} [19]. Por esto, incrementar la eficiencia de los procesos de membrana es uno de los retos más importantes para proveer seguridad en el tema de agua potable.

Algunos trabajos recientes como el de Zhou *et al.* [20], propusieron el uso de membranas con mayor permeancia para reducir el costo de la desalinización de agua de mar. Estas membranas, denominadas membranas de nanofiltración (NF), van ganando terreno en el campo de la desalinización de agua. Algunos autores incluso concluyen que los procesos de OI y NF podrían ser complementarios. Para esto aún se requiere desarrollar nuevas membranas y, simultáneamente, combatir las principales limitaciones de los procesos actuales. Fane *et al.* [21] detallaron los principales retos a futuro en el campo de membranas para purificación de agua. En la siguiente

sección se describen con mayor detalle los procesos de separación por membrana, incluyendo OI y NF.

2.2 Procesos de separación por membrana

2.2.1 Generalidades de los procesos de membrana

Los procesos de separación por membrana son operaciones en las que se utiliza una fuerza impulsora, o fuerza motriz, para forzar el paso de una solución a través de un medio semipermeable denominado membrana. Las fuerzas impulsoras, sobre todo en el campo de la desalinización de agua, son a menudo presión transmembrana y potencial electroquímico [2]. En la Figura 2 se ilustra el mecanismo de separación por membrana.

Los sistemas de tratamiento de agua mediante procesos de separación por membrana son ampliamente utilizados y, de forma muy general, consisten en la separación de una corriente en dos diferentes, el flujo de permeado y el rechazo. La primera contiene la parte de la solución que ha logrado atravesar la membrana, mientras que la segunda contiene a la parte que ha sido incapaz de cruzarla [2].

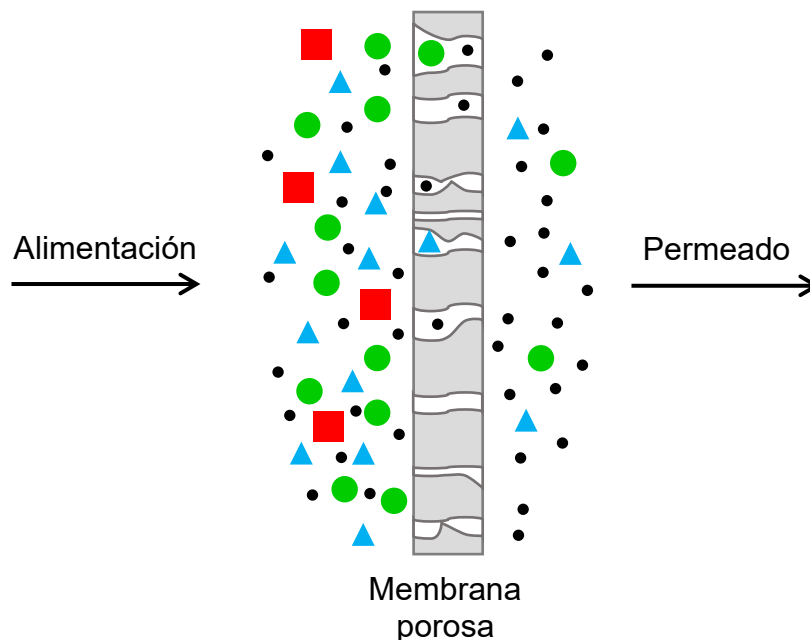


Figura 2. Esquematización de un sistema de separación por membranas.

Los procesos de membrana son sumamente versátiles gracias a la gran variedad de membranas disponibles y al creciente desarrollo de nuevos materiales en esta área de estudio. Existen aplicaciones diversas de estos procesos en tratamiento de agua residual [22], industria alimenticia [23], industria médica [24], entre otros sectores. Dentro de las ventajas de utilizar sistemas de separación por membrana está el bajo consumo de energía, la posibilidad de separación continua y su capacidad para tratar volúmenes grandes [25].

Comercialmente la configuración de módulo de membrana más utilizada es la de módulo de membrana en espiral (MMS), esta configuración permite maximizar la superficie de permeado y, además, facilitan el mantenimiento y reparación de los módulos. La configuración de un MMS se muestra en el esquema de la Figura 3.

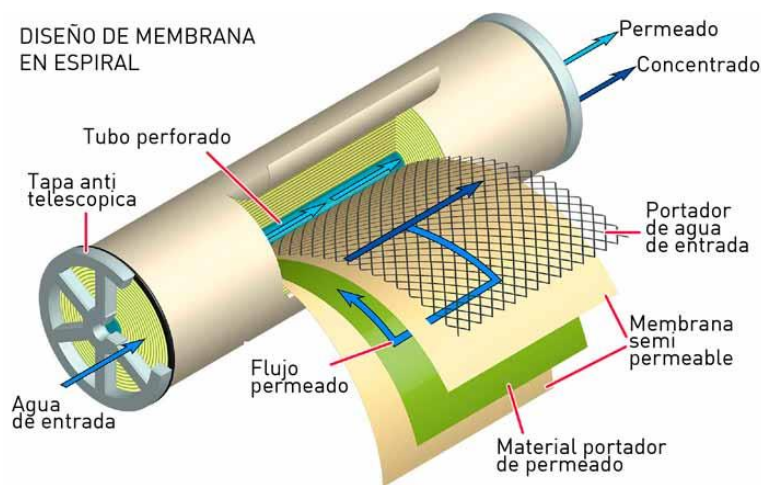


Figura 3. Sistema de separación por membrana con configuración de MMS.

Existen cuatro tipos de procesos por membrana para tratamiento de agua y la principal diferencia entre cada uno de ellos es el tamaño de poro de la membrana. De forma general los procesos de membranas son:

2.2.2 Microfiltración

La microfiltración (MF) es generalmente utilizada como etapa preliminar en sistemas de tratamiento de agua subterránea. El tamaño de poro de las membranas de MF varía generalmente desde 100 nm a 10 μm . Las partículas de diámetro menor al del poro atraviesan la membrana, mientras que las de mayor diámetro son rechazadas. Debido al tamaño de partícula relativamente grande con respecto a un átomo o molécula, las interacciones con la superficie de la membrana

son despreciables y el flujo a través de la membrana puede describirse por la Ley de Darcy (Ecuación (1)), donde el flux J a través de la membrana es proporcional a la diferencia de presión aplicada ΔP .

$$J = L_p \Delta P \quad (1)$$

donde la constante de permeancia L_p depende del tamaño y distribución de los poros [26].

La MF se utiliza en una amplia variedad de procesos industriales, donde el tamaño de la partícula que se quiere remover supera 0.1 μm . Desde hace unos años se ha utilizado para clarificar bebidas de consumo, tales como jugo, vino o cerveza, para tratar agua residual, etc. [27]. Debido al tamaño de sus poros las membranas de MF presentan permeancia mayor a $500 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ con una presión de operación entre 0.1 y 2.0 bar.

2.2.3 Ultrafiltración

Para ultrafiltración (UF) el tamaño de poro de las membranas está en el intervalo de 10 a 100 nm. Las membranas de UF tienen la capacidad de separar macromoléculas orgánicas grandes, además de bacterias, virus y coloides. El peso molecular límite (MWCO, por sus siglas en inglés) para una membrana de UF varía entre 1 y 300 kDa. Un MWCO mayor indica un tamaño de poro mayor y capacidad de rechazo menor [28].

Típicamente las membranas de UF tienen una estructura asimétrica, es decir, la estructura en ambos lados de la membrana es diferente. Una capa muy delgada (de 100 nm a 1 μm) de un material sumamente selectivo es soportado por una película más porosa y gruesa (100-200 μm). El valor típico de permeancia de una membrana de UF está en el intervalo de 50 a $500 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. La presión de operación típica de estas membranas se encuentra entre 1.0 y 5.0 bar [27].

2.2.4 Ósmosis inversa

Los procesos de ósmosis inversa (OI) son ampliamente utilizados para la desalinización de agua de mar, debido a su capacidad alta para remover sales mono y divalentes. Las membranas de OI son capaces de eliminar pequeñas moléculas y iones disueltos, incluyendo iones monovalentes como Na^+ y Cl^- . Estas membranas tienen poros sumamente pequeños (del orden de 1 nm), resultando imposible observarlos incluso por las técnicas más avanzadas de microscopía [29]. El

peso molecular límite de las membranas de OI es menor a 100 Da, por lo que se les acuña el nombre de membranas densas o compactas. Debido a la dificultad para determinar con certidumbre el tamaño de poro de estas membranas, generalmente se les caracteriza por su valor de permeancia y su capacidad de rechazo de NaCl.

Las membranas de OI presentan rechazo de NaCl superior al 99%, con permeancia menor a $1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. La presión requerida para conseguir el permeado es usualmente mayor a 60 bar (dependiendo de la salinidad de la alimentación), causando que los costos de operación de la OI aumenten significativamente [30].

2.2.5 Nanofiltración (NF)

Una alternativa para reducir la presión de operación en los sistemas de separación por membrana es utilizar membranas con mayor permeancia, como las de NF. Las membranas de NF son similares a las de OI, en el sentido de que ambas retienen iones disueltos, así como moléculas orgánicas pequeñas. La diferencia entre las membranas de NF y las de OI es que generalmente las membranas de NF presentan porcentajes de rechazo de NaCl inferiores a 90% y MWCO entre 100 y 1000 Da [31]. Sin embargo, son efectivas para remover iones divalentes, por lo que se utilizan para el suavizado de agua [32,33]. Las membranas de NF permiten obtener valores de flux razonables operando a presión significativamente más baja ($< 10 \text{ bar}$) que las de OI, por lo que resultan atractivas desde el punto de vista económico. Asimismo, presentan valores de permeancia más elevados, de entre 1 y $50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Por su gran parecido con los procesos de OI, la NF es comúnmente denominada OI de baja presión. La capacidad de remoción de solutos de las membranas se resume de forma breve en la Figura 4.

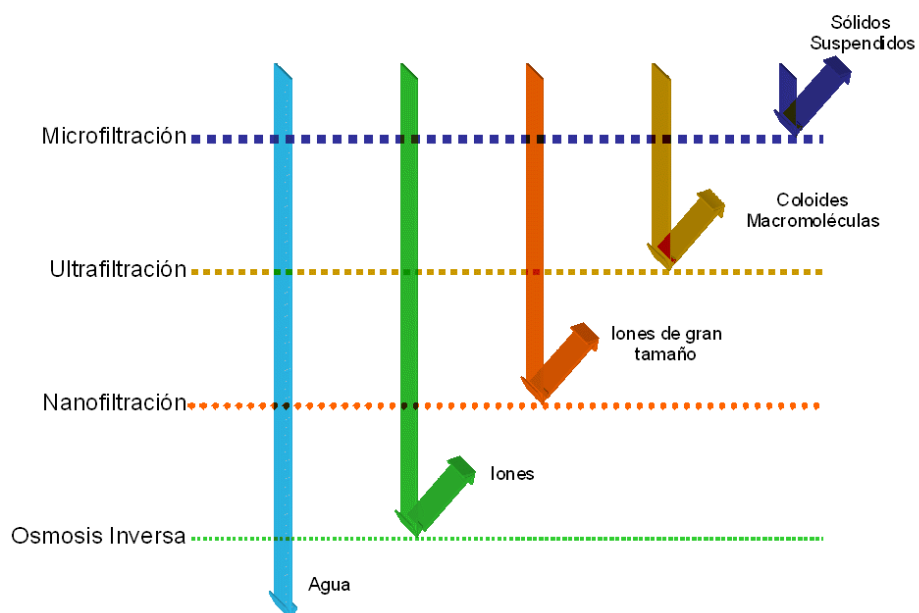


Figura 4. Clasificación de los procesos de membrana de acuerdo con el tamaño de soluto.

2.3 Síntesis de membranas de nanofiltración

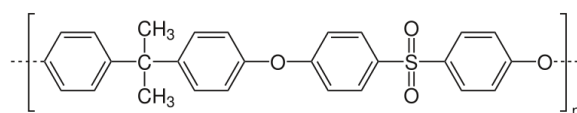
Las primeras membranas de NF aparecieron alrededor de 1988, con el objetivo de reducir la presión de operación que demandan los procesos de OI [34]. Las primeras generaciones de membranas de NF se componían de materiales celulósicos como el acetato de celulosa. La formación de la película se logra por la extrusión del polímero soportado sobre una capa porosa resistente al esfuerzo mecánico. Debido a la versatilidad de los procesos de nanofiltración y gracias al desarrollo de tecnología en el área de materiales, actualmente la fabricación de nuevas membranas de NF es un tema de gran interés y en continuo desarrollo por parte de la comunidad científica [20]. A continuación, se detallan aspectos sobre la síntesis y caracterización de membranas de NF.

2.3.1 Inversión de fases

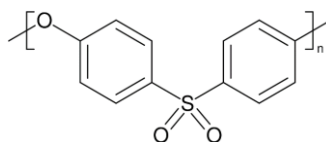
La técnica de inversión de fases (IF) consiste en formar una capa delgada con espesor controlado de una solución polimérica soportada en un material resistente (generalmente a base de celulosa), para posteriormente formar una película delgada del polímero [35]. El solvente a utilizar debe ser capaz de disolver al polímero y presentar afinidad por el agua, por lo general se utiliza *N*-metil-2-

pirrolidona (NMP). Existe una gran variedad de polímeros que se pueden utilizar para el método de IF, la característica principal de estos polímeros es su baja solubilidad en agua. Los polímeros más utilizados para la fabricación de estas membranas pertenecen al grupo de las polisulfonas. Las estructuras químicas de poli(Bisphenol-A-sulfona) (PSf) y poliétersulfona (PES) se muestran en la Figura 5. Estos dos polímeros son sumamente hidrofóbicos debido a que contienen una cantidad elevada de anillos aromáticos, propiedad que se aprovecha para fabricar membranas mediante IF. Las membranas de PSf presentan resistencia mecánica buena y resistencia al bioensuciamiento aceptable, además por sus características hidrófobas no deja residuos en el agua a tratar [36].

Para formar la película polimérica, la capa de solución debe ser enjuagada con agua para eliminar el solvente y dejar la película sobre la superficie del soporte, a esta etapa se le conoce como baño de coagulación.



Polisulfona (PSf)



Poliétersulfona (PES)

Figura 5. Estructura química de los polímeros más utilizados para fabricar membranas mediante IF, polisulfona Udel[®] (PSf) y poliétersulfona Radel[®] (PES).

Las membranas obtenidas por IF tienden a ser demasiado porosas debido a que, durante el baño de coagulación, el solvente sale de la solución polimérica dejando poros en la estructura de la membrana. Así que para cumplir con las características de una membrana de NF, generalmente se utilizan como soporte de una nueva capa. La Figura 6 muestra un resumen de las etapas del método de IF.

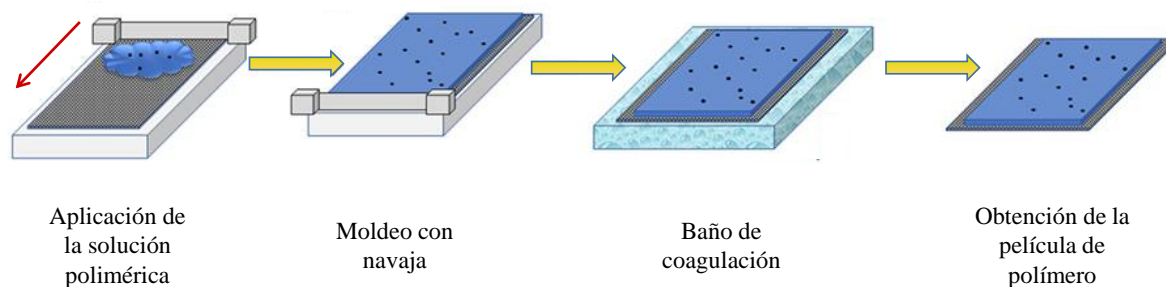


Figura 6. Esquema del método de IF para la preparación de membranas.

2.3.2 Polimerización en interfase

Las recientes investigaciones sobre síntesis de membranas para NF se enfocan principalmente en formar membranas compuestas de capa fina (TFC, por sus siglas en inglés). Aunque las primeras membranas de capa fina se obtuvieron en 1970 aún se sigue realizando investigación en relación a la mejora de la técnica [37].

La forma usual de obtener membranas de capa fina es mediante el método de polimerización en interfase (PI), el cual consiste en llevar a cabo una reacción de polimerización o policondensación sobre la superficie de un soporte [38]. Los monómeros se agregan por separado en soluciones inmiscibles, por lo que solo estarán en contacto en la interfase de las soluciones, de allí el nombre de polimerización en interfase. La Figura 7 muestra un esquema del método de PI para la obtención de membranas de NF.

Para la fabricación de membranas de NF de poliamida el proceso consiste en impregnar una membrana de soporte, generalmente de UF, con una solución acuosa que contiene 0.5-1.0% de una diamina, para después ser expuesta a una solución orgánica de algún policloruro de acilo (generalmente TMC) al 0.2-1.0%. Estos dos reactivos reaccionan en la superficie de la membrana formando una capa del polímero. El exceso de soluciones se elimina aplicando N_2 para detener la reacción [39]. Una etapa de tratamiento térmico genera el entrelazamiento de las cadenas de poliamida cubriendo los poros del soporte.

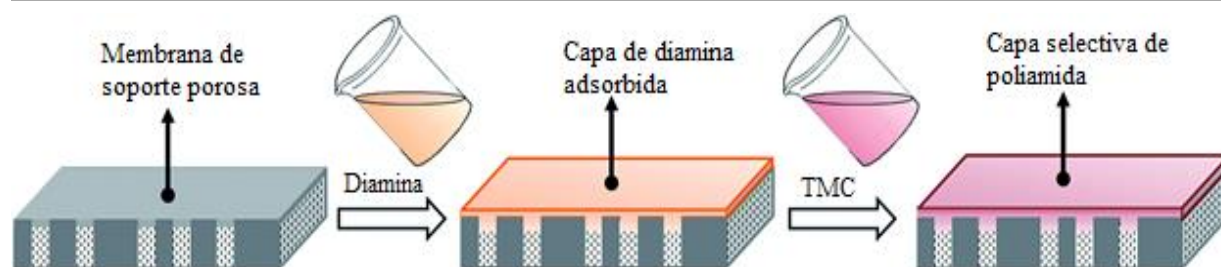


Figura 7. Esquema general del proceso de PI utilizando una diamina y tricloruro de mesoilo (adaptado de Weng *et al.* [40]).

En general las propiedades de las membranas preparadas por la técnica de PI se ven condicionadas por la naturaleza química de los monómeros utilizados para la síntesis [41,42]. Para que se forme la cadena de poliamida los monómeros deben poseer al menos dos grupos funcionales reactivos. El uso de monómeros con más de dos grupos funcionales puede modificar las propiedades de la membrana al permitir mayor entrecruzamiento y mayor número de grupos funcionales sin reaccionar. Por ejemplo, Wang *et al.* reportaron la obtención de membranas más densas y menos rugosas empleando monómeros con cuatro o más grupos cloruro de acilo en la estructura [43]. Los grupos cloruro en exceso que no reaccionan durante PI pueden hidrolizarse para formar ácidos carboxílicos, los cuales son responsables de otorgar carga superficial negativa a la membrana.

De forma práctica se han estudiado ampliamente dos monómeros diferentes de diamina: *m*-fenilendiamina (MPD) y piperazina (PIP) [37,41]. Las estructuras de los dos polímeros que se pueden formar se muestran en la Figura 8. La Figura 8a muestra la cadena de poliamida completamente aromática en la que se utiliza MPD en la fase acuosa. Las membranas completamente aromáticas tienen una estructura más densa ocasionando que presenten valores de flux más bajos que las membranas semi-aromáticas. En la Figura 8b se muestra la estructura química de una membrana semi-aromática en la que se utiliza PIP. Estas membranas presentan valores de flux más altos y mayor hidrofiliidad. Generalmente el uso de MPD y PIP es más adecuado para síntesis de membranas de OI y NF, respectivamente [38].

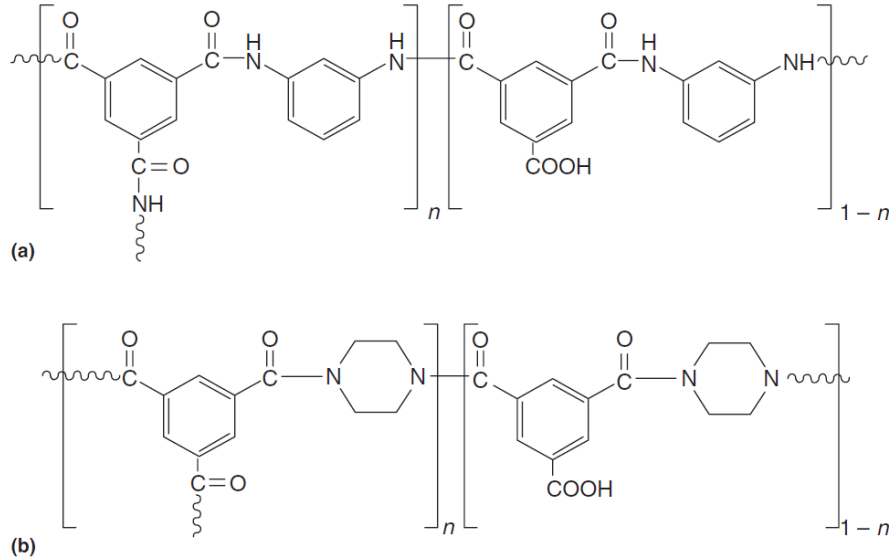


Figura 8. Estructura química de los polímeros sintetizados mediante la técnica PI en membranas de NF: a) membrana completamente aromática formada por MPD y TMC, b) membrana semi-aromática formada por PIP y TMC.

La estructura de la membrana consiste en tres capas, la primera es de soporte y le proporciona resistencia mecánica a la membrana. La segunda capa es una membrana porosa (generalmente de UF) y sobre esta se encuentra la cara activa de la membrana, la cual cubre los poros de la segunda capa (Figura 9) [42].

Usualmente las membranas preparadas por la técnica de PI tienen una rugosidad media entre 100 y 300 nm. La carga superficial a pH neutro es negativa debido a la desprotonación del grupo carboxílico (-COOH). El ángulo de contacto típico para estos materiales es de $40^\circ - 50^\circ$.

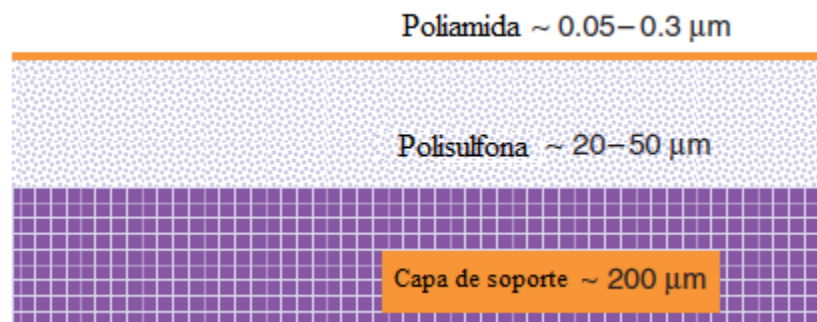


Figura 9. Estructura de una membrana de NF fabricada por la técnica de PI (sección transversal).

2.3.3 Características de las membranas de NF

Existen algunas propiedades de las membranas que están relacionadas con su desempeño en procesos de NF. A continuación, se describen algunas de éstas:

a) Estabilidad química, mecánica y térmica

Las membranas deben ser resistentes al esfuerzo mecánico sobre todo si se les aplica presión alta (>10 bar). Para algunas aplicaciones, el pH [44], la temperatura [45] y la resistencia al cloro son factores importantes a considerar [46]. Por ejemplo, las primeras generaciones de membranas para OI han quedado obsoletas debido a que son susceptibles a hidrólisis y biodegradación. Estas membranas se pueden operar solo en intervalos de pH y temperatura muy pequeños. Las membranas de NF actuales se basan en estructuras de poliamida, las cuales presentan resistencia mecánica y térmica buena pero muy pobre resistencia química a cloro. En general las membranas de poliamida son susceptibles al ataque de cloro, ya que el par de electrones libres de nitrógeno se encuentra desprotegido por el grupo carbonilo [47]. No obstante, las membranas completamente aromáticas también son vulnerables a la sustitución electrofílica por cloro en los anillos aromáticos.

Esto confiere mayor estabilidad química a las membranas sintetizadas con PIP [48]. En los procesos donde se utiliza la desinfección por cloro para evitar el bioensuciamiento, la cantidad de cloro libre debe ser controlada cuidadosamente para evitar daños a la estructura de la membrana.

b) Hidrofilicidad

Esta propiedad se define por la afinidad de la membrana hacia las moléculas de agua. En una membrana hidrofílica la superficie tiene gran afinidad por el agua, por lo que se puede humectar fácilmente. En contraste, una membrana hidrófoba presenta mayor resistencia al paso de agua a través de ella, por lo que tienden a requerir mayor presión para lograr el mismo flux de permeado que membranas hidrofílicas. La hidrofilicidad o hidrofobicidad relativa puede medirse mediante estudios de ángulo de contacto. En general las membranas hidrofílicas tienden a presentar valores de permeancia más elevados que sus símiles hidrófobos [39], mientras que las membranas más hidrófobas se dejan para aplicaciones especializadas donde se requiere que el agua no penetre la membrana.

c) Carga superficial

Una membrana puede adquirir carga superficial de dos formas, debido a la carga de los grupos funcionales en la superficie o por la adsorción de iones con carga. Las membranas de poliamida generalmente tienen carga superficial negativa a pH neutro debido a los grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$) que están localizados en la superficie. La carga superficial de la membrana influye en el ensuciamiento, por ejemplo, una membrana cargada positivamente puede tender a acumular iones de carga negativa debido a fenómenos de atracción electrostática. Además, el rechazo de especies iónicas y el flujo de permeado pueden ser afectados por la carga superficial en membranas de NF, OI y de UF compactas como resultado de interacciones electrostáticas. Childress y Elimelech [42] reportaron que tanto el permeado de sales como flujo de permeado de agua alcanzan valores máximos en el punto isoeléctrico de la superficie de algunas membranas de NF. Dado que las membranas de NF generalmente tienen carga superficial negativa (a pH neutro), es común que las interacciones por carga dominen el rechazo de especies iónicas. Por eso, el MWCO observado en NF es mucho más alto para solutos neutros o con carga positiva [49]. Existen técnicas analíticas como el estudio de potencial zeta (ζ) que permiten determinar la carga superficial de la membrana bajo diferentes condiciones.

d) Rugosidad superficial

Se ha reportado que un factor que influye sobre el desempeño de las membranas es la rugosidad superficial, especialmente en la resistencia al ensuciamiento [50]. Una superficie de membrana más rugosa tiende a promover la obstrucción de los poros y la formación de una película bacteriana. Algunas técnicas microscópicas pueden ser utilizadas para analizar la superficie de la membrana y determinar su rugosidad [51].

2.3.4 Técnicas de caracterización de membranas de NF

La caracterización de membranas es una labor crítica para entender la estructura química de estas, para identificar las causas de alto o bajo rendimiento de la membrana y para explicar su comportamiento. El proceso habitual para la caracterización de membranas de NF consiste en realizar un análisis de las propiedades físicas y químicas de la membrana y de su desempeño para la aplicación requerida. Los resultados obtenidos proveen información complementaria acerca de cuáles son los factores que influyen directamente sobre el desempeño de las membranas [50]. En

la Tabla 1 se presentan brevemente las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo y su rol en tecnología de membranas.

Tabla 1. Métodos de caracterización de membranas comúnmente utilizados.

Tipo	Instrumento	Información obtenida
Pruebas de desempeño	Sistema de filtración por membrana	Permeancia, rechazo de solutos, distribución y tamaño de poro.
Microscopía	SEM, TEM, AFM	Morfología, estructura y topografía de la membrana.
Espectrometría	FTIR, XPS, EDS	Grupos funcionales, enlaces químicos y composición elemental.

Con la tecnología actual referente a caracterización de membranas, es posible determinar el efecto de los procesos de fabricación sobre las características de la membrana. Con esto se facilita la fabricación de membranas con mejor desempeño y con aplicaciones específicas.

2.4 Incorporación de nanomateriales en membranas de NF

2.4.1 Introducción

Diversas investigaciones se han realizado, en las cuales se reporta la modificación de algunos factores durante la preparación de membranas de NF, con el objetivo de manipular las propiedades de la capa activa de la membrana (método de aplicación de los monómeros [52], espesor de la película [53], estructura de los monómeros [54], número de capas [55], etc.) [56]. En una revisión, She *et al.* [57] concluyeron que una de las formas de reducir los efectos por polarización de la concentración es modificando las propiedades de la membrana, enfatizando en la fabricación de membranas más rugosas e hidrofílicas.

Otro método para modificar la estructura de las membranas de NF es la adición de nanomateriales en la matriz de polímero por diversos métodos como inmovilización química o física. Las membranas modificadas con nanopartículas pueden presentar mejoras en permeabilidad sin comprometer el rechazo de sales y, además, pueden presentar mayor resistencia al bioensuciamiento [58]. Los nanomateriales incorporados deben presentar ciertas características para ser elegibles para este propósito, por ejemplo: área superficial alta, carga superficial, estabilidad mecánica, actividad antibacteriana, etc. Algunos de los materiales más empleados recientemente son: silicio [59], titanio [60,61], zeolitas [62], nanotubos de carbono [63,64] y óxido de grafeno [65,66]. De este último nanomaterial se revisan algunas características a continuación.

2.4.2 Óxido de grafeno.

Uno de los materiales utilizados durante la fabricación de membranas de NF son las láminas de grafeno, las cuales consisten en estructuras laminares de carbono, cuyo tamaño de partícula y arreglo espacial le confieren características de interés especial sobre otras estructuras de carbono como nanotubos, bastones y esferas. La estructura de grafeno consiste en un arreglo enrejado de átomos de carbono con hibridación sp^2 , mientras que el óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) presenta algunos átomos de carbono con hibridación sp^3 [67]. En el GO existen grupos como carbonilo, hidroxilo, epóxido, por lo que es una forma altamente hidrofílica de grafeno. La Figura 10 muestra la estructura química del GO con la disposición hexagonal del carbono [68].

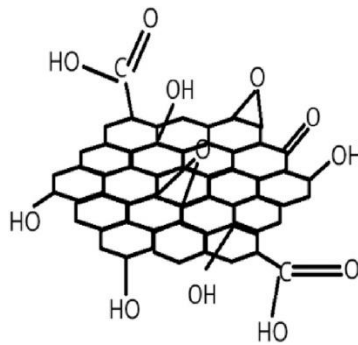


Figura 10. Estructura química del óxido de grafeno.

El OG se obtiene principalmente mediante exfoliación química de grafito utilizando agentes oxidantes fuertes [69]. Este método permite obtener mayor rendimiento que otros métodos como el depósito de vapor químico. Otra ventaja del método de exfoliación química es la obtención de

GO con carga alta de grupos funcionales, concediéndole mayor hidrofiliidad y sitios que pueden ser eventualmente sustituidos por otros grupos funcionales.

A pesar de haber sido sintetizado por primera vez en 1859 (Brodie [70]), no fue hasta comienzos del siglo XXI que se ha ampliado su aplicación en diferentes áreas científicas. En parte debido a que el GO por si solo es difícil de manipular para fabricar dispositivos. Hoy en día mucha de la investigación en torno a GO se centra en la obtención de fibras o películas compuestas, por lo que estas se consideran materiales de alta tecnología [71].

Por sus propiedades el GO podría incrementar las interacciones electrostáticas entre los solutos y la superficie de la membrana al reducir la carga superficial de ésta [65]. Además, estas interacciones membrana-soluto pueden reducir la polarización de la concentración, incrementando el permeado [72]. Debido a su composición el GO es capaz de generar, en presencia de agua, especies de oxígeno reactivo (EOR) las cuales tienen actividad antibacteriana asociada [73]. La inhibición bacteriana por parte de las EOR puede disminuir el bioensuciamiento en los sistemas de membrana [74]. Debido a esto, se espera que la presencia de GO en membranas poliméricas incremente la permeabilidad de éstas e inhiba el crecimiento bacteriano, evitando o reduciendo el bioensuciamiento.

Por lo mencionado anteriormente el GO ha sido uno de los materiales más estudiados para su incorporación en membranas de NF. Por ejemplo, Ding *et al.* [75] investigaron las características de membranas compuestas de NF a base de GO y polietilenimina. Encuentran que el rechazo de solutos incrementa hasta en un 30% con una reducción en la permeancia de hasta 50%. Hay que resaltar que en este estudio la inmovilización de las nanoláminas de GO es meramente física, por lo que el nanomaterial podría lixiviarse después de cierto periodo de operación. Otro inconveniente de su estudio es que utilizan concentraciones hasta de 4% p/v de GO, por lo que el costo de producción de esas membranas puede incrementar significativamente.

Ganesh *et al.* [7] intentaron reducir la cantidad utilizada para fabricar membranas de NF. Ellos lograron la inmovilización física de GO, dispersando el nanomaterial en una solución polimérica para fabricar las membranas por moldeo. Con esto logran fabricar membranas con hasta 72% de rechazo de Na_2SO_4 y con permeancia de $4.3 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Sin embargo, estos valores de rechazo están muy lejos de ser viables para su aplicación en desalinización de agua.

En un trabajo de 2018, Zhao *et al.* reportaron membranas de capa fina con rechazo de Na₂SO₄ de 95.6% con permeancia de 15.6 L m⁻² bar⁻¹ h⁻¹. Este es uno de los primeros trabajos donde se reporta la fabricación de membranas de capa fina sintetizadas mediante PI utilizando concentraciones de GO inferiores a 0.2% p/v. No obstante, la inmovilización de GO también es física.

Al ser un material a base de carbono, el GO puede ser funcionalizado con diferentes grupos para otorgarle características con base en la aplicación buscada. Lai *et al.* obtuvieron GO reducido (rGO) funcionalizado con grupos amina a partir de un proceso solvotermal [76], mientras que Latiff *et al.* proponen un método para introducir varios tipos de heteroátomos en la estructura de GO [77].

Algunos investigadores han propuesto funcionalizar la superficie del GO para promover las interacciones con el polímero y con esto mejorar las propiedades de las membranas de NF. Como Ambre *et al.* [66], que utilizaron GO funcionalizado con almidón para elevar la hidrofiliidad de las membranas, obteniendo un 45% de incremento en permeancia (10.1 L m⁻² bar⁻¹), con un 96% de rechazo de Na₂SO₄. Adicionalmente ellos reportan buena estabilidad a largo plazo de las membranas fabricadas con GO/almidón. A pesar de que las interacciones en las membranas reportadas por estos autores no son propiamente interacciones covalentes, podrían indicar que al formarse interacciones entre el polímero y el GO, la estabilidad de las membranas incrementa. La Figura 11 muestra, de forma general, la estructura de la película de PA reportada por Ambre *et al.*

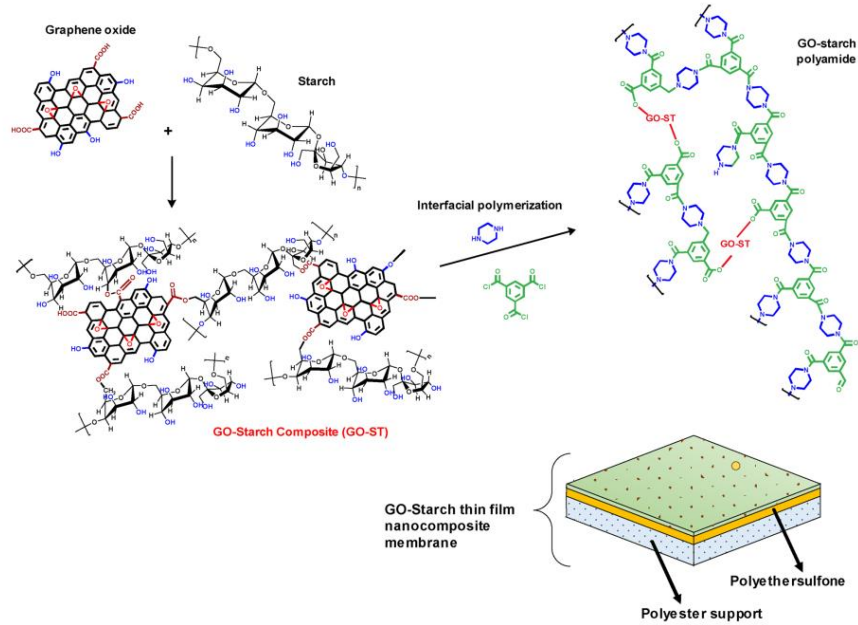


Figura 11. Esquema del proceso para la preparación de membranas de NF modificadas con GO funcionalizado con almidón, reportado por Ambre *et al.*

Más recientemente Wen *et al.* [78] reportaron la introducción de grupos funcionales que podrían participar durante la PI. En este trabajo introducen grupos cloruro de acilo en la superficie de GO para agregarlo durante la síntesis de membranas de NF. Con esto obtienen permeancias elevadas ($11.6 \text{ L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$) con rechazo para Na_2SO_4 de 97%, pero requirieron del uso de aditivos para poder dispersar el GO en la fase orgánica. La adición de aditivos como etanol, puede causar que algunas características de la membrana se modifiquen. Estos resultados son alentadores y señalan que se requiere investigar con mayor detalle sobre la introducción de grupos funcionales que puedan participar en reacciones de policondensación, así como evaluar otras características de las membranas como el potencial para disminuir el bioensuciamiento. La Figura 12 presenta un resumen de resultados que han sido reportados para membranas de NF adicionadas con GO donde $R_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ es el rechazo observado para Na_2SO_4 .

En este trabajo se plantea la funcionalización de GO con grupos amina y cloruros de acilo que puedan participar durante la PI a través de interacciones covalentes. Estas interacciones covalentes podrían incrementar el entrecruzamiento y la estabilidad de la membrana. De esta forma también se podría mejorar la dispersabilidad de GO en las soluciones de monómero promoviendo una distribución más homogénea de las nanopartículas en la superficie de la membrana. Además, cabe

la hipótesis en la cual la polimerización de la PA sobre la estructura de GO funcionalizado con grupos cloruro de acilo y con grupos amina, producirá membranas más densas y con rugosidad superficial mayor, lo cual favorecerá el desempeño de las membranas de NF.

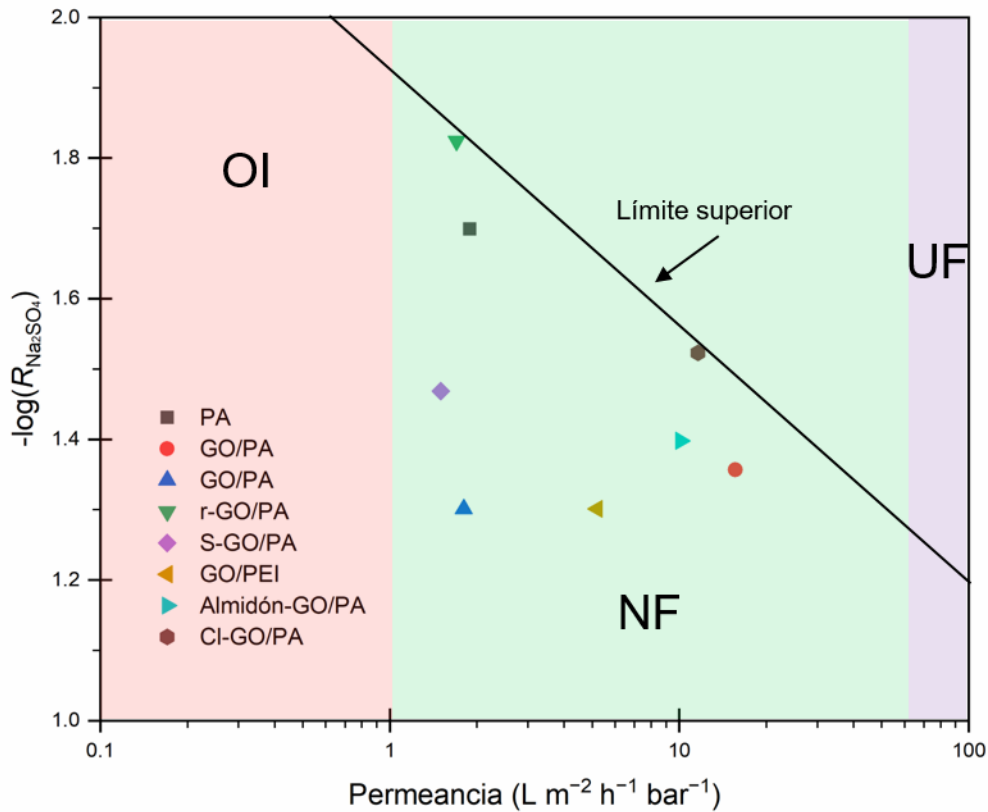


Figura 12. Correlación de permeancia y rechazo observado para Na_2SO_4 de membranas de NF modificadas con GO reportadas en la literatura.

2.5 Teoría de transporte de masa

De manera general, se puede establecer que el transporte de masa en cualquier sistema se debe a la combinación de tres mecanismos: i) difusión, ii) convección y iii) migración. Debido a que el último mecanismo involucra la aplicación de un campo eléctrico, para aplicación en OI y NF, solo se considerarán los dos primeros mecanismos.

Antes de pasar a revisar los fenómenos de transferencia de masa en los sistemas de membranas, se detallan algunos conceptos básicos importantes para explicar el fenómeno de PC

2.5.1 Difusión

En el mecanismo de transporte de masa por difusión la materia se desplaza, preferencialmente, de una región de concentración alta a una de concentración baja hasta llegar al equilibrio. Para una solución binaria este fenómeno está descrito por la Ley de Fick, la cual establece que el flujo másico por unidad de área es proporcional al gradiente de concentración, con la difusividad del componente móvil como constante de proporcionalidad. Para soluciones binarias la Ley de Fick toma la forma mostrada en la Ecuación (2), donde el flux másico (J_A^*) está relacionado con la densidad del fluido (ρ), la difusividad másica (D_{AB}) y la fracción másica del soluto (Y_A).

$$J_A^* = -\rho D_{AB} \nabla Y_A \quad (2)$$

Para los propósitos de este trabajo, este modelo es suficiente, ya que solo se involucra una solución binaria de agua y cloruro de sodio o agua y sulfato de sodio.

2.5.2 Convección

A medida que el fluido se mueve puede ocurrir transporte de masa, denominado convección. El flux másico por convección ocurre en la misma dirección que la velocidad del fluido (\bar{v}) y es proporcional a la densidad para el soluto (ρ_A).

$$J_A^c = \rho_A \bar{v} \quad (3)$$

Sumando las contribuciones de difusión y convección obtenemos el flujo másico combinado (J_A), el cual se describe mediante la Ecuación (4).

$$J_A = J_A^* + \rho_A \bar{v} \quad (4)$$

Es claro que conforme la velocidad del fluido aumenta, la difusión contribuye muy poco a la transferencia de masa. Esto es un factor que influye para que se presente el fenómeno de PC.

2.5.3 Turbulencia

La generación de inestabilidades en el fluido puede mitigar los efectos de la PC; sin embargo, es importante diferenciar flujo laminar inestable y flujo turbulento. Es posible identificar un flujo turbulento por su irregularidad y aleatoriedad. Los flujos turbulentos son inestables y fluctúan

aleatoriamente en los dominios de espacio y tiempo [79]. Esto quiere decir que los flujos turbulentos tienen fluctuaciones de velocidad aleatorias en un amplio intervalo de escalas.

La formación de vórtices en un gran número de escalas diferentes es típica de los flujos turbulentos. Los movimientos de vórtices de escala macroscópica están asociados a la geometría del fluido, esto es, a las condiciones en la frontera, y determinan el transporte y el mezclado dentro del fluido. Por otro lado, los movimientos de pequeña escala se ven influenciados por la razón a la que estos reciben energía de los movimientos de escala macroscópica y están más relacionados con la viscosidad del fluido. El rango intermedio también está presente y se denomina subrango inercial. La dinámica en estas escalas presenta propiedades de autosimilaridad, es decir, una porción de fluido es igual o aproximadamente igual a otra. Uno puede ejemplificar el principio de autosimilaridad en flujo turbulento, suponiendo que se toma una imagen instantánea de una porción del fluido en cierta escala espacial, entonces ese comportamiento se replica en escalas más pequeñas hasta llegar a la microescala de Kolmogorov [80].

El tamaño de los remolinos se relaciona con su longitud de onda y por lo tanto tienen una frecuencia o número de onda asociados. La distribución de energía cinética entre las diferentes frecuencias se denomina espectro de energía. Aquellos remolinos de mayor tamaño (menor número de onda) son los que presentan mayor energía cinética. La energía cinética disminuye al incrementar el número de onda bajo condiciones de turbulencia como se muestra en la Figura 13 [81].

Un flujo bajo condiciones de turbulencia siempre es disipativo, dado que perderá energía en forma de calor y decaerá [82]. En un flujo laminar, las perturbaciones son amortiguadas por la viscosidad, mientras que, en un flujo turbulento, la fuerza viscosa se vuelve relativamente pequeña, por lo que esta es incapaz de disipar las perturbaciones [83].

Un criterio utilizado para identificar y caracterizar remolinos en un fluido, es el criterio λ_2 (λ_2). El criterio λ_2 es un algoritmo para la detección de vórtices en un campo de velocidad en tres dimensiones [84].

La velocidad de flujo es un vector de velocidad que describe matemáticamente el movimiento de fluido. Dado que la velocidad de flujo es un campo vectorial de velocidad, la velocidad en una posición (x,y,z) en un tiempo t está dada por la relación de la Ecuación (5).

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t) \quad (5)$$

Para aplicar el criterio, en primera instancia se define el tensor de gradiente de velocidad o tensor de deformación (\mathbf{J}), como en la Ecuación (6).

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (6)$$

El tensor \mathbf{J} se descompone en parte simétrica (\mathbf{S}) y antisimétrica ($\mathbf{\Omega}$) de acuerdo a las Ecuaciones (7) y (8), respectivamente. Donde \mathbf{J}^T es el tensor transpuesto de \mathbf{J} .

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{J} + \mathbf{J}^T}{2} \quad (7)$$

$$\mathbf{\Omega} = \frac{\mathbf{J} - \mathbf{J}^T}{2} \quad (8)$$

Los valores propios del tensor $\mathbf{S}^2 + \mathbf{\Omega}^2$, denotados como λ_1 , λ_2 y λ_3 , se calculan para cada punto en el campo de velocidad. Por conservación de materia la suma de λ_1 , λ_2 y λ_3 , debe ser igual a 1. Como $\mathbf{S}^2 + \mathbf{\Omega}^2$ es simétrico, entonces sus valores propios son reales. Jeong y Hussain [85] definieron un núcleo de vórtice como una región conexa con dos valores propios negativos. Por lo tanto, si $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$, una condición suficiente para caracterizar un vórtice es $\lambda_2 < 0$.

Alexiadis *et al.* [8] identifican el desprendimiento de vórtices como el fenómeno en el cual una región flujo conexa se rompe en dos regiones conexas distintas. Cabe destacar que esta definición solo es válida despreciando el efecto del esfuerzo irrotacional no estacionario y de la viscosidad. En este trabajo se utiliza el criterio λ_2 para identificar el desprendimiento de vórtices en el canal de membrana.

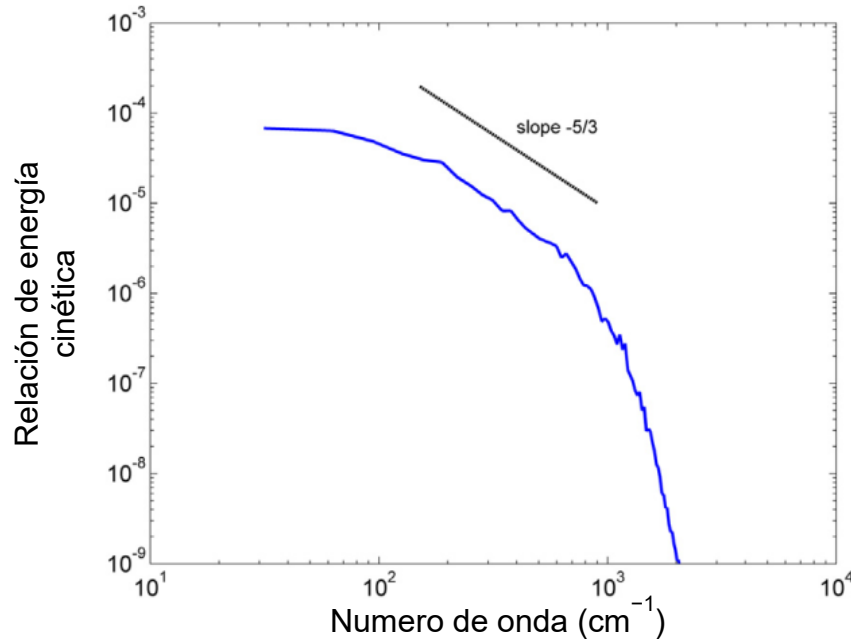


Figura 13. Espectro de energía multidimensional en la dirección axial a $Re=20,000$ en el centro de una tubería circular con t_R de 0.5 s reportado por Ghasempour *et al.* [81].

Una característica de los flujos turbulentos, quizás la más conocida, es un número de Reynolds (Re) alto. Para fluidos con viscosidad alta, la energía cinética de los remolinos se disipa en forma de calor, por lo que se requiere mayor inercia para promover las fluctuaciones de velocidad. Bird *et al.* consideran que para una tubería circular el número de Reynolds crítico (Re_{CR}), es decir, donde el flujo comienza a ser turbulento, se encuentra alrededor de 2,100 [86]. La Tabla 2 muestra el Re_{CR} para algunos casos comunes en ingeniería.

Tabla 2. Número de Reynolds crítico bajo diferentes condiciones de flujo.

Condición	Re_{CR}	Referencia
Tubería circular	2,100	[86]
Plato plano, mojado en ambos lados	5×10^5	[86]
Corriente emergente de un agujero en una pared plana	2,000	[87]

La operación bajo condiciones de flujo turbulento puede conducir a un incremento excesivo de la caída de presión y, por lo tanto, en el costo de operación de procesos de membrana. Las relaciones

mostradas en las Ecuaciones (9) y (10) describen la caída de presión en función de la velocidad de flujo en módulos de membrana [88].

$$\text{Laminar} \quad \Delta P \propto \text{Flujo} \quad (9)$$

$$\text{Turbulento} \quad \Delta P \propto \text{Flujo}^2 \quad (10)$$

Por lo expuesto en esta sección, los procesos de membrana generalmente operan en condiciones de flujo laminar con Re entre 200 y 500, para evitar caídas de presión excesivas. En este trabajo se plantea estudiar el desprendimiento de vórtices a $Re=300$.

2.6 Polarización de la concentración

2.6.1 Introducción

Durante los procesos de filtración por membrana, existe flujo de masa por convección desde el seno del fluido hacia la membrana. Esto incrementa la concentración de soluto sobre la superficie de la membrana y, consecuentemente, genera una capa límite en la cual la concentración de soluto es mayor que en el seno del fluido. La concentración alta en la capa límite produce un transporte de masa que retorna hacia el seno del fluido por difusión. Sin embargo, la prevalencia del transporte por convección conduce a la acumulación de solutos en la superficie de la membrana. Como resultado, la concentración en la superficie de la membrana es siempre mayor que la concentración del soluto en el seno del fluido [89]. Este fenómeno se denomina polarización de la concentración (PC) y ha sido referido por diversos investigadores como la principal limitación de los procesos de separación por membrana [90].

Los efectos de la PC en los procesos de membrana son bastante indeseados. El principal efecto de la PC es la disminución del flujo de permeado al incrementar la resistencia hidráulica para el flujo y la presión osmótica efectiva en la superficie de la membrana [91]. El incremento en la concentración de soluto también puede promover el ensuciamiento e incrementar el flujo de soluto a través de la membrana [18,92]. Un factor a considerar es que se podría aumentar la probabilidad de precipitación de iones divalentes a consecuencia de la PC, lo cual representa un problema para procesos de NF, ya que es con este tipo de iones donde tiene mejor desempeño [18]. La severidad de la PC está gobernada por las propiedades del soluto y de la membrana y por la hidrodinámica (condiciones de flujo, presión, geometría del canal, etc.). A pesar de que el fenómeno de PC es

inevitable por la naturaleza del mecanismo de separación por membrana, es posible mitigar sus efectos perturbando la capa límite mediante pulsaciones [93], módulos rotacionales o vibratorios [94], potencial eléctrico [95] o burbujeo de aire [96]. El principio de PC se muestra en la Figura 14.

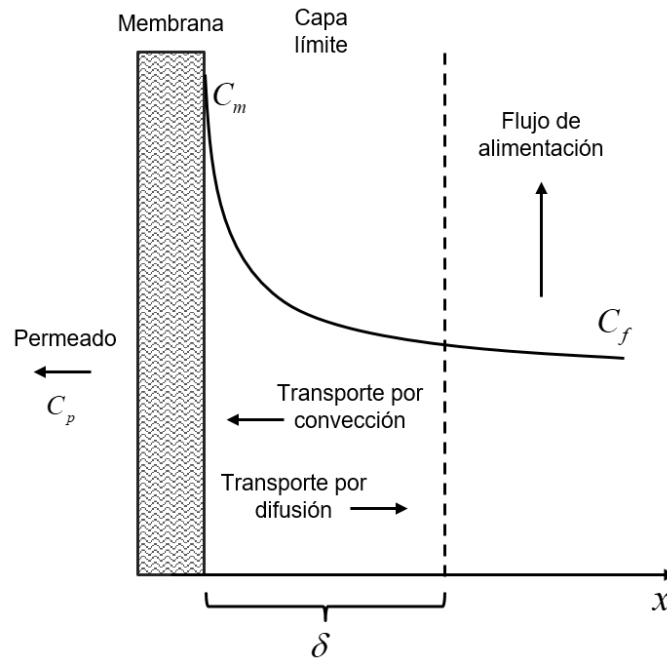


Figura 14. Esquematización del fenómeno de polarización de la concentración.

2.6.2 Revisión de trabajos previos

Los primeros trabajos enfocados en la PC se limitan a caracterizar el fenómeno determinando el comportamiento de la transferencia de masa bajo diferentes parámetros (presión, concentración de solutos, tipo de solutos, etc.) debido a que resulta difícil monitorizar la concentración de forma experimental [97]. Sin embargo, las correlaciones obtenidas dependían en gran medida de los resultados experimentales, por lo que su validez es limitada. La mayor parte de estos modelos utilizan una correlación del número de Sherwood (Sh), el coeficiente de transferencia de masa (k_{mt}), Re y el número de Schmidt (Sc) para determinar la concentración en la superficie de la membrana. Esta correlación empírica tiene la forma expresada en la Ecuación (11).

$$Sh = \frac{k_{mt} d_h}{D} = \gamma_1 Re^{\gamma_2} Sc^{\gamma_3} \quad (11)$$

Donde las constantes γ_1 , γ_2 y γ_3 dependen de los parámetros hidrodinámicos y de la geometría del sistema, por lo que pueden ser determinadas de forma experimental [98] y, Re y Sc están definidos por las expresiones en las Ecuaciones (12) y (13), respectivamente. En la Tabla 3 se muestran algunos de los valores para la Ecuación (5) reportados en la literatura.

$$Re = \frac{\rho u_{ave} d_h}{\mu} \quad (12)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (13)$$

Tabla 3. Valores de las constantes bajo diferentes condiciones hidrodinámicas.

γ_1	γ_2	γ_3	Re	Sc	Referencia
0.023	0.8	0.33	2,000-4,000< Re	1,000< Sc	[99]
0.023	0.875	0.25	2,000-4,000< Re	1<< Sc <<1,000	[100]
0.020	0.91	0.25	2,600< Re <10,000	500< Sc <1,500	[91]
0.0096	0.91	0.35	2,000-4,000< Re	Sc >1,000	[101]

Sutzkover *et al.* [91] utilizaron una técnica basada en la evaluación de la caída del flux, bajo la adición de sal a una solución inicialmente libre de sal, para estimar el coeficiente de transferencia de masa y el índice de polarización de la concentración. En este trabajo ellos utilizan el modelo de capa simple en una dimensión para modelar la capa límite. La relación para determinar el coeficiente de transferencia de masa a partir del flujo a través de la membrana se describe en la Ecuación (14).

$$\frac{J}{k_{mt}} = \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_f - C_p} \right) \quad (14)$$

El alcance de la PC ha sido descrito mediante el factor de fricción (f) [8,102], el cual depende de las condiciones hidrodinámicas del sistema. Para el caso de un canal rectangular vacío bajo régimen laminar, f se puede obtener de forma analítica de las ecuaciones de Navier-Stokes (Ecuación (15)) [86].

$$f = \frac{24}{Re} \quad (15)$$

Otros investigadores ya han estudiado canales con espaciadores para reducir los efectos de la polarización. Schock y Miquel [103] realizaron un estudio experimental para determinar el efecto de los espaciadores en la caída de presión y en la transferencia de masa. Sus resultados son una correlación para Sh expresada en la Ecuación (16) y para f en la Ecuación (17). Estas relaciones solo son válidas para $Re < 1,800$.

$$Sh = 0.065Re^{0.875}Sc^{0.25} \quad (16)$$

$$f = 6.23Re^{-0.3} \quad (17)$$

Tanto Sh , como f proveen una guía cuando se analizan sistemas más complejos, ya que pueden ser utilizados para validar resultados experimentales [104].

Una forma de mitigar la PC es a través de promover el mezclado entre las regiones de concentración alta y de concentración baja. Al promover que el fluido se desplace de regiones de concentración alta hacia regiones de concentración baja, se produce una renovación de la capa límite, disminuyendo la presión osmótica y, por lo tanto, aumentando el permeado observado. Guja *et al.* [105] reportaron un incremento en la difusión hacia atrás debido a micromezclado en la superficie de membranas de OI. También lograron mitigar el ensuciamiento por coloides o por bacterias. A ellos se les sumaron varios grupos de investigación que proponen mejorar el mezclado como un medio para aumentar la eficiencia de los sistemas de membrana [94,95].

2.6.3 Mitigación de PC mediante mezclado

El método más simple para generar inestabilidades y favorecer el mezclado es aumentando la velocidad de flujo hasta condiciones de régimen turbulento, pero esto puede ser contraproducente ya que significa un incremento considerable en la caída de presión (y por ende en el costo de operación) [88]. Es por esto que para las aplicaciones de membrana se busca operar bajo régimen laminar.

Para promover la renovación de la capa límite es útil generar inestabilidades cerca de la superficie de la membrana [106]. Algunos recursos utilizados incluyen módulos vibratorios y canales con espaciadores.

Se ha demostrado que la geometría y distribución de los espaciadores en un canal de membranas tiene un impacto determinante en la promoción de inestabilidades [107,108], siendo más eficiente la distribución en zigzag ya que favorece la renovación de la capa límite. Fimbres *et al.* [109] discutieron las implicaciones del desprendimiento de vórtices sobre la transferencia de masa en un canal con espaciadores cilíndricos en arreglo zigzag. Ahmad *et al.* [110] profundizaron en el efecto de la geometría del espaciador sobre la transferencia de masa concluyendo que los espaciadores cilíndricos son mejores para reducir el efecto de la PC.

En un análisis del efecto de Re en la formación de vórtices en un canal con espaciadores, Alexiadis *et al.* [8] determinaron los valores de Re en los que ocurren transiciones de condiciones de flujo laminar a oscilaciones y, después a formación de vórtices. Ellos lo denominan Re_{CR} . Las correlaciones encontradas asocian Re_{CR} con las propiedades del sistema (i.e. altura del canal y diámetro del filamento). La Ecuación (18) representa el Re_{CR} para transición laminar-oscilatorio, mientras que la Ecuación (19) es válida para transición de oscilatorio a formación de vórtices.

$$Re_{CR} = 1276.1 \left(\frac{h_{ch}}{d_s} - 1 \right)^{1.11} \quad (18)$$

$$Re_{CR} = 1534.6 \left(\frac{h_{ch}}{d_s} - 1 \right)^{0.77} \quad (19)$$

Estos resultados reflejan la importancia de incluir espaciadores en los sistemas de membrana. Trabajos más recientes, como el de Toh *et al.* [9], evaluaron algunas modificaciones en la geometría del espaciador. En dicho trabajo se analiza el efecto de perforaciones en el espaciador en la transferencia de masa y en la caída de presión, concluyendo que en general, no efecto existe efecto significativo. Por lo que para las simulaciones de este trabajo se considera un canal con espaciadores sin perforación.

2.7 Dinámica de Fluidos por Computadora

2.7.1 Introducción

Diseñar un arreglo experimental para monitorear la capa límite y demás parámetros hidrodinámicos puede resultar costoso y complicado por la pequeña escala en que se presentan algunos fenómenos [111]. Una alternativa es realizar el análisis de sistemas de membrana y del

fenómeno de PC mediante simulación, resolviendo ecuaciones de transporte; sin embargo, estas pueden ser difíciles de resolver analíticamente. De tal forma, otros métodos para analizar la hidrodinámica y la transferencia de masa han tomado interés recientemente. Estos métodos están basados en herramientas de cómputo que permiten simular las condiciones de flujo para obtener información para caracterizar el sistema. En comparación con los métodos experimentales, las simulaciones numéricas no requieren demasiada inversión y no introducen error instrumental.

Las técnicas de simulación están basadas en métodos numéricos, en los que el sistema se discretiza, es decir, se particiona en subdominios y las ecuaciones diferenciales a resolver se trasladan a un sistema de ecuaciones algebraicas que se pueden resolver para cada subdominio. Los métodos más comunes son el método de elementos finitos (MEF) [112,113] y el método de volúmenes finitos (MVF) [114]. Este último es el que utilizan la mayor parte de los programas para análisis de dinámica de fluidos.

El análisis del transporte de masa y de momentum realizado por software se conoce como dinámica fluidos por computadora (CFD, por sus siglas en inglés). Esta técnica elimina el uso de instrumentos para el montaje experimental, reduciendo los costos. Además, se considera no invasivo, es decir, el monitorear las condiciones no altera el comportamiento del sistema (lo cual puede ocurrir con las técnicas experimentales). Con el desarrollo de la tecnología y la computación, las técnicas basadas en CFD han ganado mayor capacidad y versatilidad.

2.7.2 CFD en canales vacíos

Estudios de CFD se han realizado para analizar el efecto de parámetros hidrodinámicos en la transferencia de masa para sistemas de membrana. Los estudios más recientes utilizan modelos en 3D [11,115,116] pero esto puede demandar demasiado tiempo de cómputo y por ende, reflejarse en incremento del costo. Para evitar esto es posible utilizar modelos en 2D para simular diferentes condiciones de flujo, con una precisión aceptable [117].

Los primeros usos de CFD se limitaban a simular canales rectangulares vacíos dado que existía suficiente información disponible para validar los resultados [93,118]. Conforme se obtuvo más información y se comprendió la importancia de generar inestabilidades, surgió la necesidad de probar con diferentes geometrías de espaciadores [110]. Los resultados obtenidos proporcionan información importante para validar investigaciones posteriores tanto en 2D como en 3D. Es así

como la técnica de CFD se ha probado como una técnica eficiente y robusta para simular sistemas de membrana [119].

Trabajos como el de Pellerin *et al.* [120] demostraron los alcances de CFD en etapas tempranas. En este trabajo determinan el campo de velocidad y la concentración de sal en un sistema de membrana, utilizando un modelo en 2D de un canal rectangular vacío. Geraldés *et al.* [118] profundizan en el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre la PC en sistemas de NF, encontrando una correlación entre el espesor de la capa límite y algunos parámetros hidrodinámicos.

Wiley y Fletcher [121] analizaron la importancia de generar una malla más fina cerca de las paredes del canal; donde existe mayor gradiente de concentración y mayor esfuerzo cortante. Además, resaltan la importancia de no simplificar demasiado los modelos a resolver, ya que podría reflejarse en obtención de soluciones que no se apegan a la realidad. Modelar adecuadamente el rechazo de sal y las propiedades físicas (por ejemplo, viscosidad y difusividad) es clave para obtener predicciones precisas.

2.7.3 CFD en canales con espaciadores

Un buen número de trabajos se han enfocado en realizar simulaciones para canales con espaciadores en sistemas de membrana, con el propósito analizar la transferencia de masa. Como se mencionó en la Sección 2.6.3, la introducción de espaciadores en el canal puede generar inestabilidades y así renovar la capa límite.

En un estudio para sistemas de membrana de flujo cruzado, Ma *et al.* [122] analizaron el efecto de la distribución de espaciadores rectangulares dentro de un canal plano. Comparando el flux de permeado, concluyen que la distribución en zigzag favorece en mayor medida en el alivio de la PC, ya que bajo esta configuración la capa límite se ve afectada por interrupción y compresión de forma alternante.

La presencia de espaciadores representa un obstáculo para el flujo en dirección axial, causando incremento en la pérdida de presión. El efecto de compensación entre el incremento del flux y la energía requerida ocurre de forma inevitable [123].

Una aportación importante para entender el efecto de la geometría de los espaciadores en la hidrodinámica y en PC, es el trabajo de Ahmad *et al.* [110]. En este trabajo se probaron tres

geometrías de espaciador diferentes, circular, triangular y cuadrado. Los espaciadores circulares resultaron ser los que más favorecen a aliviar los efectos de la PC y, a bajo condiciones de flujo de Re menores a los otros dos tipos de espaciador.

Posteriormente, Alexiadis *et al.* [8] estudiaron canales con espaciadores circulares, profundizando en el efecto de la distribución de los espaciadores en la transferencia de masa dentro del canal. En dicho estudio son capaces de relacionar el Re en el que se comienzan a formar inestabilidades con la distancia entre los espaciadores y su geometría. Las correlaciones encontradas por Alexiadis *et al.* son de suma importancia, ya que permiten conocer hasta qué punto es posible promover el mezclado, sin ocasionar una caída de presión excesiva.

A pesar de que la forma de los espaciadores sigue siendo objeto de nuevas investigaciones [9,124], los nuevos enfoques están direccionados hacia la búsqueda de diferentes formas de incrementar el flux en los sistemas de membrana.

2.7.4 Velocidad de deslizamiento inestable en sistemas de membranas

Existen varios reportes en la literatura en los que se sugiere que imponer una velocidad de deslizamiento forzado en la entrada del canal puede mejorar la transferencia de masa [95,125,126]. Wiley *et al.* realizaron un estudio experimental sobre el efecto de la forma de onda en la disminución de la incrustación en membranas de MF [127]. En ese trabajo, la cuantificación del esfuerzo cortante y el retrolavado se realizó midiendo el cambio de la velocidad de flujo cruzado y la presión transmembrana máxima, respectivamente. Ellos reportaron que realizar retrolavado instantáneo puede reducir significativamente la deposición de partículas.

Además del esfuerzo cortante y la caída de presión transmembrana, existen otras variables que describen de mejor manera la formación de inestabilidades y la transferencia de masa en sistemas de membrana. Los métodos computacionales pueden ofrecer grandes ventajas en este rubro, ya que con ellos se pueden extraer diversas variables directamente de los resultados de la simulación (*e.g.* Sh , f_{glob} , campo de velocidad, esfuerzo cortante).

Liang *et al.* [106] analizaron el comportamiento del esfuerzo cortante (un factor importante en la renovación de la capa límite) bajo diferentes condiciones de flujo en sistemas de OI. En su estudio comparan el efecto de la velocidad de deslizamiento con formas de onda, como las mostradas en la Figura 15, sobre la transferencia de masa analizando el comportamiento del esfuerzo cortante.

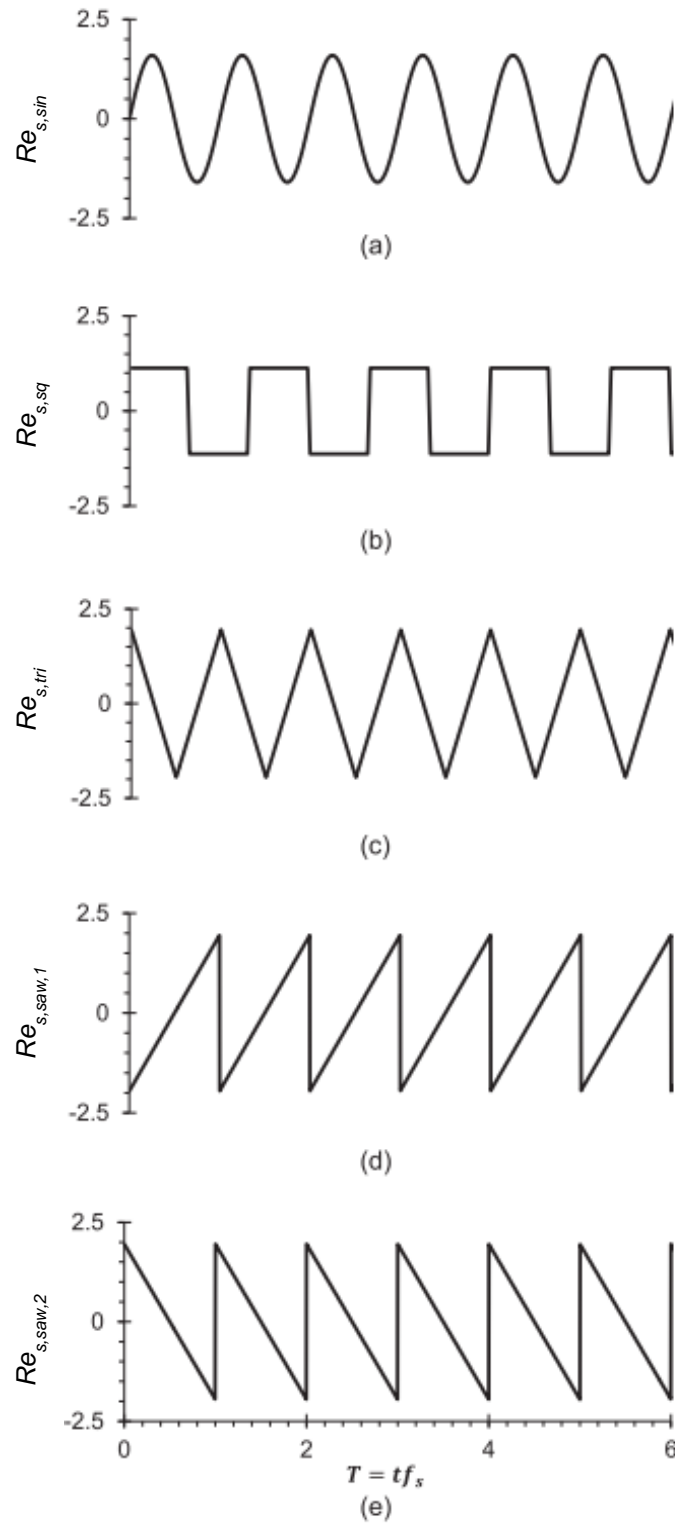


Figura 15. Formas de onda del número de Reynolds para velocidad de deslizamiento estudiadas por Liang *et al.* [106].

Para Re por encima del valor donde ocurre la formación de vórtices, la forma de onda no tiene un impacto significativo en la transferencia de masa; el desprendimiento de vórtices domina en términos de transferencia de masa y esfuerzo cortante. No obstante, para valores más bajos de Re las formas de onda no sinusoidales con reducción repentina en la velocidad, producen un incremento en el esfuerzo cortante sobre la superficie de la membrana (Figura 16).

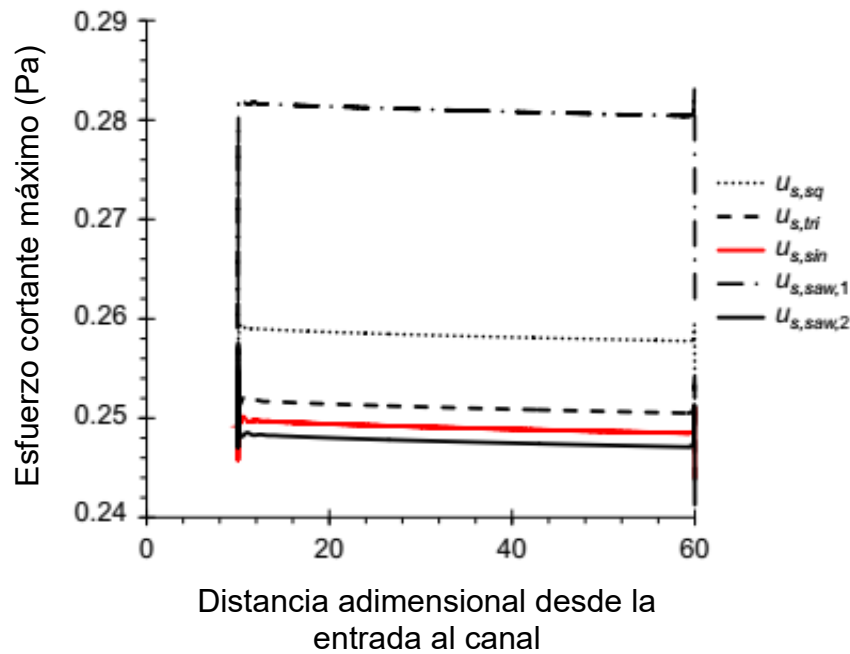


Figura 16. Perfil de esfuerzo cortante local máximo, a lo largo de la superficie de la membrana, para diferentes formas de onda de velocidad de deslizamiento inestable, reportado por Liang *et al.* [106].

En otro trabajo, también de Liang *et al.* [125], se estudió el efecto de la permeancia de la membrana sobre el flux de permeado bajo condiciones de velocidad de deslizamiento inestable. Entre sus hallazgos resalta que, en el intervalo de permeancia estudiado, el aumento en flux debido al deslizamiento es prácticamente independiente de la permeancia. Adicionalmente, realizan un estudio de respuesta-frecuencia para determinar la frecuencia en la que se da la amplificación máxima en velocidad v para las diferentes permeancias estudiadas. Como se muestra en la Figura

17, la respuesta a la frecuencia es prácticamente independiente de la permeancia de la membrana. Esto abre la puerta a que estos resultados puedan extrapolarse para sistemas de NF.

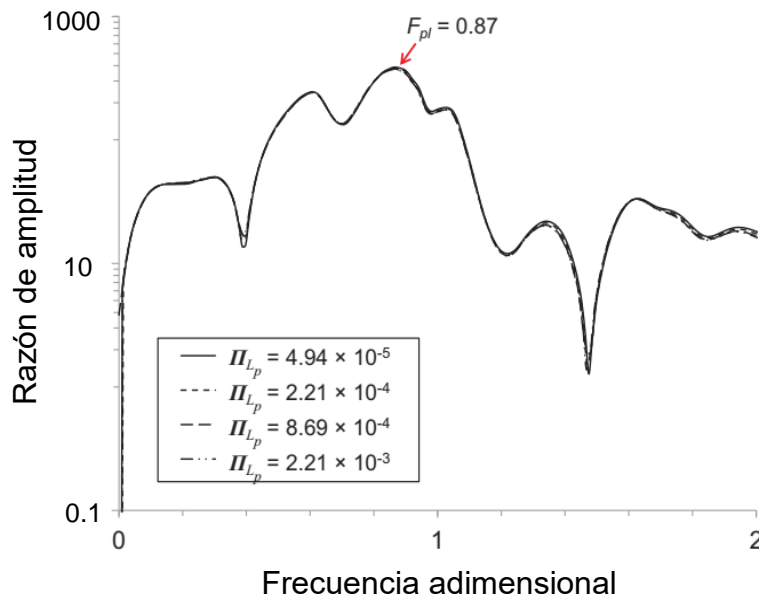


Figura 17. Gráfica de respuesta-frecuencia de la velocidad v a un impulso en la velocidad de deslizamiento para diferentes valores de permeancia [125].

El mismo grupo de investigación, en un trabajo de Foo *et al.* [126], estudió el efecto de la geometría y distribución de los espaciadores dentro del canal sobre la transferencia de masa y formación de vórtices; pero en este caso, a diferencia de los trabajos discutidos en la Sección 2.6.3, imponiendo una velocidad de deslizamiento forzado. Los autores de este trabajo concluyen que la frecuencia de amplificación máxima de la velocidad v está ligada directamente con el diámetro de los espaciadores y la distancia entre ellos. La relación entre la geometría del canal y de los espaciadores, y la respuesta a la frecuencia, obtenida por Foo *et al.*, se muestra en la Figura 18.

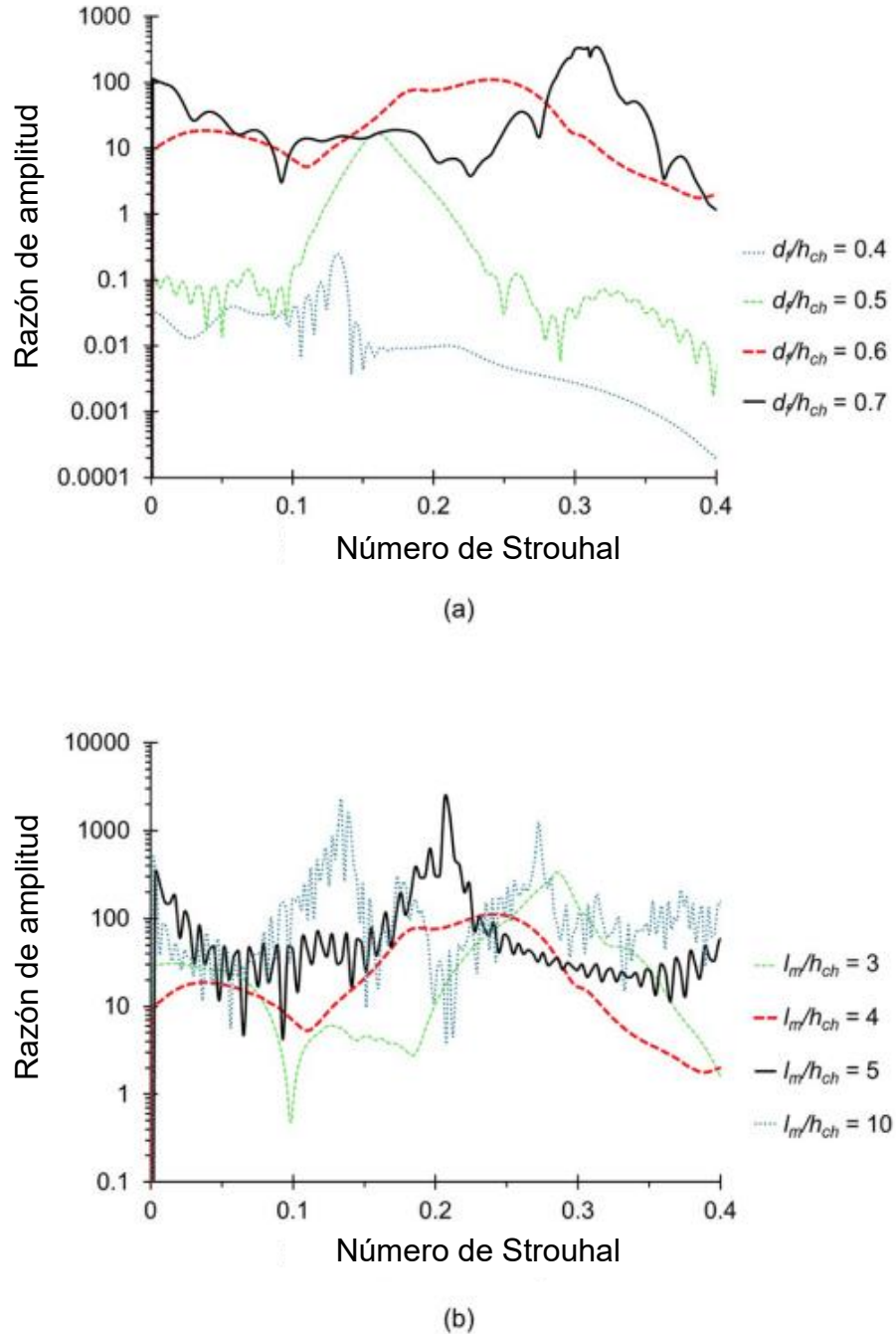


Figura 18. Gráfica de respuesta-frecuencia de la velocidad v a un impulso de velocidad de deslizamiento variando: a) el diámetro del filamento con $l_m/h_{ch} = 4$ y b) la distancia entre filamentos con $d_f/h_{ch} = 0.6$ a $Re = 425$ [126].

La información presentada en esta sección provee un panorama más amplio de una técnica utilizada para mitigar los efectos de la PC, la aplicación de un impulso en la velocidad de

deslizamiento. Esta técnica ha sido evaluada para sistemas de OI, por lo que el fluido se trata como una solución binaria de agua y NaCl; sin embargo, por su aplicación, para sistemas de NF es de mayor utilidad incluir otros solutos que pueden estar presentes en el agua de mar o salobre. Hasta hoy, no se ha realizado un estudio por CFD sobre la posible interacción entre iones y su efecto en la PC. Las interacciones soluto-soluto podrían modificar el comportamiento de la capa límite en procesos de NF dado que, a diferencia de OI, las interacciones electrostáticas tienen mayor influencia sobre el mecanismo de separación, al tratarse de iones con mayor carga electrostática.

También cabe resaltar que la mayor parte de los estudios por CFD sobre imposición de un flujo inestable, se limitan a analizar la transferencia de masa en un modelo reducido de un MMS para reducir la carga computacional. Esto podría acarrear imprecisión en la eficiencia del módulo al no representar un escenario realista de un proceso de OI o NF.

En este trabajo se plantea analizar el efecto de imponer una VEO sobre la transferencia de masa en un canal de membrana con espaciadores. Asimismo, se plantea determinar hasta qué punto se puede promover el desprendimiento de vórtices en el canal, sin ocasionar una caída de presión excesiva, y que esto se refleje en una disminución en el costo de operación de un proceso de NF u OI.

III. Hipótesis

Una vez descrito el marco teórico acerca de los procesos de separación por membrana, planteamos las siguientes hipótesis:

- i) La incorporación de GO funcionalizado con grupos cloruro de acilo y con grupos amina durante la síntesis de membranas de NF vía PI, podría tener un efecto sobre la estructura y la morfología de la membrana, modificando su rugosidad, hidrofiliicidad, permeancia, capacidad de rechazo de solutos, etc. Por lo tanto, podría mejorarse la eficiencia de procesos de NF, comparado con otras membranas que no contienen GO o que solo lo incorporan por inmovilización física.
- ii) Al imponer una VEO en un canal de membrana con espaciadores, la amplitud de dicha oscilación está relacionada con la posición en la que comienzan a desprenderse vórtices dentro del canal. De ser así, podría determinarse la amplitud óptima que implique mayor transferencia de masa, sin causar una caída de presión excesiva.

IV. Objetivos

4.1 Objetivo general

Analizar la mejora en la eficiencia de procesos de NF al realizar una modificación en el material que constituye la membrana incorporando GO funcionalizado, y al modificar las condiciones hidrodinámicas de operación del sistema.

4.2 Objetivos específicos

- i. Desarrollar una metodología eficaz para la funcionalización de GO con grupos amino (N-GO) y grupos cloruro de acilo (Cl-GO).
- ii. Proponer un método para la fabricación de membranas de NF compuestas con GO funcionalizado y comprender el efecto de diferentes funcionalizaciones de GO sobre las características de membranas de NF.
- iii. Evaluar el efecto de la incorporación de estos materiales durante la PI mediante caracterización fisicoquímica, pruebas de desempeño para solutos y actividad antibacteriana.
- iv. Desarrollar un modelo en 2D de un canal rectangular con espaciadores para simular los fenómenos de hidrodinámica y transferencia de masa en un módulo de membrana.
- v. Evaluar el efecto de la modificación de las condiciones hidrodinámicas en la eficiencia de un sistema de membranas, en términos de la transferencia de masa y de la caída de presión.
- vi. Proponer una correlación para la posición en la que comienzan a desprenderse vórtices y la amplitud de las oscilaciones en la velocidad de entrada, para un canal de membrana con espaciadores.
- vii. Comprender el efecto de la amplitud de las oscilaciones sobre la transferencia de masa y la caída de presión.

V. Metodología

5.1 Materiales y métodos

5.1.1 Reactivos

Para la síntesis de óxido de grafeno se utilizó de grafito en polvo (99.99%), H₂SO₄ (98%), KOH (99.95%) y HCl (38%) adquiridos de Sigma Aldrich, también se empleó H₃PO₄ (86%), KMnO₄ (99%), NaOH (97%) y H₂O₂ (30%) provistos por Fermont Chemical. Para la funcionalización del óxido de grafeno con grupos amina se utilizó etilendiamina (99%) y 1-[Bis(dimetilamino)metilen]-1H-1,2,3-triazolo[4,5-b]piridinium 3-óxido hexafluorofosfato (HATU; 97%), adquiridos de Sigma Aldrich. La síntesis de Cl-GO requirió trifosgénico (BTC; 98%), trietilamina (TEA; 99.0%), tetracloruro de carbono (CCl₄; 99.9%), estos tres adquiridos de Sigma Aldrich. Además de triclorometano (99.0%) provisto por Fermont Chemical y etanol (99.9%) de Faga Lab.

En la fabricación de las membranas de nanofiltración se utilizó polisulfona Udel[®] (PSf; 99.9%) de Solvay Special Polymers. *N*-metil-2-pirrolidona (99.5%), piperazina (PIP; 99%), 1,3,5-benzentricarbonil tricloruro (TMC; 98%), 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano; 99.8%) fueron adquiridos en Sigma Aldrich. El alcohol polivinílico (PVA; 513 g mol⁻¹) fue provisto por Celanese Ltd. y el NaOH (95%) por Fraga Lab.

Para las pruebas de retención de sales se utilizó NaCl (99.9%, Fraga Lab) y Na₂SO₄ (99%, Sigma Aldrich) como sales mono y divalentes. Para evaluar el peso molecular límite de las membranas fabricadas se utilizaron: sacarosa ($[\alpha]_D^{25}$ entre +66.3° y +66.8°), xilosa (98%), rafinosa pentahidratada (98%) y fructosa (98%), todos adquiridos de Spectrum Chemical, excepto el último, adquirido de Jalmek Scientific.

El gas N₂ (99.99%) empleado para la síntesis de Cl-GO fue adquirido de Infra. Todos los reactivos fueron utilizados como se recibieron. Las soluciones acuosas fueron preparadas utilizando agua desionizada (>18 MΩ).

Para la realización de las pruebas de actividad antibacteriana se utilizó como microorganismo de referencia una cepa de *Escherichia Coli* proporcionada por la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana. Los medios de cultivo utilizados fueron agar nutritivo y caldo nutritivo estándar ambos provistos por Merck y preparados en agua desionizada.

5.1.2 Técnicas analíticas

Los materiales preparados, GO prístino, N-GO y Cl-GO, fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA; marca TA Instruments, modelo QA-600), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR; marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400), espectroscopia Raman (marca Thermo Scientific, modelo Smart Raman DXR), análisis de tamaño de partícula (marca Anton Paar, modelo LiteSizer 500) y difracción de rayos-X de polvos (XRD; marca Bruker, modelo DaVinci). Este último se utilizó con una fuente de rayos-X de Cu ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) y tamaño de paso de 0.015° . Para confirmar la modificación química del GO se utilizó espectroscopia de fotoelectrón por rayos-X (XPS; marca Leybold, modelo LHS18).

Las señales en XPS correspondientes a las transiciones de C 1s, N 1s y Cl 2p fueron deconvolucionados utilizando un ajuste tipo gaussiano con múltiples picos. Este procesamiento se realizó en el programa Origin 8. La proporción atómica C:O fue calculada como la proporción entre la intensidad de las señales de estos elementos.

La caracterización por difracción de rayos-X permitió, mediante la Ley de Bragg, calcular la distancia interplanar en el arreglo semicristalino de los materiales a base de GO. De acuerdo con esta ley, la distancia interplanar (d_{Bragg}) se calculó mediante la Ecuación (20).

$$d_{Bragg} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (20)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos-X incidentes y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y el plano de dispersión.

Para analizar la morfología de los nanomateriales sintetizados se utilizó microscopia electrónica de transmisión (TEM; marca JEOL, modelo JEM-2200FS) operado en modo STEM a 200 kV. Para cada material a base de GO se seleccionó una micrografía, la cual fue procesada mediante FFT en el programa ImageJ para determinar la distancia interplanar (d).

Tanto los materiales a base de GO, como las membranas de NF preparadas fueron analizados mediante microscopia de barrido de electrones (SEM; marca Tescan, modelo Vega 3) operado a 20 kV con un detector de fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva. La microscopia de

fuerza atómica (AFM; marca NanoSurf, modelo EasyScan 2), en modo no contacto, fue empleada para elucidar la topografía de las membranas de NF y determinar su rugosidad promedio.

La sección transversal de las membranas fue analizada mediante SEM, fracturando en nitrógeno líquido. Estas imágenes de sección transversal fueron analizadas en ImageJ para determinar el espesor promedio de la película de poliamida.

5.2 Síntesis y funcionalización de GO

5.2.1 Síntesis de GO

La síntesis de GO se realizó mediante el método de Tour-Marcano con modificaciones menores [128]. Se pesó 3g de grafito que se adicionó a 75 mL de mezcla concentrada de H_2SO_4 y H_3PO_4 en una relación volumétrica 9:1. La mezcla con grafito se dejó agitar a 300 rpm bajo baño de hielo hasta llegar a una temperatura de 0-5 °C. Posteriormente se agregó 6 g de KMnO_4 , adicionando 0.5 g del polvo aproximadamente cada 5 min. Después de realizar la última adición de KMnO_4 se dejó la solución en agitación durante 30 min para permitir la oxidación del grafito. Durante el proceso se intercambiaba constantemente el hielo del baño para mantener la temperatura en el valor requerido.

Pasado este período se removió la mezcla del baño de hielo para solo mantenerlo en agitación. Cuando la temperatura de la mezcla alcanzó 35 °C, ésta se vertió sobre 420 mL de agua desionizada a 4 °C y la solución obtenida se dejó bajo agitación. La solución se calentó durante 30 min a 95 °C.

Para detener la reacción y eliminar el KMnO_4 en exceso, se agregaron 9 mL de H_2O_2 . La mezcla se dejó en agitación por 10 min a 95 °C. En este paso, la solución pasó de color violeta oscuro a marrón, indicando que la reacción se ha detenido. Pasado este lapso se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente.

El sólido fue recuperado por medio de decantación y el sobrenadante se descartó. El material obtenido fue diluido con 400 mL de agua desionizada y la mezcla fue centrifugada durante 10 min a 8000 rpm. La pasta que se recuperó fue lavada en varias ocasiones con solución alcalina de KOH 0.1 M y agua desionizada hasta alcanzar un valor de pH de 6. Para eliminar el exceso de humedad del material, se realizaron lavados adicionales con acetona. El producto fue secado a 50°C durante un día y se sometió a un proceso de molienda en un mortero. El polvo resultante (referido desde

ahora como GO o GO prístino) permaneció en el horno a 40 °C hasta su uso. En la Figura 19 se muestra un esquema del proceso de síntesis de GO previamente descrito.

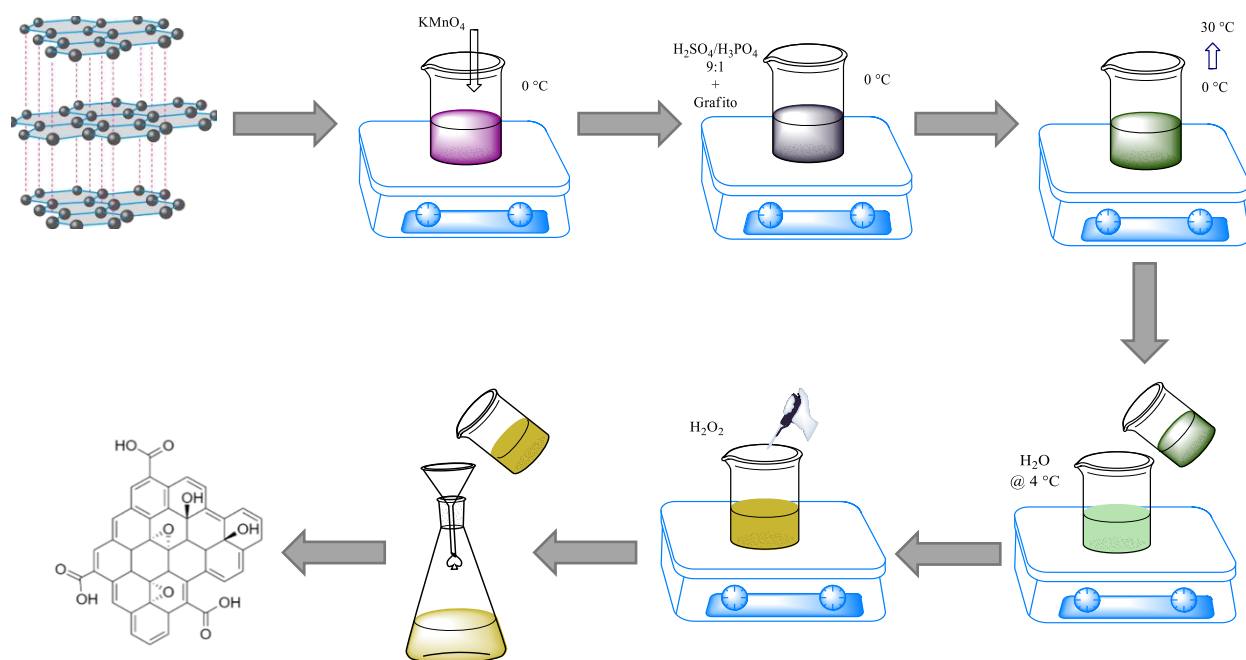


Figura 19. Ruta de síntesis de GO por el método de Tour-Marcano.

5.2.2 Síntesis de N-GO

La funcionalización de GO con grupos amina se realizó mediante un método solvotermal utilizando etilendiamina como donador de nitrógeno. Se agregó 400 mg de GO prístino en 60 mL de etilendiamina y se llevó a ultrasonido por 20 min. Después de este periodo, se añadió 3 mg de HATU para promover la formación de amida entre los grupos carboxílicos del GO y la etilendiamina. La mezcla se dejó en ultrasonido por 10 min y posteriormente se vertió en un reactor tipo autoclave de teflón para llevarlo a 180 °C por 8 h. El lavado del material se realizó utilizando agua desionizada. Este material fue rotulado como N-GO y se conservó a 40 °C hasta su utilización.

5.3.3 Síntesis de Cl-GO

La síntesis de Cl-GO se llevó a cabo suspendiendo 100 mg de GO en 2 mL de etanol. Por separado se disolvió 3 g de trifosfógeno en 4 mL de CCl_4 y 0.6 mL de TEA en 2 mL de CCl_4 . La solución BTC/ CCl_4 se mezcló con la suspensión de GO/etanol en un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de nitrógeno. El sistema se colocó en baño de hielo para mantener una temperatura de

0 °C, a partir de entonces se comenzó a adicionar la mezcla TEA/CCl₄ gota a gota hasta que la neblina se dispersó. El sistema se dejó reaccionar bajo condiciones de reflujo a 65 °C durante 12 h, manteniendo el flujo de N₂. El material fue lavado con triclorometano en varias ocasiones, permitiendo que el sólido precipite y removiendo el sobrenadante. El producto se secó bajo flujo de nitrógeno y se almacenó en una caja seca. Este material fue rotulado como CI-GO.

La capacidad de los materiales funcionalizados para interactuar con la película de poliamida se estudió realizando una reacción de PI con estos materiales. Esta reacción de PI *ex-situ* se llevó a cabo sobre un portamuestras de borosilicato para eliminar el ruido introducido por la membrana de soporte. La prueba consistió en emular la reacción de PI convencional, agregando únicamente N-GO y CI-GO como materiales que contengan monómeros. En una primera prueba, se colocó una gota de una dispersión acuosa de N-GO al 0.004% m/v y posteriormente se depositó una gota una solución de TMC 1% m/v en iso-octano. Una segunda reacción se realizó agregando primero una solución acuosa de PIP al 0.25% m/v y colocando encima una gota de CI-GO al 0.004% m/v dispersado en iso-octano. Una reacción de control consistió en poner en contacto soluciones de PIP 0.25% m/v y TMC 1% m/v en agua e iso-octano, respectivamente, sobre el plato de borosilicato. Las películas obtenidas se secaron a 70 °C por 2 min.

5.3 Preparación y evaluación de membranas de NF

5.3.1 Preparación de la membrana de soporte

Para fabricar membrana de soporte de PSf se recurrió a la técnica de inversión fases. Para esto se utilizó una solución de polisulfona al 20% p/p en NMP. Posteriormente se preparó el sistema de fabricación de membrana colocando un tramo de 66 cm de papel soporte (AWA #16) sobre el vidrio de la parte móvil, cuidando que el papel quedase bien extendido y con la cara rugosa hacia arriba. Después se colocó la navaja de moldeo y se ajustó a un espesor de membrana de 178 µm. Se llenó el tanque de colado con agua desionizada y se accionó el mecanismo para desplazar el papel a través de la navaja fija. Inmediatamente se vaciaron aproximadamente 40 mL de la solución de PSf/NMP sobre la intersección de la navaja y el papel, formándose una capa de solución sobre el papel. Después, en la trayectoria de la parte móvil, el papel entra en contacto con el agua y el solvente de la solución se arrastra dejando solo el polímero sobre el papel, en forma sólida. El contacto con el baño de agua se mantuvo durante 10 min. La membrana resultante se

enjuagó y almacenó en un baño de agua en refrigeración (4°C), hasta su uso como medio de soporte para la preparación de las membranas de NF [129,130].

5.3.2 Preparación de las membranas de NF mediante PI

En esta etapa se utilizó la técnica de PI para generar la película de poliamida sobre la superficie de la membrana de soporte. Así, se emplearon dos soluciones: la primera una solución de piperazina al 0.25%, NaOH al 0.50% y alcohol polivinílico al 0.25% en agua (fase acuosa); la segunda con el monómero TMC al 1.0% p/v en iso-octano seco (fase orgánica). Después de preparar una membrana blanco (NF1) se procedió a modificar ambas fases con los materiales de GO sintetizados (N-GO y Cl-GO). Para las membranas que contienen GO, el nanomaterial se dispersó en la fase correspondiente. La composición de las fases para cada una de membranas preparadas se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición de las fases utilizadas para la PI (% p/v).

	Reactivo	NF1	NF2	NF3	NF4	NF5	NF6
Fase acuosa	PIP	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
	NaOH	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	PVA	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
	GO	-	0.004%	-	-	-	-
	N-GO	-	-	0.004%	-	-	0.002%
Fase orgánica	TMC	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%	1.00%
	GO	-	-	-	0.004%	-	-
	Cl-GO	-	-	-	-	0.004%	0.002%

El proceso de PI comenzó colocando una sección de la membrana de PSf de aproximadamente 33 cm × 20 cm sobre un vidrio limpio. Primero se humectó la superficie de la membrana de soporte aplicando la fase acuosa (40 mL) con una brocha durante 10 s y, posteriormente, se removió el exceso con un rodillo de goma. En la siguiente etapa se colocó un marco de teflón sobre la superficie húmeda de la membrana y se vertieron 40 mL de la fase orgánica, manteniéndose en contacto por 30 s para permitir la PI, después el segmento de membrana fue expuesto a un flujo de

N_2 de 20 L min^{-1} a 3.45 bar durante 1 min para después pasar a la etapa de curado. En la etapa de curado consistió en el tratamiento térmico de la membrana a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min [50,131]. Las seis membranas obtenidas por IP fueron preparadas utilizando las mismas condiciones y bajo los mismos parámetros, con el propósito de reducir el efecto del proceso de fabricación sobre las características de las membranas. La única diferencia entre una y otra membrana es la composición de las fases de preparación.

5.3.3 Evaluación del desempeño de las membranas de NF

Para evaluar el desempeño de las membranas fabricadas para la retención de solutos se utilizó un sistema de flujo cruzado a presión y temperatura controlada como el descrito por Lin et. al [131]. La presión transmembrana se fijó en 5.52 bar, el área efectiva de permeado en la celda fue de 22.5 cm^2 , el flujo volumétrico se mantuvo en 3.79 L min^{-1} y la temperatura se mantuvo a $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Las pruebas de permeado de agua pura se realizaron utilizando agua desionizada y permitiendo que sistema se estabilice, es decir, que todas las celdas hayan permeado por lo menos 2 mL. Se colectaron 10 mL de la corriente de permeado y se registró el tiempo de colección de muestra. La Ecuación (21) se utilizó para determinar la permeancia (L_p) de las membranas de NF ($\text{L m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

$$L_p = \frac{V}{A_p \times P_m \times t_p} \quad (21)$$

donde V es el volumen de permeado (L), A_p es el área efectiva de celda (m^2), P_m es la presión transmembrana (bar) y t es el tiempo de permeado (h).

La capacidad de las membranas para la retención de sales se evaluó utilizando una solución de NaCl a 2000 mg L^{-1} y otra de Na_2SO_4 a 2000 mg L^{-1} como solutos modelo de iones mono y divalentes. La concentración de sal en las soluciones de alimentación y de permeado se determinó utilizando mediciones de conductividad iónica (. La capacidad de rechazo observado para solutos ($R_s, \%$) fue calculada utilizando la Ecuación (22).

$$R_s(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100 \quad (22)$$

Donde C_p es la concentración de soluto en la solución de permeado y C_f es la concentración de soluto en la solución de alimentación.

Para estimar el radio promedio de los poros (\bar{a}) se realizó el ensayo de MWCO. El MWCO se evaluó determinando la capacidad de retención para cuatro diferentes soluciones de sacáridos al 1% p/v; xilosa, fructosa, sacarosa y rafinosa con peso molecular de 150.13, 180.16, 342.3 y 504.5 g mol⁻¹. La concentración de sacáridos en la solución de alimentación y en la corriente de permeado se determinó midiendo el carbono orgánico total (COT; marca Thermo Scientific, modelo HyperTOC analyzer). El MWCO se estimó asumiendo que la distribución de tamaño de poro de la membrana se comporta de forma log-normalizada y que la fracción de soluto que permea a través de la membrana (Γ) es proporcional a la fracción de los poros de la membrana que son permeables a ese soluto. Este valor depende del radio de Stokes-Einstein (a). Todos los poros con un tamaño de poro mayor a a serán permeables a ese soluto. Por lo tanto, $\Gamma(a)$ es el área bajo la función densidad de probabilidad normalizada de la distribución de tamaño de poro [66]. De esta forma $\Gamma(z)$ está dada por la Ecuación (23).

$$\Gamma(z) = \int_z^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{2}}\right) \quad (23)$$

Donde z esta parametrizada de acuerdo a la Ecuación (24).

$$z = \frac{\log(a/\bar{a})}{\log \sigma_a} \quad (24)$$

Aquí el radio de Stokes del soluto está representado por a , \bar{a} es el radio medio geométrico de los poros y σ_a es la desviación estándar geométrica de los tamaños de poro. Invertiendo la Ecuación (23) y utilizando la Ecuación (24) podemos obtener la Ecuación (25).

$$\log a = \log \bar{a} + \sqrt{2} \log \sigma_a \operatorname{erfc}^{-1}\left[2\Gamma(z)\right] \quad (25)$$

Los parámetros antes mencionados pueden evaluarse graficando la Ecuación (25).

El radio de Stokes puede estimarse como una función del peso molecular (MW) mediante la Ecuación (26) [132,133].

$$\log a = -1.5217 + 0.47956 \log MW \quad (26)$$

5.3.4 Evaluación de actividad antibacteriana

Dado que la adhesión de bacterias es la etapa iniciadora del proceso de formación de la biopelícula responsable del bioensuciamiento, en este trabajo se evaluó el potencial del GO para inhibir la fijación de bacterias inicial (FBI) en membranas de NF. Para esto se realizó un ensayo microbiológico utilizando una cepa de *E. Coli*, ya que esta bacteria puede encontrarse en diversos reservorios de agua y puede tolerar concentraciones de sal similares a las encontradas en agua salobre o de mar [134,135].

De forma general el ensayo se comenzó obteniendo una colonia bacteriana nueva e inoculando el medio de cultivo. Se puso en contacto cada membrana con el medio de cultivo inoculado y se realizaron enjuagues para remover cualquier exceso de caldo de cultivo o de bacterias. Las membranas fueron secadas utilizando mezclas de solventes para su posterior análisis por SEM. A continuación, se describe con mayor detalle el procedimiento empleado para realizar el ensayo de actividad antibacteriana.

La cepa original de *E. Coli* se reprodujo para descartar el efecto del envejecimiento de la colonia durante las pruebas. Para esto se inoculó un medio de cultivo de agar nutritivo al 2% p/v por el método de estriado. El medio inoculado se colocó en una incubadora a 37 °C por 24 h. Se preparó una solución de caldo nutritivo al 2% p/v y se prepararon alícuotas de 3 mL en tubos de ensayo. Las alícuotas fueron inoculadas con la cepa incubada. Se recortaron secciones de 1 cm × 1 cm de cada una de las seis membranas preparadas y se introdujeron en los tubos de ensayo previamente inoculados. Las muestras en los medios de cultivo fueron agitadas durante 1 min y posteriormente colocadas en una incubadora con agitación a 37 °C durante 24 h. Es importante destacar que la incubadora oscilatoria se utilizó para emular el efecto del esfuerzo cortante sobre el crecimiento de las bacterias, generando condiciones más apegadas a la realidad, ya que la mayoría de las pruebas de inhibición bacteriana se han realizado por sembrado directo [136].

En trabajos como los realizados por Allen *et al.* [137] y Myint *et al.* [138], se discutió el rol determinante de la FBI en el proceso de bioensuciamiento en membranas de NF u OI. Los autores de este trabajo se basaron en técnicas microscópicas, como AFM y SEM, para analizar la FBI y el desarrollo de la biopelícula sobre la membrana.

Después del periodo de incubación, los cupones de membrana fueron extraídos del medio de cultivo y sumergidos durante 10 min en una solución acuosa de glutaraldehído 2% v/v con el propósito de fijar las células en la superficie de la membrana. Posteriormente fueron sumergidos en soluciones de etanol/agua al 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90 y 100% v/v (80 min en total) para retirar la humedad de la muestra de forma controlada y no dañar la estructura de las células bacterianas.

Las muestras de las membranas fueron recubiertas por deposición de plata para realizar el conteo celular mediante SEM. El ensayo se llevó a cabo por duplicado para cada membrana y se realizó un ensayo de control, esto es, sin inocular el caldo de cultivo. Todos los materiales, incluyendo el agua utilizada y los cupones de membrana fueron esterilizados previamente.

5.4 Marco preliminar del estudio de dinámica de fluidos por computadora

En este trabajo se realiza un análisis de la transferencia de masa en un sistema de membranas de canal rectangular con espaciadores. El estudio se condujo bajo un enfoque numérico, por lo que se utilizó CFD. El programa utilizado para el análisis es ANSYS CFX 19.2. En las siguientes secciones se profundizará en los fundamentos de CFD, el modelo empleado en este trabajo y las técnicas de análisis de datos.

5.4.1 Antecedentes de CFD

La técnica de CFD se basa en la solución numérica de las ecuaciones de Navier-Stokes que gobiernan la evolución dinámica de las condiciones del fluido. Hasta hoy, dichas ecuaciones solo se pueden resolver analíticamente para casos simples (soluciones débiles). Una alternativa para problemas más complejos es el uso de métodos numéricos. La herramienta de software utilizada resuelve las ecuaciones acopladas de continuidad, momento y transferencia de masa para un conjunto de valores en la frontera. La técnica utilizada por el programa es el MVF. Para este estudio se considera un fluido Newtoniano incompresible isotérmico. En el trabajo de Wiley *et al.* [107] se demostró que las variaciones de gravedad y densidad no tienen un impacto significativo en la transferencia de masa. Una forma simplificada de las ecuaciones de Navier-Stokes es:

$$\nabla \cdot \bar{v} = 0 \quad (27)$$

$$\rho \frac{d\bar{v}}{dt} + \rho(\bar{v} \cdot \nabla) \bar{v} = \mu \nabla^2 \bar{v} - \nabla p \quad (28)$$

$$\rho \frac{dw}{dt} + \rho \nabla \cdot (w \bar{v}) = D \nabla^2 w \quad (29)$$

Este modelo también considera que solo existe una especie disuelta y que no hay generación del soluto en el fluido. La superficie de la membrana se considera como una pared impermeable con concentración constante. Estas condiciones pueden consultarse en el trabajo de Chapman [104].

5.4.2 Especificaciones del modelo

Se sabe que los modelos en 3D proveen mejores aproximaciones a los resultados reales. No obstante, pueden requerir demasiados recursos de cómputo. Los modelos en 2D pueden ser útiles para explorar nuevos parámetros con un costo computacional reducido. Como ya se mencionó, en el análisis planteado en esta tesis se utilizó un modelo en 2D de un canal con espaciadores. En una primera etapa y con el objetivo de reducir el tiempo de cómputo durante la etapa de validación, se optó por un canal corto con tres celdas unitarias (CU), como el que se ilustra en la Figura 20. h_{ch} se estableció en 1 mm, lo cual es típico en sistemas de membranas enrolladas [139]. La distribución de los espaciadores fue en zigzag con una distancia entre cada espaciador igual a $4h_{ch}$, debido a que se ha reportado que con esta configuración se favorece el mezclado sin una caída de presión excesiva [8]. Los vértices entre el espaciador y la membrana se redondearon para evitar ángulos agudos con un diámetro de curvatura (d_b) de 0.1 mm. El diámetro de los espaciadores se estableció en $0.6h_{ch}$ con un 10% de solapamiento con la pared del canal. Esta configuración ya ha sido estudiada por el grupo de investigación de Wiley *et al.* [8,109,119,125].

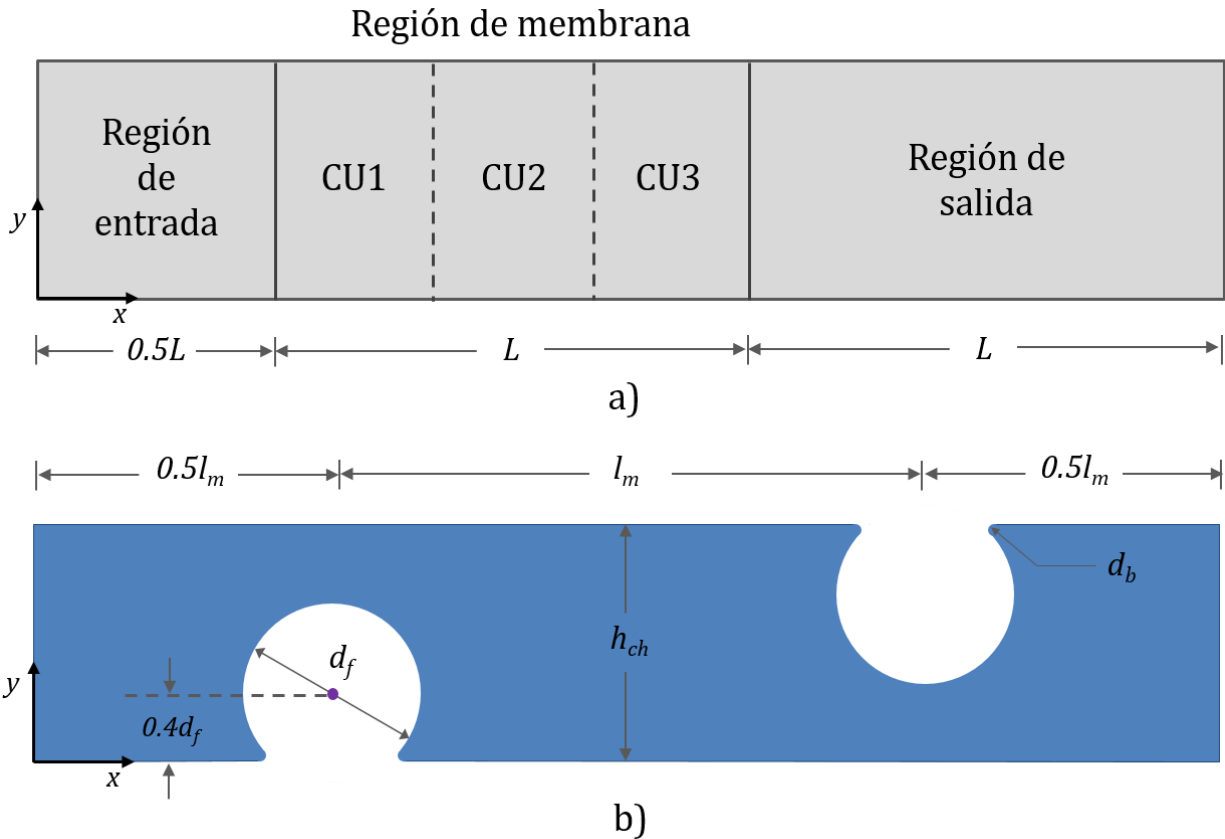


Figura 20. Esquema del modelo 2D con espaciadores: a) distribución de las regiones del canal y b) configuración de la celda unitaria.

Las fronteras han sido nombradas como se muestra en la Figura 21. En aras de definir completamente el problema de valores en la frontera, se establecieron las condiciones en la frontera del modelo. Varias de éstas ya han sido utilizadas en otros estudios. Primeramente, dado que CFX solo es capaz de resolver modelos en 3D, se empleó un modelo de un elemento de espesor con condiciones de simetría en cada lado en el plano xy . Esto implica que la velocidad normal a la frontera es cero ($\vec{v}_n = 0$) y que los gradientes de cualquier propiedad (ϕ) normales a la frontera también son cero ($\partial\phi/\partial n = 0$). Todas las otras fronteras, excepto la entrada y la salida, se consideraron como paredes de no-deslizamiento sin transferencia de masa, por lo que las componentes (u y v) de la velocidad y el gradiente de la fracción másica normal a las fronteras ($\partial Y/\partial y$) son cero. La salida se definió como abertura para tomar en cuenta cualquier flujo hacia dentro del canal por la generación de vórtices. Como condición frontera a la entrada se estableció una velocidad normal correspondiente a un perfil parabólico completamente desarrollado. Para las

interfases entre la región de entrada y de canal, y de canal con la región salida, se asumió que el valor de la i -ésima propiedad en un lado A de la interfase es igual al valor de la misma propiedad en el otro lado (B) de la interfase, es decir $\varphi_i^A = \varphi_i^B$. Las misma asunción se consideró para los gradientes en ambos lados de la interfase, i. e. $\nabla \varphi_i|_A = \nabla \varphi_i|_B$. Las condiciones en la frontera del modelo utilizado fueron las mismas en todas las simulaciones, a menos que se especifique de otro modo. La Tabla 5 presenta un resumen de las condiciones en la frontera utilizadas.

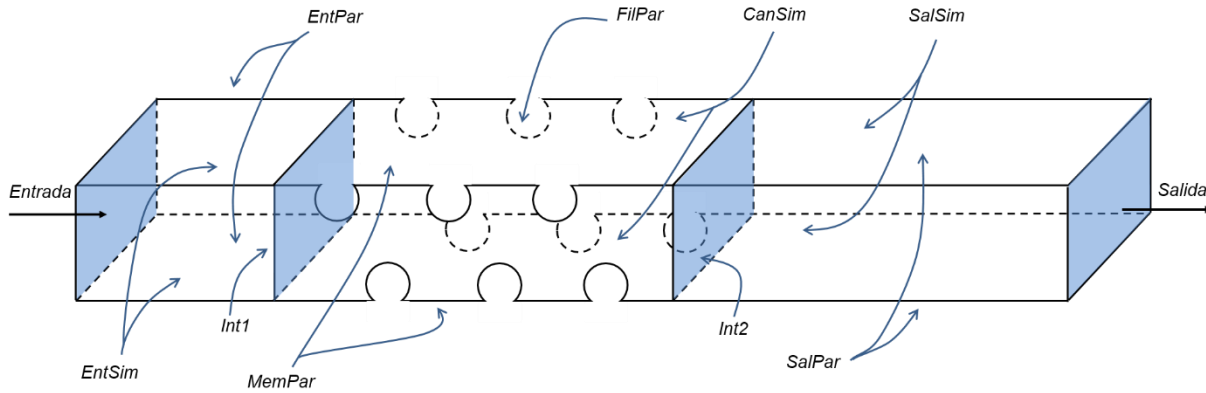


Figura 21. Descripción de la geometría diseñada en ANSYS CFX.

Tabla 5. Condiciones en la frontera utilizadas en CFX.

Frontera	Condición frontera	Descripción matemática	Referencia
Entrada	Velocidad normal	$u_s = 6u_{avg} (y / h_{ch})(1 - y / h_{ch})$	[140]
Salida	Abertura	$P = 0$	[140]
Int1	Interfase	$\varphi_i^A = \varphi_i^B$	[141]
Int2			
EntPar	No-deslizamiento	$u = v = 0$	[107,140,142]
FilPar	Flux cero	$\partial Y / \partial y = 0$	
SalPar			

	No-deslizamiento	$u = v = 0$	
MemPar	Flux cero	$\partial Y / \partial y = 0$	[104]
	Concentración constante	$Y = Y_w$	
EntSim			
CanSim	Simetría	$\bar{v}_n = 0$	[142]
SalSim		$\partial \phi / \partial n = 0$	

Para el estudio realizado en este trabajo se consideró $Re=300$ y $Sc=600$, por ser valores típicos en la operación de sistema de membrana de OI [93].

5.4.3 Verificación y validación

Dado que CFD utiliza métodos numéricos, es necesario realizar la validación y la verificación de los resultados para establecer la precisión y la validez del análisis. La verificación consiste en determinar la precisión de la solución desde una perspectiva matemática y la validación requiere que la solución obtenida sea comparada contra resultados experimentales u otras soluciones teóricas aceptadas.

Como se mencionó antes, CFD hace uso del método de volúmenes finitos por lo que es necesario realizar una discretización adecuada para reducir el error numérico asociado a la malla. En este trabajo se utiliza el Índice de Convergencia de Malla (*GCI*, por sus siglas en inglés) desarrollado por Roache [143] para determinar cuándo una malla está lo suficientemente refinada.

El *GCI* nos permite comparar una malla gruesa y una malla fina a partir del número de elementos de la malla (\mathbb{N}) y de una función integral (\mathbb{F}) obtenida de la simulación. Así, es posible determinar el *GCI* para cada malla mediante las Ecuaciones (30) a (33).

$$\mathbb{R} = \frac{\mathbb{N}_{fina}}{\mathbb{N}_{gruesa}} \quad (30)$$

$$e = \frac{\mathbb{F}_{gruesa} - \mathbb{F}_{fina}}{\mathbb{F}_{fina}} \quad (31)$$

$$GCI_{fina} = \frac{3|e|}{\mathbb{R}^\eta - 1} \quad (32)$$

$$GCI_{gruesa} = \frac{3|e|\mathbb{R}^\eta}{\mathbb{R}^\eta - 1} \quad (33)$$

En este trabajo se utilizó el factor de fricción de Fanning global promedio (\bar{f}_{glob}), calculado a partir de la diferencia de presión entra la entrada y la salida de la sección de membrana, respectivamente. El número de Sherwood local promedio (\bar{Sh}_{loc}) fue calculado utilizando el promedio de área del gradiente concentración de sal ($\partial Y/\partial y$) sobre la superficie de la membrana. Las variables \bar{f}_{glob} y \bar{Sh}_{loc} fueron definidas mediante las relaciones mostradas en las Ecuaciones (34) y (35).

$$\bar{f}_{glob} = \frac{(P_{in} - P_{out})d_h}{2\rho u_{eff}} \quad (34)$$

$$\bar{Sh}_{loc} = \frac{\int Sh_{loc} dA}{\int dA} \quad (35)$$

Donde P_{in} y P_{out} son la presión a la entrada y salida de la sección de membrana y están definidas como el promedio de área en las interfaces Int1 e Int2, respectivamente. La expresión para calcular \bar{P}_{in} y \bar{P}_{out} se muestra en la Ecuación (36), donde dA representa el diferencial de área. La velocidad de entrada efectiva está definida y el número de Sherwood local (Sh_{loc}) están definidos por las expresiones de la Ecuaciones (37) y (38). En este trabajo se considera un factor de rozamiento (E_{ps}) de 0.931775.

$$\bar{P} = \frac{\int PdA}{\int dA} \quad (36)$$

$$v_{eff} = v_{avg} / E_{ps} \quad (37)$$

$$Sh_{loc} = \left| \frac{\partial Y}{\partial y} \right| \frac{d_h}{Y_w} \quad (38)$$

Para los propósitos de este trabajo, un *GCI* por debajo de 5% se considera suficiente para afirmar que el error numérico asociado a la malla puede ser despreciado.

Para validar los resultados de este trabajo, estos se comparan contra otros resultados aceptados para canal con espaciadores ya reportados. Las variables utilizadas para validar los resultados son el factor de fricción y el número de Sherwood.

5.4.4 Malla preliminar

Para explorar el comportamiento de la transferencia de masa, en una primera etapa se realizó refinamiento adaptativo utilizando la concentración de soluto como variable de adaptación. El criterio de adaptación ha sido impuesto como el producto de la variación de la variable (∇Y) por la longitud del elemento. Esto quiere decir que el solucionador (solver, en inglés) refinará preferencialmente aquellos elementos donde el gradiente de concentración sea más alto y que tengan mayor tamaño. El propósito de esto es evitar el sobrefinamiento en algunas regiones. Además, para evitar que el método realice refinamiento en la dirección z , es necesario restringir esta opción desde CFX. Como malla inicial se utilizó una malla relativamente gruesa con alrededor de 500,000 elementos, dando mayor refinamiento cerca de las fronteras y verificando que los nodos coincidan. Vale la pena mencionar que el método de refinamiento adaptativo no permite el uso de múltiples dominios ni interfaces, por lo que para este análisis se combinaron las regiones de entrada, salida y del canal. Entonces para definir las condiciones en la frontera ha sido usada la herramienta de topología virtual en ANSYS CFX.

Después de realizar el refinamiento adaptativo se tomó la malla refinada como referencia en el desarrollo de una nueva malla. Para esto han sido priorizados aquellas regiones donde el refinamiento adaptativo tuvo lugar.

Se generaron siete mallas adicionales con el propósito de realizar el análisis de independencia de malla. Para estas mallas, se buscó que los criterios de refinamiento fueran similares y, en general, se utilizaron los resultados del refinamiento adaptativo como línea de partida.

5.4.5 Desarrollo del modelo

Para el estudio realizado en este trabajo, se diseñó un canal con regiones de entrada, de salida y de membrana, similar a lo descrito en la Sección 4.4.2, con la diferencia de que en este canal se colocaron seis CUs. Para realizar el mallado de este canal se tomó como referencia los resultados

del método de refinamiento adaptativo, de tal suerte que obtuviera una malla similar a la obtenida en el proceso adaptativo.

Las condiciones en la frontera del canal de seis CUs se definieron igual que para el canal preliminar y se describen en la Sección 4.4.2. Dado que en este caso no se realizó refinamiento adaptativo, las interfaces entre las tres diferentes regiones del canal se definieron como interfase fluido-fluido en CFX. La Figura 22 muestra un esquema del canal generado en CFX con 6 CUs.

Para seguir la evolución de la hidrodinámica y la transferencia de masa dentro del canal, se definieron dos variables adicionales a las preestablecidas en CFX, \bar{f}_{glob} y \bar{Sh}_{loc} . Además, se coloraron puntos de monitoreo (PM) en cada CU de acuerdo a lo mostrado en la Figura 22. Estos PM permiten seguir la evolución de la simulación de forma más eficiente, ya que genera menos datos que monitorear todo el dominio.

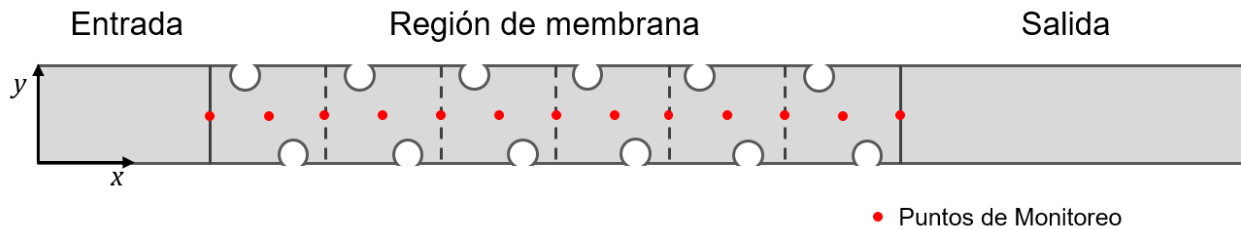


Figura 22. Esquema del modelo de un canal de membrana con espaciadores con seis CUs y distribución de los puntos de monitoreo.

5.5 Simulaciones del estudio de CFD en CFX

5.5.1 Estado estacionario

La primera simulación de este estudio se realizó en estado estacionario con velocidad de entrada independiente del tiempo. El objeto de este primer análisis fue determinar si bajo flujo laminar a $Re=300$ se pueden dar las condiciones para el desprendimiento de vórtices dentro del canal. La condición impuesta para estado estacionario es que la razón de cambio de cualquier propiedad φ con respecto al tiempo sea cero ($\partial\varphi/\partial t=0$). El criterio para determinar cuando la solución ha convergido fue que los errores residuales máximos para las velocidades u y v , y la concentración de sal entre una iteración y la anterior fueran menores a 10^{-8} . El tiempo de cómputo para la simulación en estado estacionario fue del orden de 10 h. Para esta simulación se utilizó un equipo marca Dell modelo Optiplex 3020 con 4 núcleos y 16 GB de memoria RAM.

5.5.2 Estado transitorio

La evolución temporal del flujo se analizó mediante una simulación en estado transitorio. Para esto, la solución obtenida en la simulación en estado estacionario se alimentó como condición inicial para el estado transitorio. Para la determinación del tamaño de paso se utilizó la opción de adaptación con tamaño de paso inicial de 10^{-6} s. Se estableció un número de Courant (Cr) máximo de 3 y se relajó el criterio de convergencia para cada intervalo de tiempo a un residual máximo de 10^{-6} . Cr se define como la proporción entre el tiempo de residencia (t_R) y el tamaño de paso en el tiempo de simulación (Δt), como se indica en la Ecuación (39).

$$Cr = \frac{t_R}{\Delta t} \quad (39)$$

La simulación en estado transitorio se llevó a cabo en un nodo del clúster de cómputo del grupo Tree Lab del Instituto Tecnológico de Tijuana, el cual cuenta con 24 núcleos y 32 GB de memoria RAM disponible. Los tiempos de cómputo para las simulaciones en estado transitorio fueron del orden de 100 h.

5.5.3 Análisis de respuesta en frecuencia

El análisis de respuesta a frecuencia permite determinar cuál(es) frecuencia(s) de oscilación en la velocidad de entrada son amplificadas preferencialmente en el canal. Ratnayake *et al.* ya han utilizado este análisis para estudiar la respuesta espacio-temporal de canales de ósmosis inversa [144].

El análisis planteado en este trabajo se realizó imponiendo una perturbación en la velocidad de entrada del canal y analizando la respuesta en los puntos de monitoreo.

La simulación del análisis respuesta a frecuencia se realizó en estado transitorio, utilizando los resultados obtenidos en la simulación descrita en la Sección 5.5.2 como condiciones iniciales. En general, los criterios de convergencia se mantuvieron, modificando solamente la condición frontera correspondiente a la velocidad de entrada del canal. Para esta simulación se contó con un nodo del clúster de cómputo de alto desempeño Artemis con 24 núcleos y 512 GB de memoria RAM.

La perturbación en la velocidad de entrada se generó introduciendo un pulso de la función coseno desplazado, descrito por la Ecuación (40). La Figura 23 muestra el pulso aplicado a la entrada del canal descrito por la función coseno desplazado (a) y su transformada de Fourier discreta (b).

$$U_{pulso} = \begin{cases} 0 & , 0 \leq t < t_0 \\ 1 - \cos\left(\frac{2\pi(t-t_0)}{t_{cut}}\right) & , t_0 \leq t \leq t_{cut} \\ 0 & , t > t_{cut} \end{cases} \quad (40)$$

Donde

$$t_{cut} = \frac{4}{\pi\omega_{cut}} \quad (41)$$

Con t_{cut} y ω_{cut} siendo el tiempo de corte y la frecuencia de corte, respectivamente.

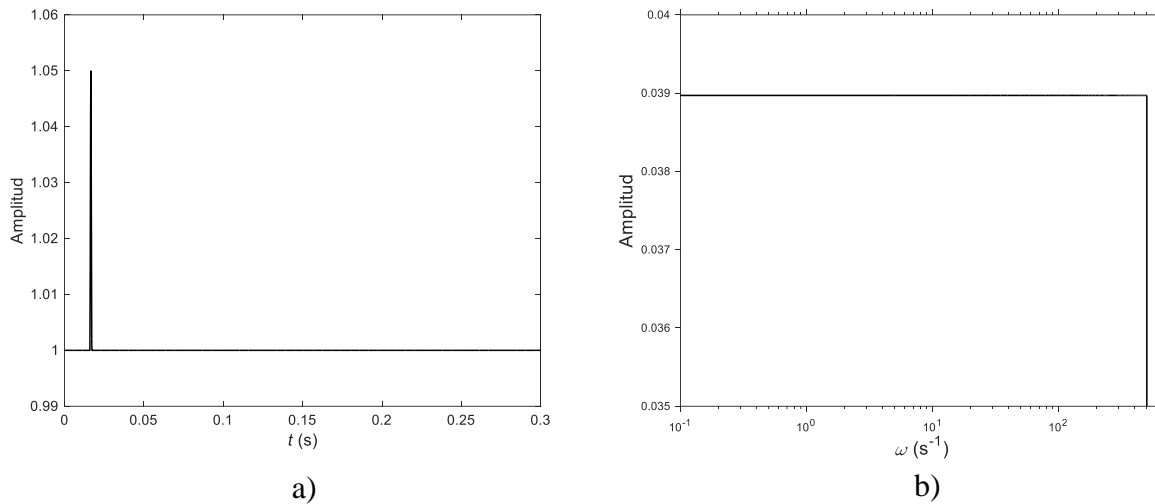


Figura 23. Pulso de coseno desplazado (a) y transformada discreta de Fourier del pulso coseno desplazado (b).

La elección de este tipo de pulso es porque su transformada de Fourier es igual para todas las frecuencias por debajo de la frecuencia de corte (ω_{cut}). De esta forma la velocidad de entrada normalizada (\bar{U}_{cos}) es:

$$\bar{U}_{cos} = 1 + U_{cos,A} U_{pulso} \quad (42)$$

donde $U_{cos,A}$ es la variación fraccional de la velocidad de deslizamiento, que en este estudio se fijó en 0.05.

La respuesta en el tiempo se registró hasta que la velocidad v en todos los PMs se estabilizó. Las series de tiempo en los PMs fueron trasladadas al dominio de la frecuencia mediante transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés). Matlab 2015[®] fue utilizado como herramienta de cómputo de la FFT.

Para cada señal de respuesta se calculó la razón de magnitud salida/entrada en términos de la FFT, obteniéndose la razón de amplitud. La frecuencia a la cual se encuentra la mayor razón de amplitud se denota como ω_{pl} , y ya ha sido reportada por Lim *et al.* bajo condiciones diferentes a las planteadas en este estudio [125].

5.5.4 VEO con diferente frecuencia

A partir de los resultados de la prueba de respuesta a frecuencia, se analizó la transferencia de masa al imponer una velocidad de entrada oscilatoria de diferente frecuencia. El objetivo de esta prueba es corroborar que el valor obtenido de ω_{pl} maximiza la transferencia de masa en el canal.

Para este análisis se impuso una velocidad de entrada sinusoidal como condición frontera en la entrada. La velocidad de entrada normalizada está dada por la Ecuación (43), donde ω (s^{-1}) es la frecuencia de la oscilación, $\bar{U}_{sen,A}$ es el cambio fraccional de la oscilación y t el tiempo (s).

$$\bar{U}_{sen} = \begin{cases} 1 & , 0 \leq t < t_0 \\ 1 + \bar{U}_{sen,A} \text{sen}(2\pi\omega t) & , t \geq t_0 \end{cases} \quad (43)$$

Para el análisis de esta sección se fijó el valor de $\bar{U}_{sen,A}$ en 0.01 y se probaron diferentes valores de ω incluyendo ω_{pl} . Se eligió un valor por encima y uno por debajo de ω_{pl} , tal que la razón de amplitud fuera la mitad de la razón de amplitud máxima ($\omega_{1/2}$).

Para estas simulaciones se utilizó un nodo del clúster Artemis, descrito en la Sección 5.5.3.

5.5.5 Imposición de una VEO con diferente amplitud

Una vez determinada la ω_{pl} para el canal, se realizó un estudio para evaluar si la intensidad de una VEO tiene un efecto en la posición donde se comienzan a desprender los vórtices. En este sentido,

se esperaría que, a una mayor intensidad de la perturbación oscilatoria, el desprendimiento de vórtices ocurra más cerca de la entrada del canal. Por la naturaleza del sistema, se puede esperar que dicha relación se cumpla hasta que, aunque se aplique mayor intensidad en la oscilación, el punto de desprendimiento de vórtices ya no pueda ocurrir más aguas arriba. Las simulaciones con una VEO de diferente amplitud se corrieron en 2 nodos del clúster Artemis con 24 núcleos y 512 GB de memoria RAM cada uno.

Dado que la intensidad de la oscilación impuesta al canal está directamente ligada con la caída de presión y, por consecuencia, con la potencia de bombeo requerida, podría determinarse un valor óptimo de la amplitud de la oscilación que promueva mayor desprendimiento de vórtices sin ocasionar una caída de presión excesiva.

Con base en esta proposición, en este estudio se utilizó una perturbación sinusoidal con diferentes valores de $\bar{U}_{sen,A}$. La velocidad de deslizamiento normalizada (\bar{U}_{sen}) impuesta como condición frontera a la entrada está descrita por la Ecuación (43).

Valores para $\bar{U}_{sen,A}$ de 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 y 0.1 son utilizados en este estudio, fijando la frecuencia a $\omega=\omega_{pl}$. En un trabajo de Liang *et al.* se ha utilizado un valor de $\bar{U}_{sen,A} = 0.05$; sin embargo, el objetivo de ese trabajo no estaba centrado en el efecto de este parámetro sobre la transferencia de masa [145].

Las variables que se consideran para evaluar el incremento en la transferencia de masa, ocasionado por la VEO, son velocidad v , \overline{Sh}_{loc} y vorticidad. Por otro lado, para determinar el efecto de la amplitud de la perturbación sobre la caída de presión, se evaluó \bar{f}_{glob} y la caída de presión.

VI. Resultados y discusión

6.1 Caracterización del GO funcionalizado

6.1.1 Caracterización fisicoquímica del GO sintetizado

Los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de GO, N-GO y Cl-GO se muestran en la Figura 24. En la Figura 24a se muestran los espectros de FTIR para GO, N-GO y Cl-GO. El espectro de FTIR de GO muestra los picos característicos de este material en el intervalo de 3200 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} y 1563 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de O-H, estiramiento de C=O y estiramiento de C=C, respectivamente [146]. Para N-GO puede observarse una disminución en la intensidad de la señal a 1699 cm^{-1} atribuida al enlace C=C y, a su vez, la aparición de una señal débil alrededor de 1616 cm^{-1} relacionada con el enlace N-H. Esto sugiere que, debido al proceso de funcionalización, los átomos de nitrógeno se enlazan a los átomos de carbono principalmente en los sitios con hibridación sp^2 . La aparición de señales a 1232 , 1170 y 799 cm^{-1} en el espectro de FTIR de Cl-GO puede atribuirse al estiramiento simétrico y antisimétrico de C-Cl de los grupos halogenuros de carbonilo. Cabe resaltar que el pico correspondiente a carbonilo sufrió un desplazamiento hacia mayor número de onda (de 1699 a 1717 cm^{-1}), lo que coincide con las señales reportadas para cloruros de acilo [147]. También, en este último espectro se observan múltiples señales a 2980 , 2600 y 2495 cm^{-1} , las cuales podrían estar asociadas con la presencia de sales de amonio generadas durante la síntesis, como un subproducto [148].

Los tres materiales sintetizados mostraron los picos característicos en espectroscopia Raman para materiales a base de GO. Los espectros Raman (Figura 24b) muestran un pico a 1590 cm^{-1} (asociado a la denominada banda G) y un pico a 1340 cm^{-1} (relacionado con la banda D); el primero se relaciona con la hibridación sp^2 del carbono grafitico y el segundo con la distorsión de los planos de carbono o grado de defectos. En los materiales N-GO y Cl-GO puede observarse un incremento en la relación defecto/grafitización (I_D/I_G) comparado con el material de GO sin funcionalizar. Estos resultados muestran que durante el proceso de funcionalización se aumentó la cantidad de defectos en la estructura de GO. Dado que el pico G se relaciona con la vibración de los enlaces de C=C, puede decirse que la incorporación de heteroátomos se da principalmente en

esos enlaces [149], aunque también es posible que la sustitución ocurra sobre los sitios con grupos oxigenados.

Los termogramas de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 24c. Para el GO prístino se pueden observar tres pérdidas de masa significativas. Las caídas de masa a temperaturas más bajas están asociadas a grupos funcionales lábiles, como ácidos carboxílicos, por lo que se puede decir que se logró un grado de funcionalización alto (30%) [128]. En el caso de N-GO hubo una reducción significativa en la caída a temperatura menor, debido a una reducción en la cantidad de grupos carboxílicos presentes en la muestra. El material N-GO mostró una caída a 350 °C (240 °C para GO prístino), lo cual indica que los grupos introducidos en la estructura de GO son más estables térmicamente [150]. El material Cl-GO presentó una caída de masa de cerca de 40% a 170–200 °C que pueden corresponder a la introducción de grupos funcionales altamente lábiles como lo son los grupos cloruro de acilo. De acuerdo con los resultados obtenidos mediante TGA, el orden propuesto para la estabilidad térmica de los grupos funcionales en los materiales preparados es $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{COCl}$.

Para garantizar la presencia de grupos funcionales que contengan nitrógeno y cloro en la estructura de GO, se analizó la composición química de los materiales sintetizados mediante XPS. Como se muestra en la Figura 24d, para el material de GO prístino solo se presentan dos señales que son atribuidas a las líneas de emisión de fotoelectrones de C 1s (~288 eV) y a O 1s (~533 eV) [151]. El espectro de XPS de N-GO mostró un pico adicional a ~400 eV atribuido a la presencia de N 1s [150,152]. La proporción atómica C:O también incrementó de 0.883 para GO prístino a 1.264 para N-GO, confirmando la sustitución de algunos átomos de oxígeno por nitrógeno [76]. Para el material Cl-GO se observan dos picos de baja intensidad a 199 eV y 271 eV, correspondientes a las líneas de Auger de Cl 2p y Cl 2s, respectivamente [77,153]. El cambio a energía de enlace más baja (198.5 eV) sugiere la presencia de un haluro de alquilo [152]. Debido al incremento en la proporción C:O (1.013) es probable que los átomos de cloro desplacen a los de oxígeno en el caso de Cl-GO. Adicionalmente, para este material se muestra un pico pequeño a 402 eV correspondiente a N 1s; sin embargo, es desplazamiento a energía de enlace mayor sugiere que es nitrógeno en forma de inorgánica o sales de amonio, las cuales no participan durante la PI [77]. Otra evidencia de la presencia de estas sales de amonio en Cl-GO también fue discutida en la sección de FTIR. De acuerdo con los resultados obtenidos por XPS, el orden de energía de enlace

de los grupos funcionales es $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{COCl}$; lo cual coincide con la estabilidad térmica obtenida mediante TGA. Para cada material, los picos C 1s fueron deconvolucionados en tres picos a 285, 286.5 y 288 eV, identificados como C1, C2 y C3, respectivamente. C1 corresponde a C enlazado a H, C2 a carbono enlazado a átomos aceptores de electrones como O y Cl, y C3 a enlaces C=O [154]. El pico de N 1s también fue deconvolucionado en N1 (399.5 eV) y N2 (402 eV). N1 está asociado a N enlazado a C o H, y N2 está asociado a N enlazado con átomos atractores de electrones o a sales inorgánicas. N2 fue obtenido para detectar cualquier residuo de nitrógeno, pero por su ambiente químico solo el N1 podría participar en la reacción de PI [152]. Los resultados de la deconvolución de los espectros de XPS se presentan en la Tabla 6 como una fracción del total de cada elemento. Destaca que cerca del 80% de N en la muestra de N-GO corresponde a N1 (orgánico) que podría formar interacciones covalentes con las cadenas de PA. Solo el resto (~20%) pertenece al tipo N2 que no podría tomar parte en la reacción de PI.

Para determinar el efecto de la funcionalización sobre la estructura de las nanopartículas de GO, se realizó un análisis de tamaño de partículas de los materiales sintetizados. La distribución de tamaño de partícula obtenida mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS, por sus siglas en inglés), se muestra en la Figura 24e. En el caso del GO prístino puede decirse que el tamaño de partícula promedio oscila entre 400 y 500 nm [128,155]. Para N-GO el tamaño de partícula predominante se situó entre 450 y 650 nm, por lo que es posible que este incremento en el tamaño se deba a incorporación de grupos funcionales más voluminosos que los que contiene el GO prístino [151]. Al realizar el análisis para Cl-GO se notó que el material presentó tendencia a aglomerarse, esto puede asociarse a incorporación de grupos funcionales hidrófobos en su estructura. El tamaño de partícula promedio para este material fue significativamente alto, comparado con los otros dos materiales a base de GO. De forma que para Cl-GO el tamaño de partícula se encontró entre 700-1000 nm.

Con el propósito de obtener información adicional acerca de la estructura de los materiales sintetizados, se realizó un análisis por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en los difractogramas de la Figura 24f. En éstos pueden observarse el pico I característico del plano (001) de GO, así como los planos II y III característicos de GO reducido (rGO) asociados a los planos (002) y (200), respectivamente [156]. La presencia del pico II en el difractograma de GO indica que este material se encuentra parcialmente reducido [157]. Al comparar N-GO con GO

prístino, se observa un incremento en la intensidad del pico II, lo que implica que el material funcionalizado con grupos amina sufrió una reducción o un cambio parcial hacia una estructura más parecida a la de grafito, como lo reportan Irani *et al.* [150]. Además, hubo un ligero desplazamiento en el pico I de 15.7° para GO prístino ($d_{Bragg}=0.565$ nm) a 14.9° para N-GO ($d_{Bragg}=0.595$ nm) asociado a la introducción de grupos funcionales [155]. Recordemos que durante la síntesis de N-GO, el grupo donador de N contiene una cadena alquílica más larga que los grupos carboxílicos salientes. El difractograma de Cl-GO muestra un abatimiento de los picos II y III, significando una oxidación parcial del GO. El incremento en la intensidad del pico I también es consistente con la oxidación del GO. El pico I tuvo un ligero desplazamiento para Cl-GO a 15.5° ($d_{Bragg}=0.572$ nm), lo cual podría indicar un incremento en la distancia interplanar, aunque no es significativo. Posiblemente esto se deba a que los grupos funcionales introducidos están en el mismo orden de tamaño que los grupos funcionales desplazados.

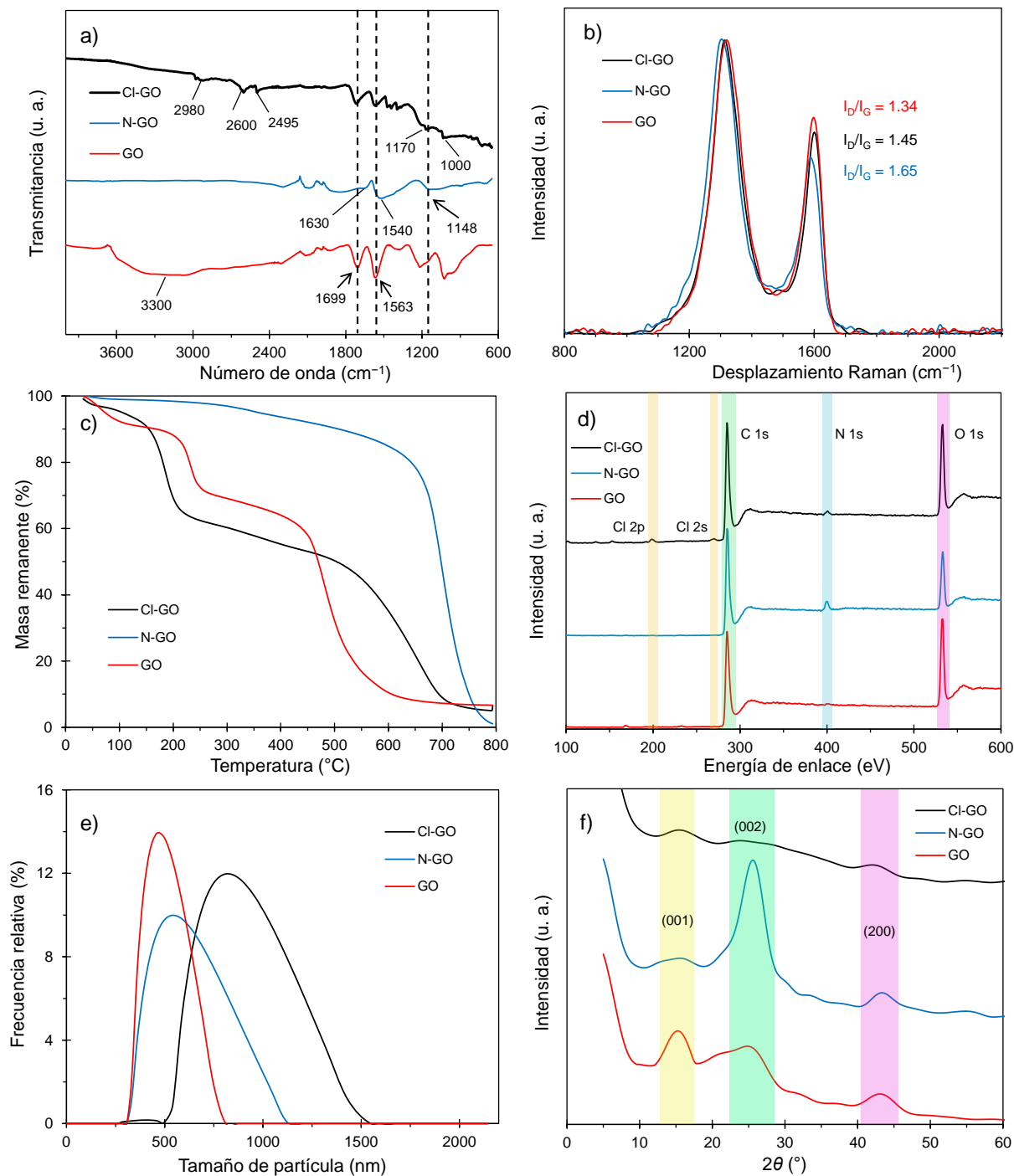


Figura 24. Caracterización fisicoquímica de los materiales a base de GO sintetizados: a) espectroscopia de FTIR, b) espectroscopia Raman, c) análisis termogravimétrico, d) espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X, e) análisis de tamaño de partícula y f) difracción de rayos-X de polvos.

Tabla 6. Fracción másica relativa por tipo de átomo obtenida por deconvolución de las señales de XPS.

MATERIAL	C1	C2	C3	N1	N2
GO	0.697	0.052	0.251	N/A	N/A
N-GO	0.624	0.168	0.208	0.800	0.200
Cl-GO	0.687	0.098	0.215	0.245	0.755

La película obtenida mediante la reacción de PI *ex-situ* fue analizada por FTIR para estudiar las posibles interacciones entre el GO funcionalizado y los monómeros utilizados. Los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 25. Para la reacción entre únicamente piperazina y TMC (PIP/TMC) se observan los picos característicos de poliamida a 1715 (I) y 1680 cm^{-1} (II), correspondientes a los enlaces C=O de los grupos carboxílicos y amida, respectivamente. Cuando la reacción se llevó a cabo utilizando N-GO y TMC, el pico II se desplazó a 1690 cm^{-1} , indicando que la naturaleza del enlace amida es diferente al de la película PIP/TMC. Este desplazamiento hacia mayor número de onda puede estar asociado a la formación de una amida secundaria o a la presencia de grupos amida sobre la superficie de GO. Cabe resaltar que esta señal a 1690 cm^{-1} , no se presentó en el espectro de FTIR de N-GO y tampoco proviene de TMC, por lo que debe provenir de alguna interacción en la película formada. Para la reacción entre PIP y Cl-GO, ambas señales, I y II, presentaron un desplazamiento a mayor número de onda. Esto puede estar relacionado a que los grupos funcionales carboxílico y amida estén enlazados a la superficie de GO, el cual es una estructura más rígida y requiere mayor energía para vibrar.

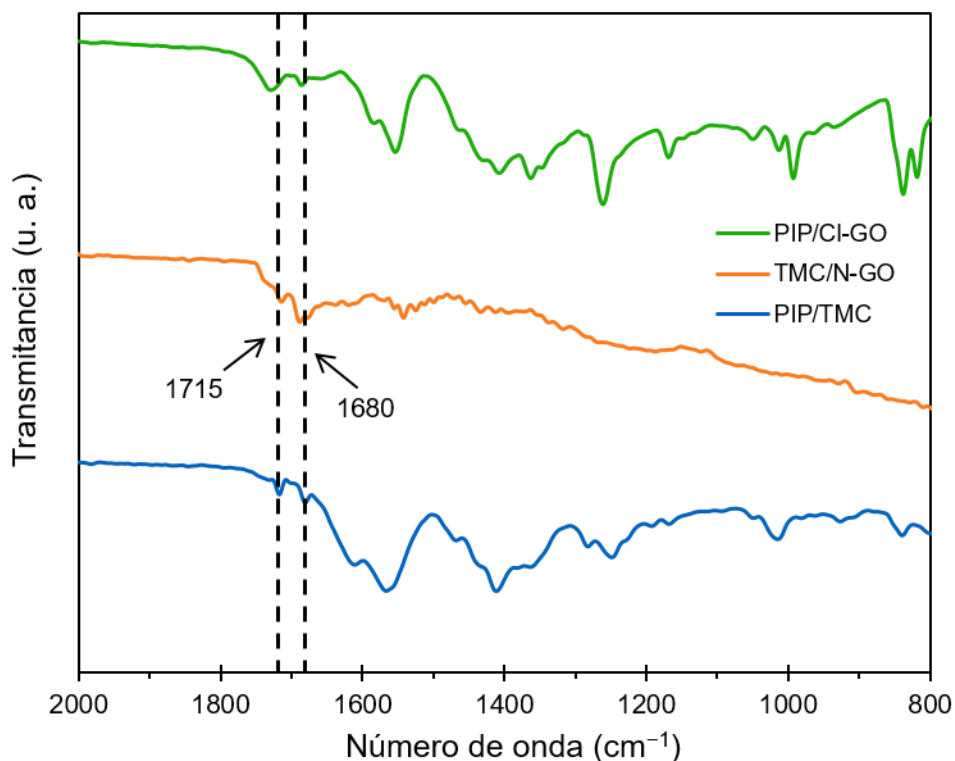


Figura 25. Espectros de FTIR de las películas obtenidas por la reacción de PI *ex-situ*.

6.1.2 Caracterización microscópica de GO, N-GO y Cl-GO

La Figura 26 muestra la morfología de los materiales a base de GO sintetizados. La caracterización por SEM mostró que el N-GO (Fig. 26b) y el Cl-GO (Fig. 26c) presentan nanoláminas más delgadas con longitud similar, comparado con el material GO prístino (Fig. 26c). Estas micrografías indican que la funcionalización se lleva a cabo en un nivel molecular y no afecta significativamente el acomodo de las láminas de GO [150]. Los materiales funcionalizados presentan superficie más lisa que el material base, sugiriendo que una mayor exfoliación a causa de los pasos adicionales durante la funcionalización.

Los materiales sintetizados también fueron caracterizados por TEM para elucidar el efecto de la funcionalización en la distribución de las nanoláminas de GO. A pesar de que el GO no presentó cambios significativos en su estructura después de ser funcionalizado, la introducción de heteroátomos pudo haber causado un incremento en la distancia interplanar (d). El GO prístino (Fig. 26d) presentó un $d = 0.79$ nm, mientras que para N-GO (Fig. 26e) y Cl-GO (Fig. 26f) incrementó a 0.82 y 0.83 nm, respectivamente. Estos valores de d presentan semejanza con los

valores calculados mediante la Ecuación (20) en la sección de XRD, a pesar de no ser muy cercanos. Esta discrepancia puede deberse a que en TEM se analiza una región muy pequeña de material, mientras que en XRD se analizan las propiedades en bulto.

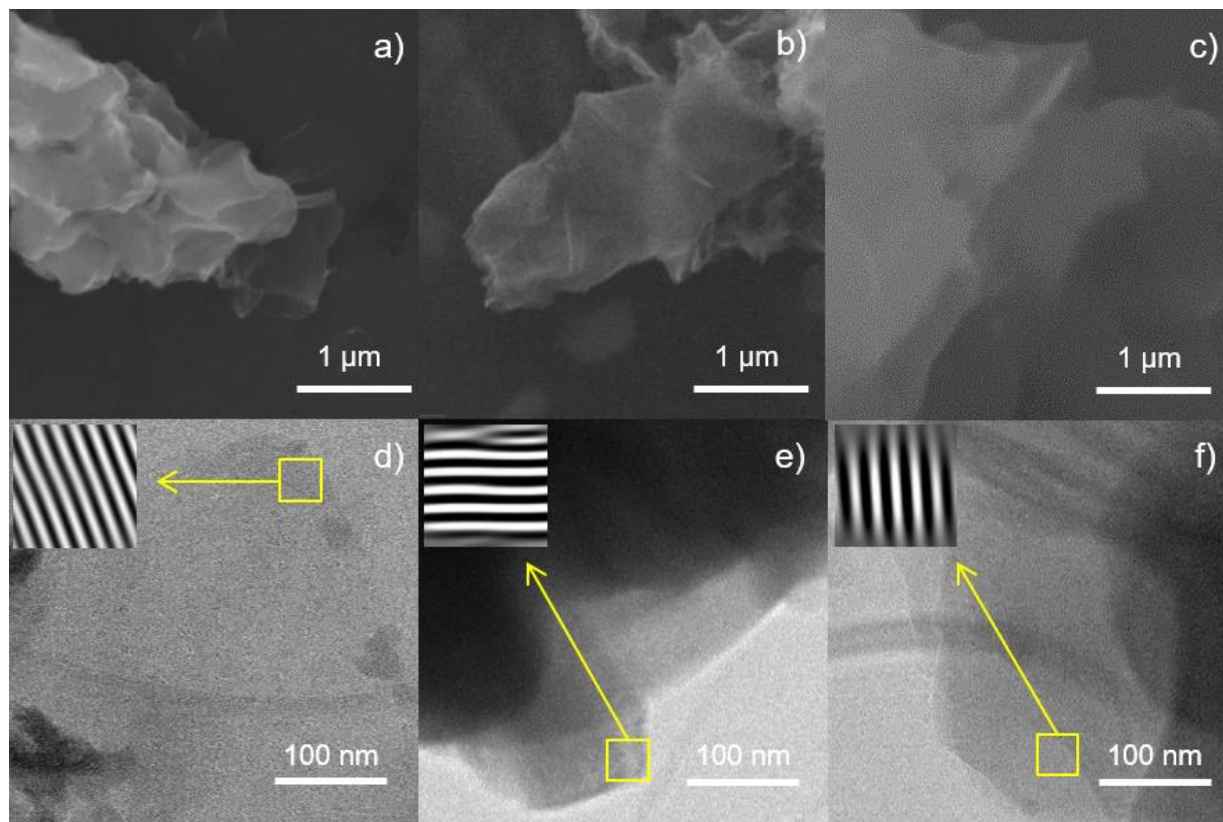


Figura 26. Caracterización microscópica de los materiales sintetizados. Micrografías obtenidas por SEM de a) GO, b) N-GO y c) Cl-GO. Micrografías obtenidas por HRTEM de d) GO, e) N-GO y f) Cl-GO.

La Tabla 7 muestra los resultados de composición atómica obtenidos por EDS. La proporción de nitrógeno en N-GO aumentó significativamente con respecto a GO. Asimismo, el contenido de cloro en la muestra de Cl-GO incrementó. Destaca la presencia de nitrógeno en Cl-GO, lo cual puede deberse a la formación de sales de amonio durante la síntesis, como se discutió en la Sección 6.1.1. Por otro lado, es notorio que la presencia de oxígeno disminuye para los materiales funcionalizados, N-GO y Cl-GO, indicando que la sustitución se da también sobre los sitios oxigenados del GO.

Tabla 7. Composición atómica de los materiales de GO sintetizados obtenida por análisis EDS.

Material	C	O	N	Cl
GO	53.47%	42.71%	3.58%	0.24%
N-GO	57.24%	18.89%	23.11%	0.78%
Cl-GO	70.29%	5.88%	7.73%	16.09%

6.2 Caracterización de las membranas de NF.

6.2.1 Caracterización fisicoquímica

Como parte de la caracterización se utilizó espectroscopia FTIR para determinar la influencia de los nanomateriales a base de GO sobre la composición química de las membranas. Los espectros de FTIR de las membranas de NF preparadas se muestran en la Figura 27. Se puede observar que la señal característica del estiramiento de amida I (C=O) a 1620 cm^{-1} aparece con mayor intensidad en las membranas preparadas incorporando material a base de GO en la fase acuosa (NF1, NF2 y NF3) [158]. Por el contrario, las membranas modificadas en la fase orgánica (NF4, NF5 y NF6) mostraron una señal de mayor intensidad, a 1709 cm^{-1} , atribuida al enlace C=O los grupos carboxílicos [159]. El aumento de la intensidad de esta última señal indica un incremento de grupos cloruro de acilo, sugiriendo una mayor proporción en su forma hidrolizada (COOH) [159].

Al comparar los espectros de las membranas NF1 (blanco) y NF2 (con GO), es notoria la diferencia en la intensidad de la señal a 1620 cm^{-1} indicando que el GO puede interrumpir la formación de enlaces amida y, por lo tanto, la cadena de PA. Este efecto se reduce significativamente al incorporar N-GO (NF3), posiblemente por efecto de mayor dispersabilidad en la fase acuosa o por la presencia de grupos amino adicionales. La señal a 1485 cm^{-1} puede ser atribuida a la vibración de estiramiento de $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ proveniente del soporte de PSf [158]. Una señal secundaria de amida 1584 cm^{-1} es atribuida a la flexión de N-H proveniente de grupos amino sin reaccionar. Claramente las membranas modificadas en la fase orgánica presentan una señal de N-H menos intensa, lo cual da la posibilidad de que en éstas la capa de poliamida sea más gruesa y con mayor entrecruzamiento.

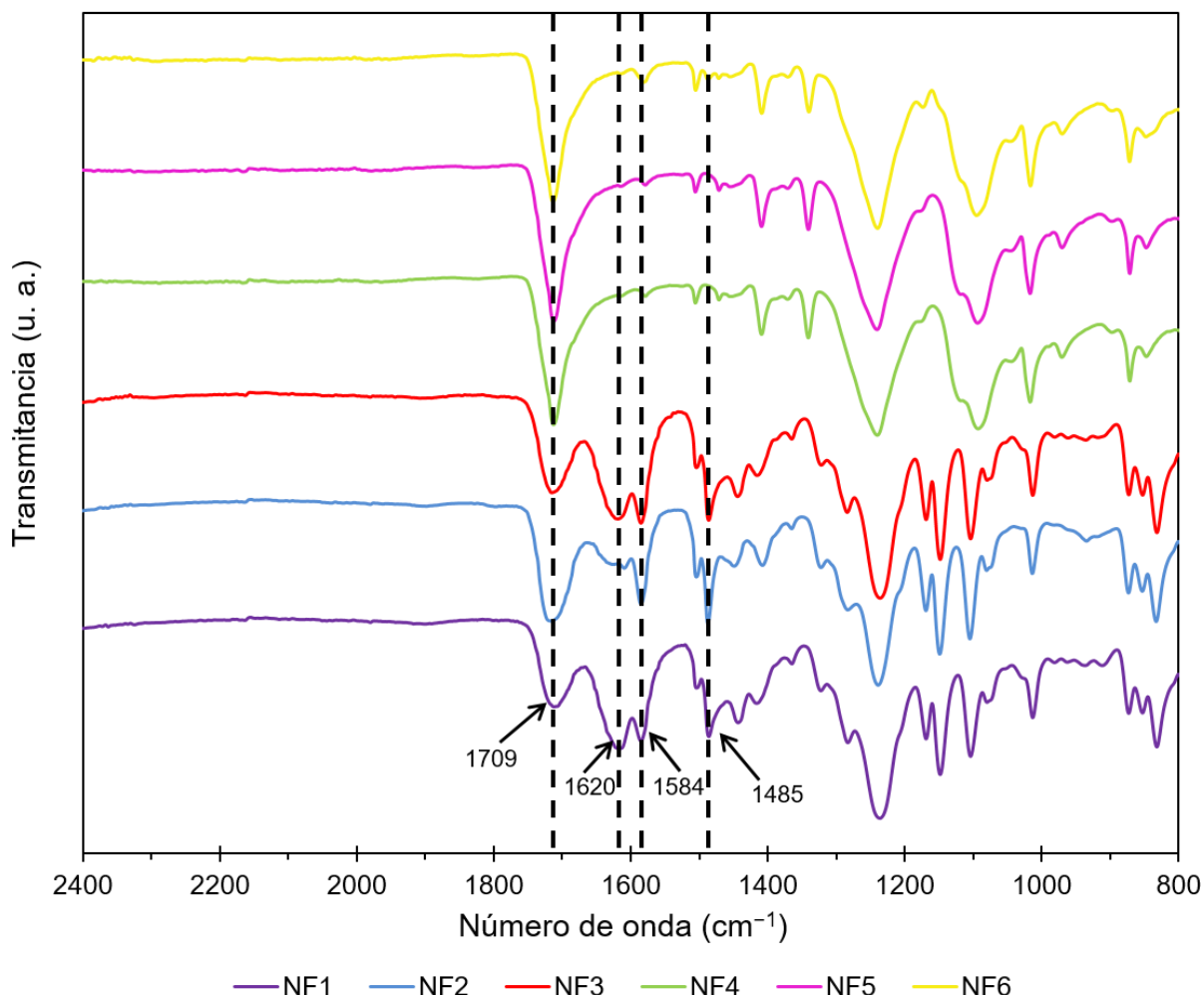


Figura 27. Espectros de FTIR de las membranas de NF preparadas.

6.2.2 Caracterización morfológica de las membranas de NF

Las micrografías obtenidas por SEM se muestran en la Figura 28. La membrana blanco (Fig. 28a) presenta algunos nódulos en la superficie típicos de membranas de PA preparadas por PI. Las membranas NF2 (Fig. 28b) y NF3 (Fig. 28c) presentaron nódulos más delgados y con mayor entrecruzamiento, sugiriendo que la adición de GO en la fase acuosa promueve la formación de cadenas de polímero [52]. La superficie de la membrana NF4 (Fig. 28d) no presenta nódulos posiblemente debido a la presencia de GO en la fase orgánica, lo que provoca la formación de agregados durante la PI. Estos agregados pueden interrumpir el contacto entre las dos fases, reduciendo el entrecruzamiento. La adición de Cl-GO promueve la formación de nódulos pequeños y de agregados en la superficie en la superficie de la membrana como se muestra en la Figura 28e.

La presencia de agregados en la superficie es más notoria en la membrana que contiene GO en ambas fases (Fig. 28f), donde las regiones libres de agregados parecen bastante lisas.

Las micrografías de sección transversal de las membranas se muestran en la Figura 29. La membrana NF1 presentó una película densa con 218 ± 5 nm de espesor. La película de PA en la membrana NF2 fue significativamente más delgada (177 ± 3 nm), lo cual sugiere que la formación de poliamida se vea interrumpida por la presencia de GO durante la PI. No obstante, la adición de N-GO en la membrana NF3, causó la formación de una película más gruesa ($232 \text{ nm} \pm 5$), lo que está relacionado a un mayor número de grupos amino disponibles. La membrana con la película más gruesa (y también una de las más lisas) fue la NF4 con 254 ± 7 nm de espesor, para lo cual pudieron haber contribuido diversos factores como la baja dispersabilidad de GO en solventes orgánicos o el papel que desempeña el GO como andamio para la formación de poliamida. Debido a una mejora en la dispersabilidad, es posible que el material Cl-GO haya promovido la formación de una película más delgada en NF5 (197 ± 3 nm). La membrana NF6 (que contiene N-GO y Cl-GO) presentó un espesor de película de 218 ± 4 nm, el cual se ubica entre los espesores de las membranas NF3 y NF5. Los resultados presentados en esta sección sugieren que, bajo la concentración estudiada, la adición de GO en la fase acuosa provoca la formación de una película más gruesa y, que, por el contrario, la adición de GO en la fase orgánica (siempre que tengan buena dispersabilidad) ocasiona la formación de una película más delgada en membranas de NF. En general, el espesor promedio de las películas de PA obtenidas en este trabajo es similar a lo reportado por otros autores [78,160]

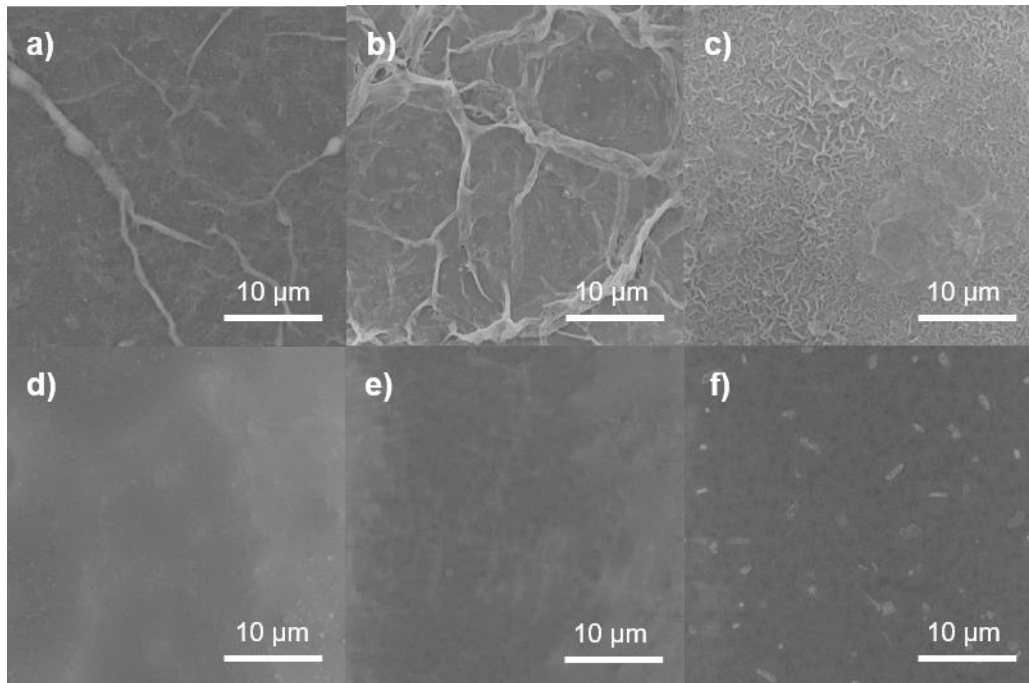


Figura 28. Microscopías de la superficie de las membranas de NF obtenidas por SEM: a) NF1, b) NF2, c) NF3, d) NF4, e) NF5 y f) NF6.

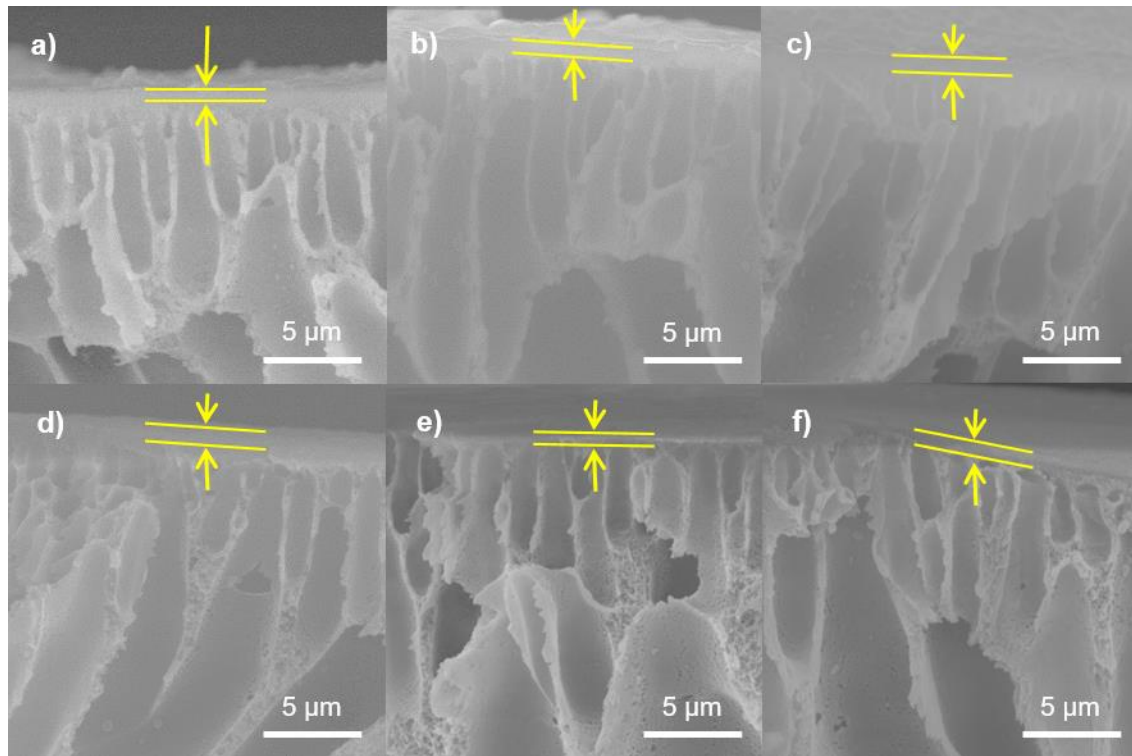


Figura 29. Secciones transversales para a) NF1, b) NF2, c) NF3, d) NF4, e) NF5 y f) NF6.

Para el análisis por AFM se eligió una ventana de 25 μm con una resolución de 512 puntos por línea y 512 líneas por imagen. Las micrografías de la Figura 30 revelaron un incremento en la rugosidad superficial (RS) al agregar materiales a base de GO debido a la formación de agregados. Estos resultados son consistentes con los reportados por Sirinupong *et al.* [161]. La rugosidad superficial promedio de NF1 fue de 30.6 nm, lo cual está entre los valores reportados en la literatura [78,162].

Al agregar GO prístino, tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica, la rugosidad superficial incrementó a 195.5 nm y 135.4 nm, respectivamente. La presencia de grupos amina en N-GO pudo promover la dispersión de este material en la superficie de la membrana, dando como resultado una rugosidad ligeramente inferior a la membrana con GO en la fase acuosa. La membrana NF5 exhibió una rugosidad promedio de 181.3 nm, mayor que su análoga preparada con GO prístino (NF4). Este comportamiento puede dar pie a proponer que la distribución heterogénea del GO prístino provoca que la reacción de PI proceda, en ciertas regiones, de forma similar que en la membrana blanco. La membrana modificada en ambas fases presentó prácticamente la misma rugosidad superficial que la membrana blanco (30.2 nm). Una posible explicación de este resultado es que los materiales de GO funcionalizados tienden a ocupar en primera instancia, la interfase entre ambas soluciones, por eso al estar en menor concentración (que las otras membranas modificadas) estos se quedan mayoritariamente en la parte central de la película de poliamida, aunque una perfilometría por elemento podría aportar más evidencias.

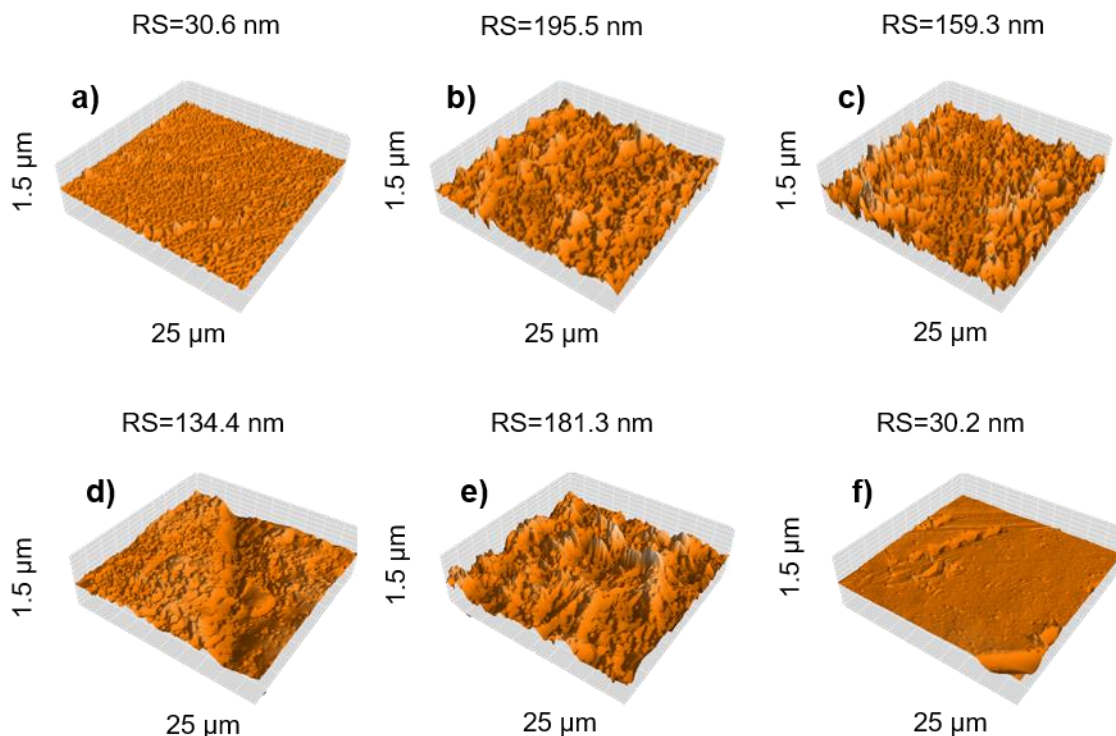


Figura 30. Imágenes de la topografía de las membranas obtenidas mediante AFM en modo no contacto.

6.2.3 Desempeño de las membranas de NF

Para asegurar resultados confiables todas las pruebas de desempeño se realizaron en el mismo orden y utilizando agua de las mismas características. Primeramente, se realizó la prueba de permeado de agua pura (Figura 31). La permeancia de la membrana NF2 incrementó de 1.12 a 1.93 L m⁻² bar⁻¹ h⁻¹ al adicionar GO durante la PI, comparado con la membrana blanco. Es probable que los aglomerados de GO hayan interrumpido la formación de las cadenas de poliamida y que esto se tradujera en un tamaño de poro mayor. Un resultado similar se obtuvo para la membrana NF3, la cual presentó permeancia intermedia entre NF1 y NF2. Este fenómeno puede atribuirse a que los grupos en N-GO presentan menor hidrofiliicidad que los grupos en el GO prístino y son capaces de interactuar con TMC generando una película más densa. Las membranas modificadas en la fase orgánica presentaron permeancia significativamente menor que la membrana blanco, pudiendo estar relacionado con los resultados obtenidos por microscopia. Hay que recordar que la aplicación de la fase orgánica se realizó por inundación y que la presencia de materiales a base de GO puede perturbar la interfase, provocando que esta se regenere

continuamente, dando lugar a una película más gruesa de poliamida. Por otro lado, la membrana NF6, presentó la segunda mayor permeancia respecto a las demás membranas modificadas. Esto puede atribuirse a que en esta membrana se utilizó una concentración menor de nanomaterial y al espesor de la película de PA menor.

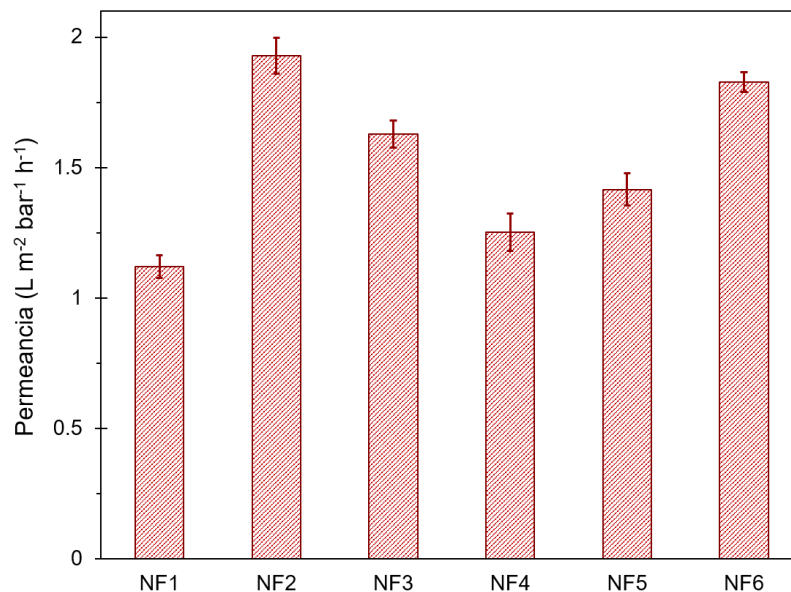


Figura 31. Resultados de permeancia de las membranas de NF. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_m=80\text{ psig}$.

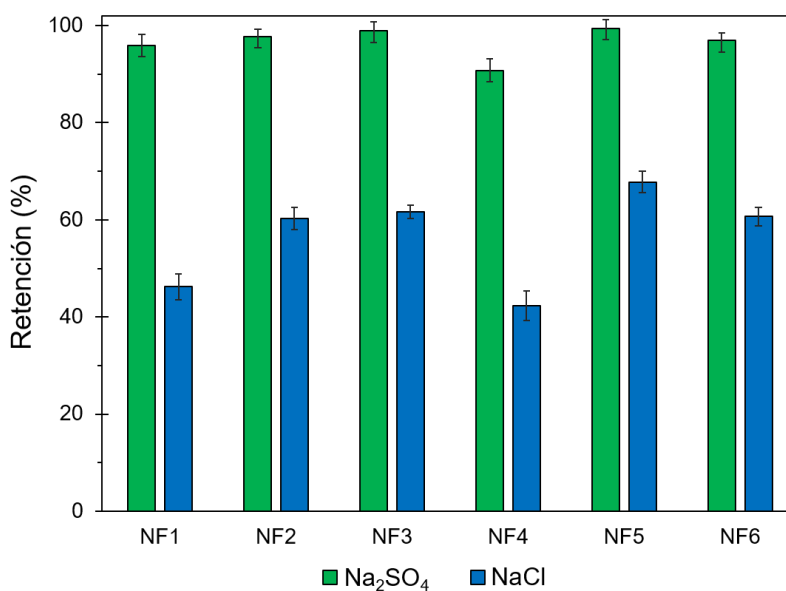


Figura 32. Retención de sales para Na₂SO₄ y NaCl. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_m=80\text{ psig}$.

Como se muestra en la Figura 32, todas las membranas presentaron menor rechazo para NaCl que para Na₂SO₄, esto es común en membranas de NF y OI debido al tamaño y/o carga de los iones. Esto indica que el efecto del tamaño de ion es predominante en el mecanismo de separación por NF. La membrana NF5 presentó la mayor retención para NaCl (67.8%), mientras que la NF4 presentó la más baja (42.3%). Es este resultado donde se evidencia la diferencia entre agregar GO funcionalizado y no funcionalizado durante la PI. Para Na₂SO₄ todas las membranas preparadas presentaron rechazo mayor a 90% lo cual es típico para membranas de NF. Al comparar NF2 y NF3 se nota que al adicionar N-GO el rechazo de Na₂SO₄ incrementa, pero a expensas del flujo de permeado. En términos de rechazo de sales resaltan NF3, NF5 y NF6, las cuales son membranas modificadas con los materiales funcionalizados.

El MWCO de las membranas se determinó utilizando la Ecuación (25), introduciendo el valor de rechazo de solutos. La gráfica de la Ecuación (25) se muestra en la Figura 33. Los resultados de esta prueba muestran que las membranas modificadas presentan mayor capacidad de retención de sacáridos que la membrana blanco, sugiriendo que las nanopartículas de GO reducen significativamente el tamaño de los poros y/o la cantidad de éstos. Las membranas modificadas en la fase acuosa (NF2 y NF3) presentaron MWCO menor que la membrana NF1, a la par con el comportamiento de rechazo de sales. La membrana con GO prístino en la fase acuosa (NF2) presentó un MWCO = 220 g mol⁻¹, mientras que para la membrana con N-GO (NF3) fue de 212 g mol⁻¹, indicando que esta última podría ser más densa por la distribución más homogénea del nanomaterial o por la incorporación de grupos funcionales adicionales. Estos resultados sugieren que los mecanismos de separación para NF1, NF2 y NF3 son similares.

NF4 presentó MWCO apenas inferior a NF2 y NF3, sin embargo, el rechazo de sales y la permeancia fueron mucho más bajos. Esto podría indicar que, debido a la formación de aglomerados aislados en la superficie de la membrana, la película resultante en NF4 es muy similar a la membrana blanco, pero de mayor espesor (como se discutió en la Sección 6.2.2). Los espacios entre los aglomerados y la cadena de PA podrían servir como canales para el paso de moléculas pequeñas como agua o iones, pero no ser lo suficientemente grandes para transportar moléculas como sacáridos. Esto podría indicar que el mecanismo de separación para la membrana NF4 está relacionado con el tamaño de poro, más que por interacciones electrostáticas. El comportamiento de la membrana NF5 mostró la misma tendencia que NF2 y NF3 debido a la mejor distribución de

las nanopartículas y, por lo tanto, de la carga superficial de la membrana. A pesar de que el MWCO fue prácticamente igual para las membranas NF4 y NF5, la permeancia y el rechazo de sales fueron considerablemente mayores para la membrana modificada con Cl-GO, debido a una mayor cantidad de poros y posiblemente a una mejor distribución de la carga superficial.

La membrana modificada en ambas fases presentó el MWCO más bajo (145 g mol^{-1}) con permeancia relativamente alta posiblemente relacionado con un tamaño de poro promedio menor y mayor porosidad. Como se mencionó anteriormente, la película de PA de la membrana NF6 fue una de las más delgadas y menos rugosas, lo cual pudo ser resultado de (i) dividir la carga de nanomaterial entre ambas fases y/o (ii) la reacción de PI ocurre alrededor del GO, permitiendo el crecimiento homogéneo de la capa de PA.

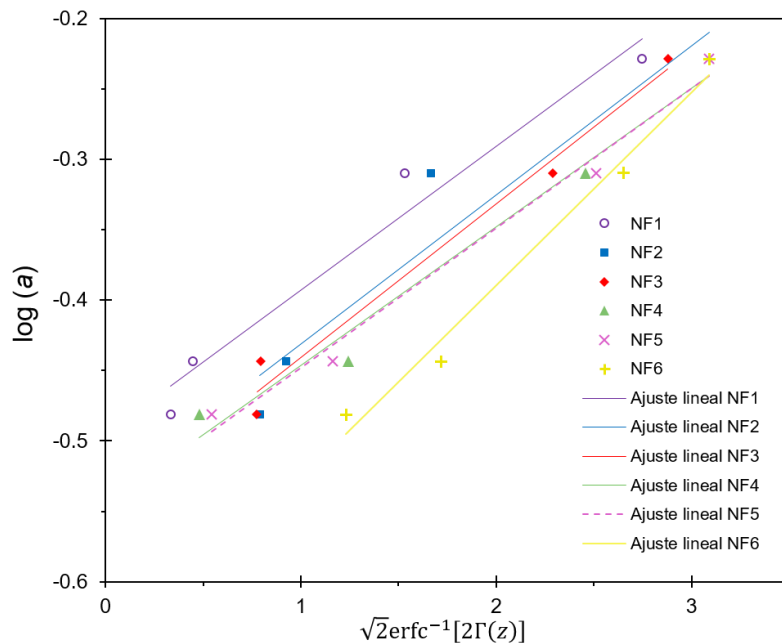


Figura 33. Gráfica de $\log(a)$ vs $\sqrt{2}\text{erfc}^{-1}[2\Gamma(z)]$ para los resultados de retención de sacáridos.

Los resultados más importantes sobre el desempeño de las membranas preparadas se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Resumen de resultados de las pruebas de desempeño.

Membrana	Permeancia (L m⁻² bar⁻¹ h⁻¹)	Rechazo de Na₂SO₄ (%)	Rechazo de NaCl (%)	MWCO (g mol⁻¹)	Rugosidad superficial (nm)	Espesor de película de PA (nm)
NF1	1.12 ± 0.04	95.9 ± 2.3	46.2 ± 2.7	263.7	30.6 ± 0.6	218 ± 5
NF2	1.93 ± 0.07	97.7 ± 1.6	60.3 ± 2.3	220.5	195.5 ± 3.9	177 ± 3
NF3	1.63 ± 0.05	98.9 ± 1.1	61.6 ± 1.4	211.7	159.3 ± 3.2	232 ± 5
NF4	1.25 ± 0.07	90.7 ± 2.6	42.3 ± 3.1	202.9	134.4 ± 2.7	254 ± 7
NF5	1.42 ± 0.06	99.4 ± 1.8	67.8 ± 2.3	201.8	181.3 ± 3.6	197 ± 3
NF6	1.83 ± 0.04	96.9 ± 1.5	60.7 ± 1.9	145.4	30.2 ± 0.6	218 ± 4

6.2.4 Evaluación de la resistencia al bioensuciamiento

Para evaluar la actividad antibacteriana de los materiales a base de GO en las membranas preparadas se desarrolló un protocolo de inoculación e incubación de *E. Coli*, al ser este tipo de bacteria uno de los que se encuentran presentes generalmente en la alimentación en sistemas de separación por membrana, además de presentar cierta tolerancia a la salinidad [134], así como un método de conteo empleando SEM como técnica microscópica [163]. Las micrografías obtenidas de los ensayos microbiológicos se muestran en la Figura 34. Las membranas NF2 y NF3 presentaron un número menor de bacterias, comparadas con la membrana blanco. Este resultado puede deberse a la capacidad inhibitoria del GO. El efecto puede ser más marcado en NF3, ya sea por la mejor dispersión del N-GO en la superficie o por el efecto del dopaje con nitrógeno.

La fase en la que se agrega el GO parece tener un impacto significativo en la facilidad con la que se adhieren las bacterias a la membrana. Hay que recordar que en la membrana NF4 la dispersión de GO no es uniforme por lo que existen zonas donde la concentración es muy baja. Una reducción significativa en el número de bacterias puede observarse en la membrana con Cl-GO (NF5), lo cual también puede estar ligado a la dispersabilidad del Cl-GO en la fase orgánica. Aunque la adición de cloro como parte del Cl-GO puede contribuir a este efecto, dado que es sabido que algunas especies de cloro pueden presentar actividad antibacteriana. La membrana con materiales basados en GO en ambas fases presentó menor capacidad para inhibir la adhesión bacteriana,

posiblemente debido a que se utilizó menor concentración de nanomaterial y/o a que el material queda embebido en la parte más interna de la película de PA, lo cual disminuye la cantidad de GO en la superficie. De forma general, los resultados de estos ensayos muestran que el incluir GO modificado puede mitigar significativamente la adhesión de bacterias en la superficie de membranas de poliamida.

El método de conteo directo de células bacterianas presenta ventajas comparado con otras técnicas utilizadas para determinar la capacidad inhibitoria de membranas de NF. La técnica más ampliamente utilizada para estos análisis es la prueba de tinción de bacterias reactivas a esterasas o prueba viva/muerta, la cual está basada en determinar la cantidad de bacteria vivas o muertas en la superficie de la membrana; sin embargo, se ha demostrado que el bioensuciamiento se debe, en mayor medida, a células muertas sobre la superficie de la membrana. Es decir, la eficiencia de los procesos de membrana puede verse mermado si no se consigue mitigar la adhesión bacteriana, incluso si estas membranas tienen capacidad inhibitoria elevada [137].

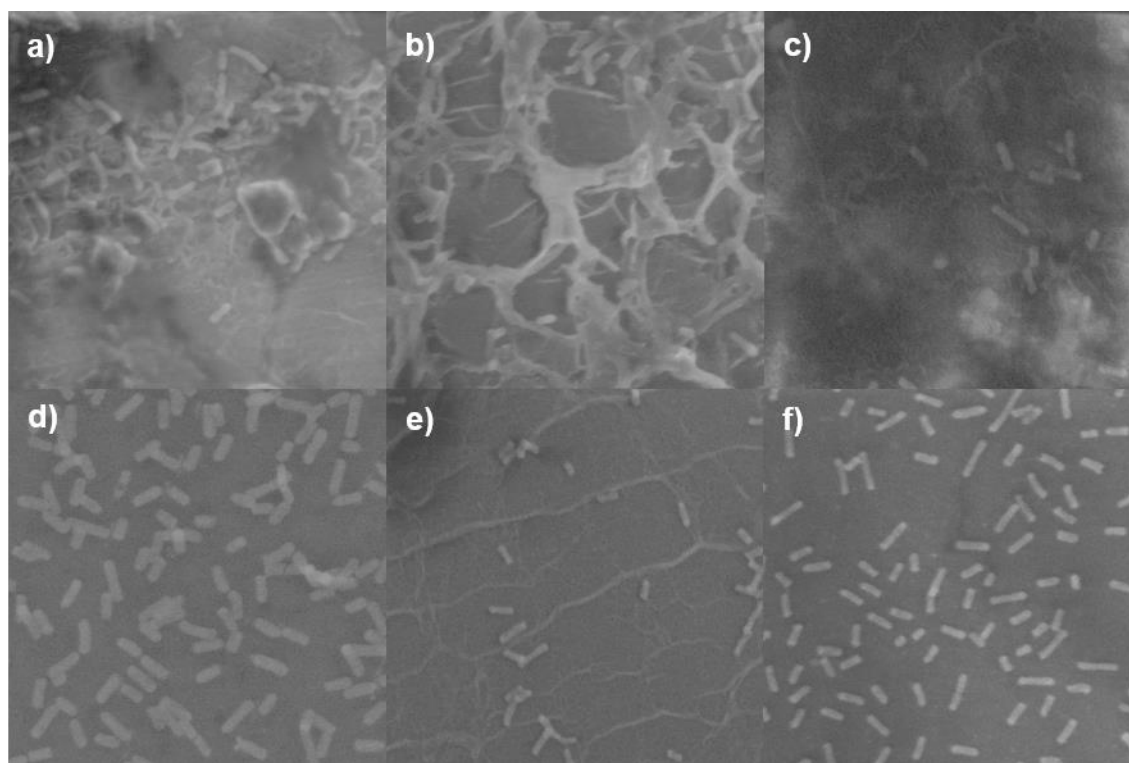


Figura 34. Imágenes SEM de la superficie de las membranas después de la prueba de inhibición bacteriana: a) NF1, b) NF2, c) NF3, d) NF4, e) NF5 y f) NF6.

6.3 Estudio por CFD

6.3.1 Refinamiento adaptativo

La generación de la malla mediante refinamiento adaptativo mostró que las regiones donde se presenta el cambio más grande en la concentración de sal son las paredes de membrana y de filamento. En específico, las zonas cercanas al filamento presentaron mayor refinamiento. Esto se debe a que en esas regiones ocurre el desprendimiento de vórtices que arrastran soluto desde las regiones de alta concentración hacia el seno del fluido. La Figura 35 muestra los cambios sufridos en la malla después de un paso de refinamiento adaptativo. Las regiones más densamente sombreadas corresponden a regiones con mayor número de elementos. Se puede notar que las regiones donde tuvo lugar el refinamiento adaptativo son las más cercanas a las paredes de membrana y de filamento. Esto puede explicarse del hecho que la condición frontera correspondiente a la pared de membrana se dejó como concentración constante, por lo tanto, en los elementos cercanos a la pared el gradiente de concentración es alto. En los filamentos se da el fenómeno de desprendimiento de vórtices, lo que genera el arrastre de concentración hacia el seno del fluido; incrementando el gradiente de concentración en esos elementos.

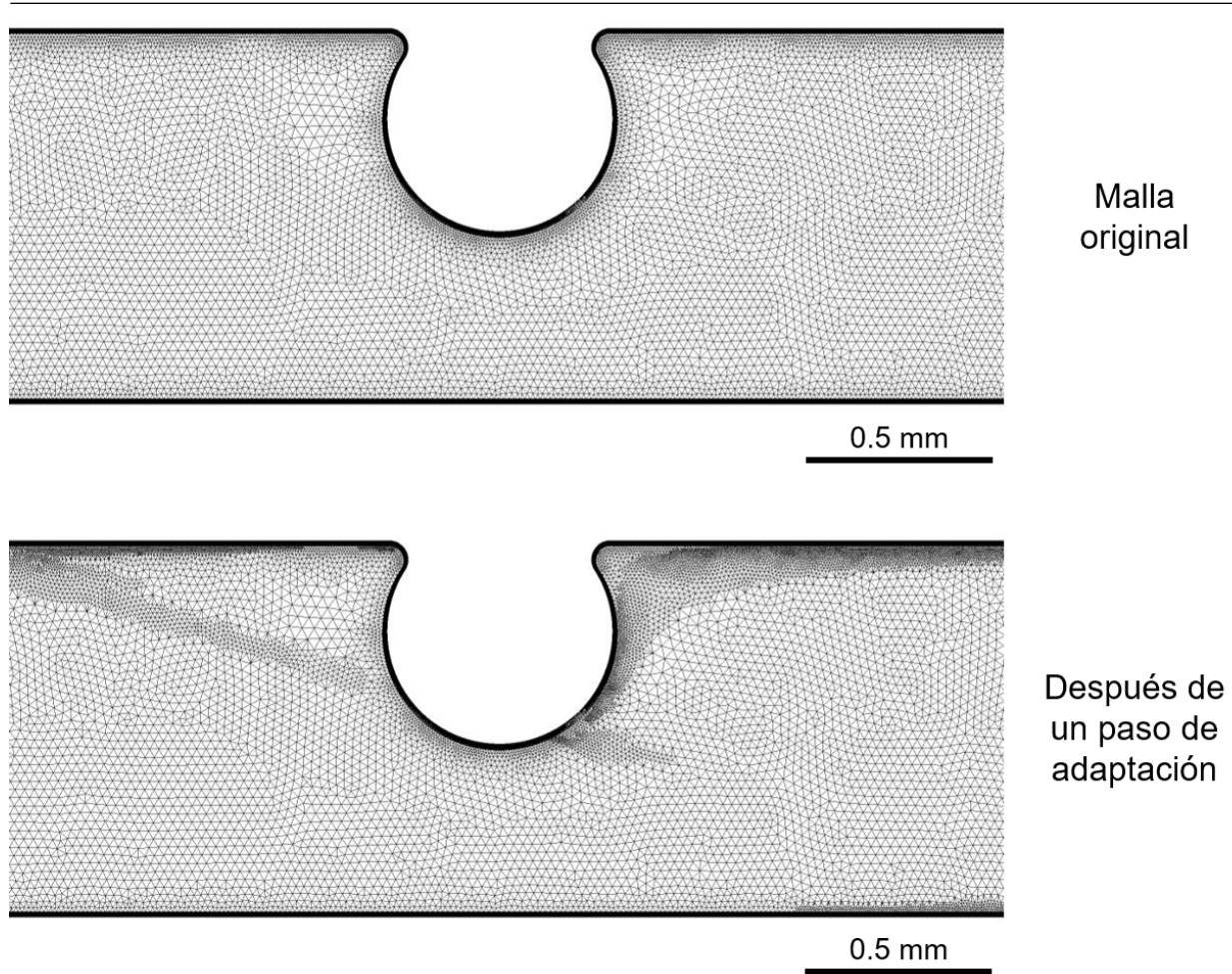


Figura 35. Malla obtenida mediante refinamiento adaptativo en ANYS CFX.

6.3.2 Análisis de independencia de malla

Para realizar la verificación de la solución, se realizó un análisis de independencia de malla. Como se mencionó en la Sección 5.4.3, el criterio utilizado para determinar si los resultados son independientes de la malla, es el GCI.

Las mallas generadas para este análisis contienen entre 500,000 y 1,300,00 elementos, y son para un canal con tres celdas unitarias. Los resultados del análisis de independencia de malla pueden extenderse para canales más largos (mayor número de CUs), mientras se conserven los mismos criterios para la generación de la malla.

Las funciones integrales utilizadas fueron el número de Sherwood local (\overline{Sh}_{loc}) y el factor de fricción global (\overline{f}_{glob}), el primero como un indicador de la transferencia de masa y el segundo como

indicador de las condiciones hidrodinámicas del canal. Para cada malla se realizó una simulación en estado estacionario bajo las mismas condiciones y se registró el valor de \overline{Sh}_{loc} y de \overline{f}_{glob} , en la última iteración. Los resultados obtenidos del análisis de independencia de malla muestran el comportamiento decreciente de las funciones integrales con respecto al número de elementos de la malla (Figura 36). Se puede observar la tendencia asintótica en los valores de \overline{f}_{glob} a partir de 750,000 elementos, así como para \overline{Sh}_{loc} a partir de 1,100,000 elementos. El error relativo (e) para \overline{Sh}_{loc} entre las dos mallas con mayor número de elementos fue menor a 0.4%, mientras que, el GCI para malla fina (GCI_{fina}) fue de aproximadamente 3.4%. Para las mismas mallas, se obtuvo un e menor a 0.04% para \overline{f}_{glob} con $GCI_{fina}=0.2\%$. Los últimos resultados indican que el error asociado a la malla puede considerarse suficientemente pequeño para despreciarse.

En este trabajo se utilizó una malla generada con los mismos criterios que la malla de 1,280,000 elementos utilizada en el análisis de independencia de malla.

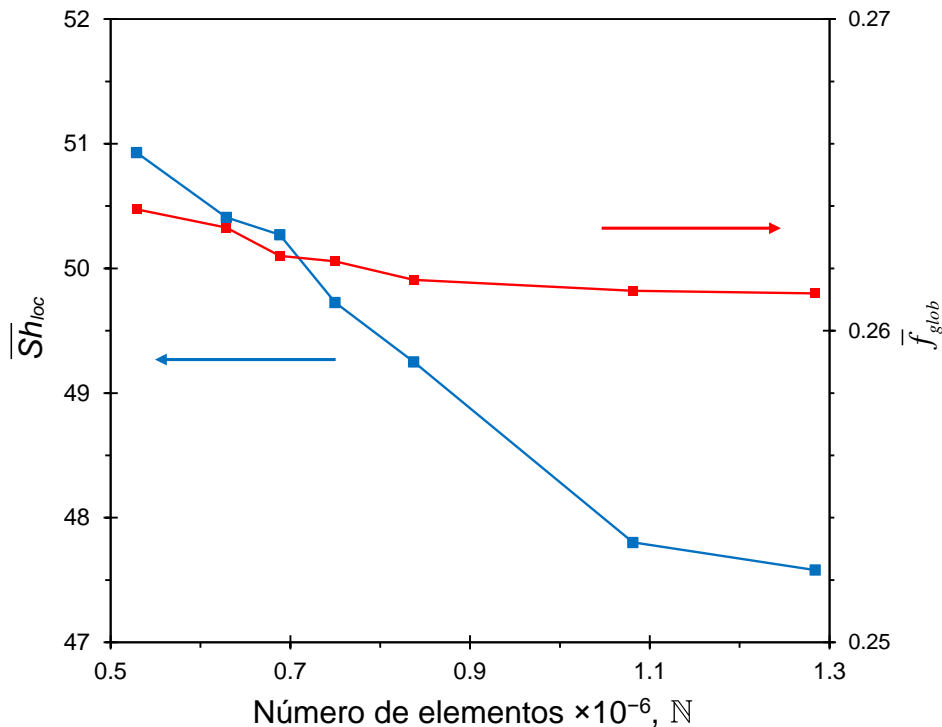


Figura 36. Dependencia de \overline{Sh}_{loc} y de \overline{f}_{glob} sobre la discretización utilizada para la simulación en estado estacionario.

6.3.3 Análisis de respuesta en frecuencia

Durante el análisis de respuesta en frecuencia se monitoreó la velocidad en la dirección y , es decir, la velocidad v . En este estudio se considera que la hidrodinámica ha convergido cuando cualquier oscilación en la velocidad v es disipada y regresa al valor obtenido en estado estacionario. Las series de tiempo de la velocidad v en diferentes puntos de monitoreo se muestran en la Figura 37, con $\bar{x} = 0$ a la entrada de la sección de membrana y $\bar{x} = 1$ a la salida de la misma sección. Para efectos de comparación, se sustrajo la velocidad v obtenida en el análisis en estado transitorio de la obtenida en el análisis respuesta en frecuencia. En la Figura 37 se observa que el impulso de entrada se propaga a lo largo del canal, generando oscilaciones en la velocidad v . Es evidente que, en la entrada de la sección de membrana, no se presentan oscilaciones, debido a que no hay espaciadores aguas arriba y, por lo tanto, no hay nada que perturbe a la velocidad v . En los demás puntos de monitoreo puede observarse como la intensidad y duración de las oscilaciones incrementa progresivamente al acercarse a la salida del canal. Para explicar este fenómeno puede considerarse canal como un sistema dinámico, en el que cada celda unitaria representa un bloque que atenúa o amplifica las oscilaciones. Así, la salida de cada celda unitaria tiene una relación con la salida de la celda anterior.

Las series de tiempo de la velocidad v en los diferentes puntos de monitoreo (v_{PM_i}), fueron trasladadas al dominio de la frecuencia mediante FFT. Para determinar la frecuencia de máxima amplificación del canal, se calculó la magnitud de la razón salida/entrada mediante la Ecuación (44). Donde RA , la razón de amplitud salida/entrada, varía en función de la frecuencia.

$$RA = \frac{|FFT(v_{PM_i})|}{|FFT(U_{\cos})|} \quad (44)$$

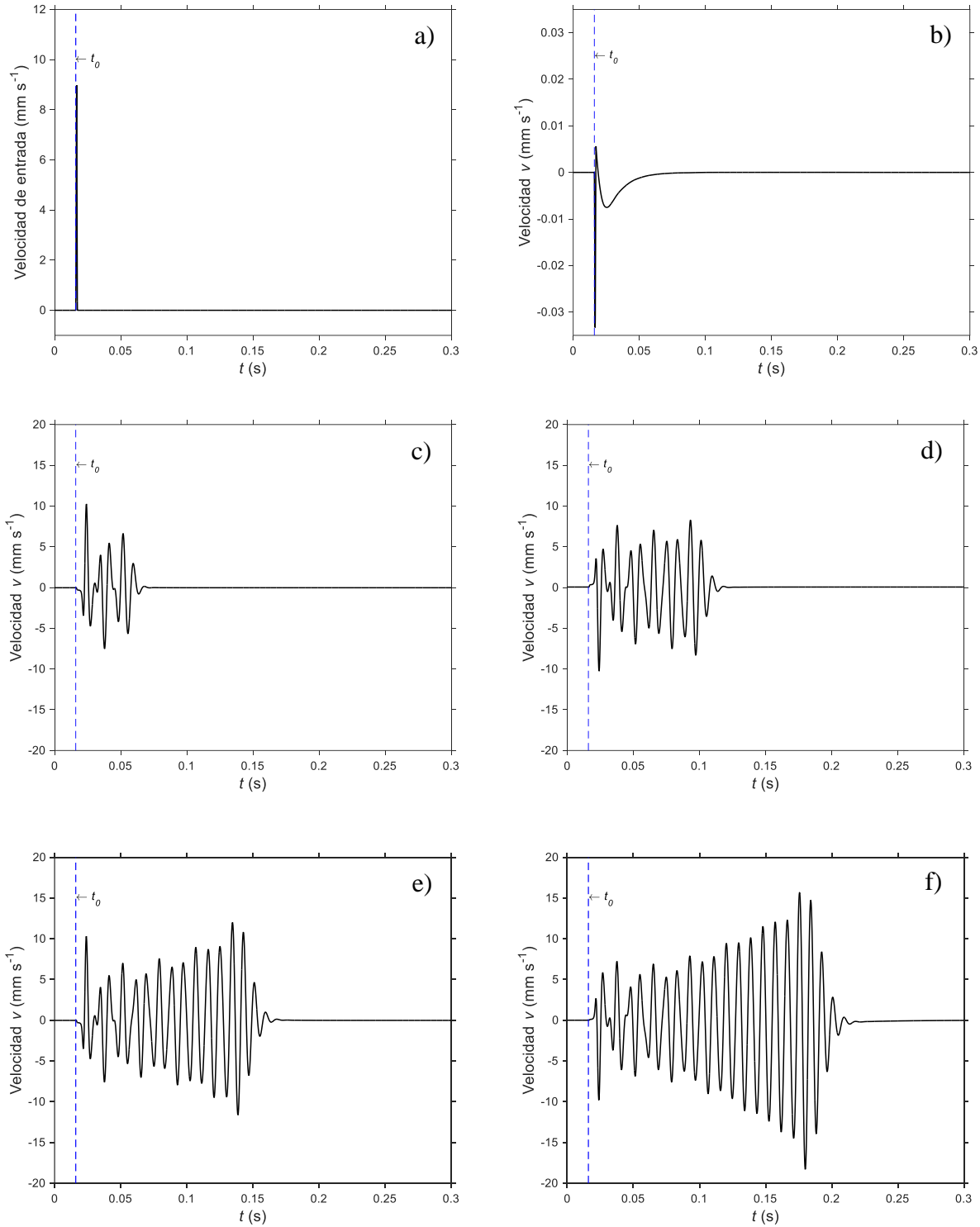


Figura 37. Respuesta de la velocidad v a la perturbación en la velocidad de oscilación (a). Series de tiempo en: b) $\bar{x} = 0.0$, c) $\bar{x} = 0.25$, d) $\bar{x} = 0.50$, e) $\bar{x} = 0.75$ y f) $\bar{x} = 1.0$.

La Figura 38 muestra la razón de amplitud de la respuesta de v , al pulso coseno desplazado, en términos de la frecuencia adimensional. Se puede observar que la frecuencia adimensional de razón de amplitud máxima (F_{pl}) se da alrededor de 0.61 ($\omega_{pl} = 110$ Hz) a lo largo de todo el canal, lo cual está muy cerca del valor reportado por Liang *et al.* [125] para un canal con características similares. También puede observarse que existe una frecuencia secundaria a alrededor de $F=1.02$, la cual puede ser otra frecuencia característica del sistema; sin embargo la razón de amplitud para $\bar{x}=0.75$ y $\bar{x}=1.0$, es prácticamente igual, lo que puede llevar a la hipótesis de que si se agregan más celdas unitarias, la razón de amplitud se mantendría constante.

Otro aspecto destacable en la Figura 38 es que a medida que incrementa \bar{x} , la respuesta en la velocidad v presenta cada vez más frecuencias. Este hecho está relacionado con la no-linealidad del sistema asociado a la hidrodinámica en el canal. Es decir, al ser un sistema no-lineal, la frecuencia de respuesta no necesariamente tiene que ser la misma que la frecuencia de entrada, por lo que una velocidad de entrada de una frecuencia puede tener una respuesta asociada con múltiples frecuencias. Así, en el canal cada celda unitaria introduce ciertas frecuencias que se propagan por la no-linealidad del sistema. El hecho de que la frecuencia de razón de amplitud máxima sea la misma para cada celda unitaria, implica que cada celda tiene una respuesta en la misma frecuencia, lo que puede estar relacionado con la parte lineal del sistema.

La frecuencia de razón de amplitud media puede obtenerse de los datos de la Figura 35. Esta frecuencia, a la cual se observa una razón de amplitud igual a la mitad de la razón de amplitud máxima, se denotó como $\omega_{1/2}$. Los valores de $\omega_{1/2}$ se observaron a aproximadamente 105 y 115 Hz, por lo que estas frecuencias fueron utilizadas en el análisis descrito en la Sección 5.5.4, y cuyos resultados se reportan en la Sección 6.3.4.

Una relación más completa entre la razón de amplitud y, la posición horizontal y la frecuencia, se muestra en el mapa de contorno de la Figura 39. En esta última figura se observa de nuevo, que el valor de F_{pl} no varía significativamente en función de la posición en el canal, mientras que la razón de amplitud de velocidad v incrementa al alejarse de la entrada.

Si bien, la ω_{pl} no necesariamente es la frecuencia a la que se maximiza la transferencia de masa, debido a la no linealidad del sistema, se puede utilizar como punto de partida para determinar las condiciones de operación óptimas de un sistema de OI o NF, ya sea por un estudio experimental o mediante simulación.

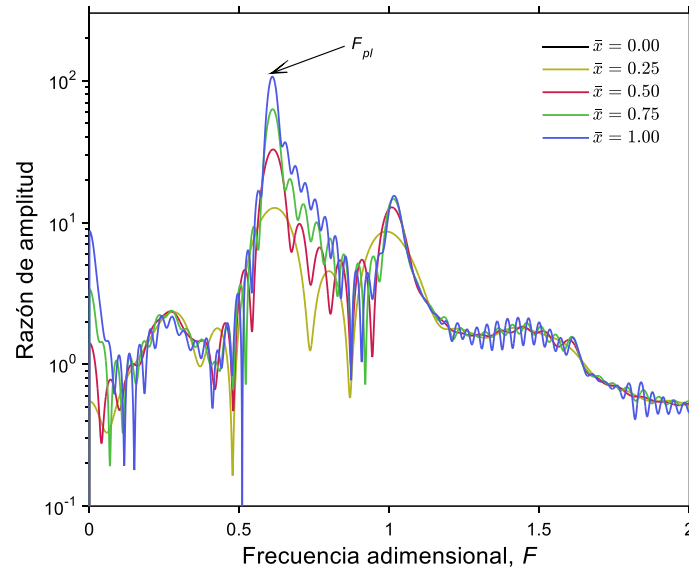


Figura 38. Respuesta de la velocidad v , al pulso en la velocidad de entrada, en el canal para diferentes posiciones en la dirección x .

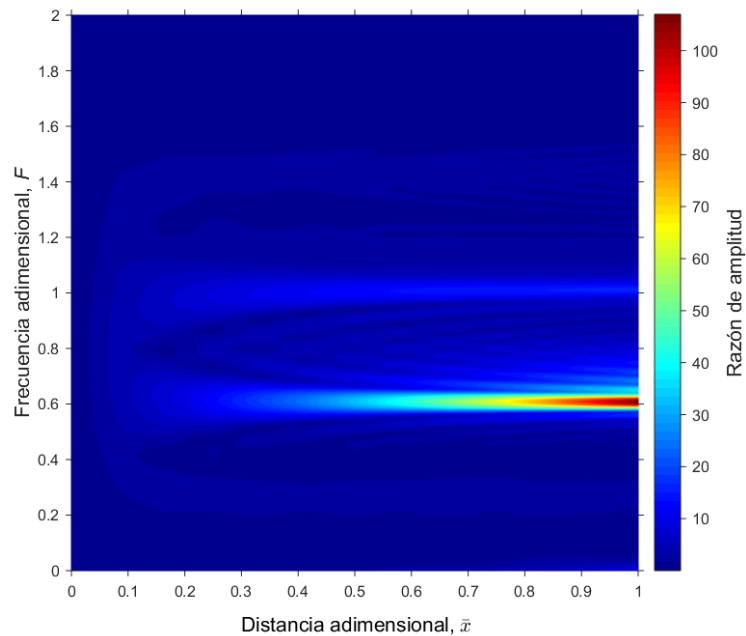


Figura 39. Relación de la razón de amplitud en la velocidad v , en función de la posición en la dirección x y de la frecuencia.

Para analizar la respuesta en transferencia de masa en términos de la frecuencia, además de la velocidad v , se monitoreó la concentración de sal en los puntos de monitoreo del canal. Para tener una mejor perspectiva de las fluctuaciones en la concentración de sal ocasionadas por la imposición de una velocidad de entrada pulsátil, para cada serie de tiempo de Y se restó el valor obtenido en la simulación en estado estacionario en el mismo punto de monitoreo. En general, una mayor concentración de sal está asociada a un mayor cambio en la concentración de ésta, con respecto al valor obtenido en estado estacionario.

Las series de tiempo de la fracción másica de sal (Y), obtenidas en el análisis de respuesta a frecuencia en la Figura 40, muestran que la amplitud de las oscilaciones incrementa al incrementar la distancia en x con respecto a la entrada. Destaca que las oscilaciones en la concentración de sal más significativas inician a partir de la introducción del pulso en la velocidad de entrada y se disipan en un lapso similar al de las oscilaciones de la velocidad v (Fig. 37), para un mismo punto de monitoreo. Este resultado indica que las oscilaciones en concentración de sal son promovidas por el cambio en la velocidad v .

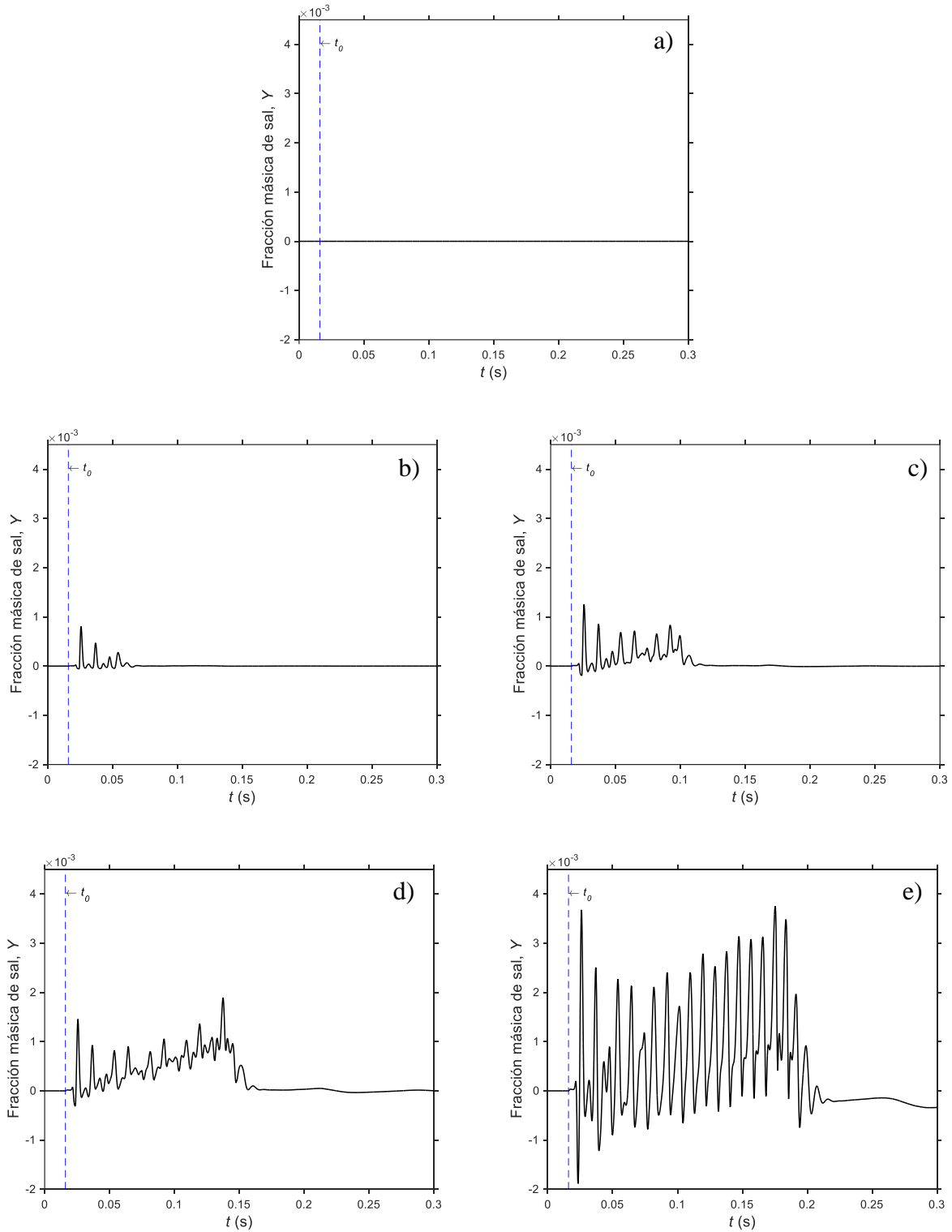


Figura 40. Series de tiempo de la respuesta en la concentración de sal a la perturbación en la velocidad de entrada en a) $\bar{x} = 0.0$, b) $\bar{x} = 0.25$, c) $\bar{x} = 0.50$, d) $\bar{x} = 0.75$ y e) $\bar{x} = 1.0$.

El análisis por transformada de Fourier de la respuesta de la concentración de sal, se utilizó para corroborar la relación entre las oscilaciones de la velocidad v y de la fracción másica de sal. Se obtuvo la magnitud de la transformada de Fourier discreta para la concentración de sal, en términos de la frecuencia, misma que se muestra en la Figura 41. La magnitud de la transformada de Y mostró un pico a alrededor de $F=0.61$, mismo que coincide con el valor de F_{pl} , determinado en la prueba de respuesta-frecuencia para la velocidad v . Esto corrobora la dependencia de la transferencia de masa sobre la velocidad en la dirección y . Aunado a esto, entre las frecuencias secundarias se encuentra una a $F=1.02$, que coincide también con lo obtenido para la razón de amplitud de v .

A diferencia de los resultados obtenidos para la velocidad v , en la transformada de Fourier de Y se puede observar que la respuesta de la concentración contiene diversas frecuencias secundarias con magnitud significativa, lo que puede estar asociado a una mayor “no-linealidad” de la transferencia de masa, con respecto de la velocidad. La no-linealidad de la transferencia de masa proviene del término de advección en la Ecuación (29), el cual hace referencia al transporte de una propiedad escalar del fluido por efecto del campo de velocidad.

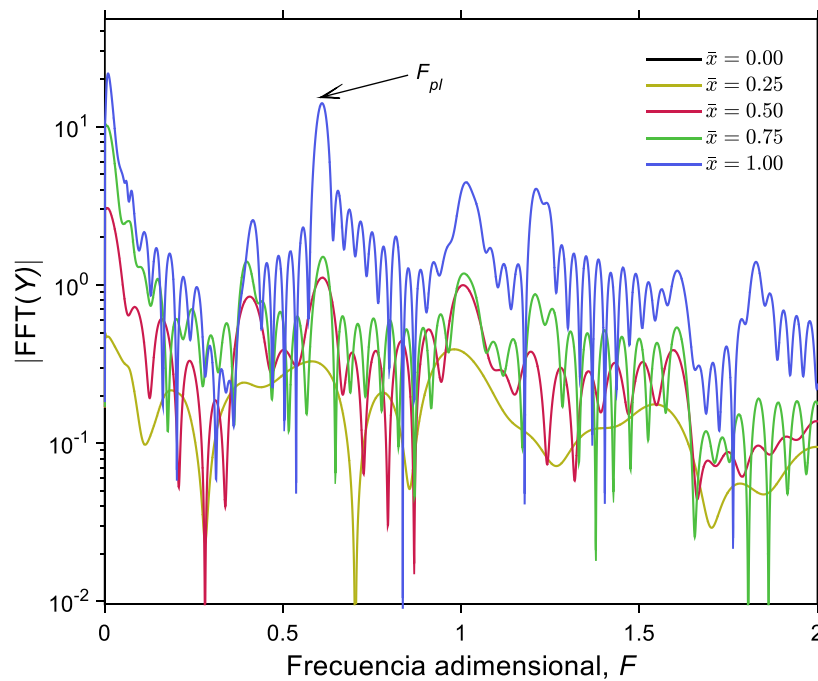


Figura 41. Respuesta de la concentración de sal, al pulso en la velocidad de entrada, en el canal para diferentes posiciones en la dirección x .

6.3.4 Análisis de respuesta a diferentes frecuencias

Dado que es importante determinar las condiciones que mejoran la transferencia de masa en sistemas de NF u OI, en este trabajo se realizó un análisis de la respuesta de la transferencia de masa bajo diferentes frecuencias de oscilación en la velocidad de entrada. Para corroborar que, en efecto, la imposición de una velocidad de entrada oscilatoria con frecuencia igual a f_{pl} , maximiza la transferencia de masa en el canal, se realizaron simulaciones imponiendo una velocidad de entrada sinusoidal con diferente frecuencia. Los valores de frecuencia y amplitud utilizados en este análisis se encuentran en la Sección 5.5.4.

Se monitoreó la velocidad v en los puntos de monitoreo, así como \overline{Sh}_{loc} . En la Figura 42 se muestran las series de tiempo de la velocidad v en una ventana de tiempo para la cual se puede considerar que la solución ha convergido. Se puede observar que la amplitud de la oscilación es mayor para una frecuencia de 109.4 Hz, confirmando los resultados obtenidos en la prueba de respuesta en frecuencia. Sin embargo, la amplitud de la oscilación para $\omega = 105$ Hz es muy similar a la amplitud para ω_{pl} . El último resultado implica que existe un intervalo de frecuencia para el cual la razón de amplitud es similar.

También cabe señalar que, más aguas abajo el valor de frecuencia para la razón de amplitud máxima se desplaza ligeramente a frecuencias más bajas. Lo cual quiere decir que cada celda unitaria tiene una frecuencia de respuesta de amplificación diferente. Posiblemente, para $\bar{x} = 1.0$ la frecuencia de razón de amplitud máxima se encuentre por debajo de 109.4 Hz, por lo que podría entenderse que se haya presentado mayor amplitud para 105 Hz comparado con 115 Hz.

Se analizó la velocidad v en un punto más aguas arriba para corroborar el efecto de desplazamiento de la frecuencia de razón de amplitud máxima. En la Figura 43 se observa que la amplitud de la oscilación para una frecuencia de 115 Hz es mayor que para 105 Hz. Lo cual indica que aguas arriba el canal tiene preferencia o amplifica en mayor medida frecuencias más altas y, aguas abajo, el canal amplifica frecuencias más bajas.

En ambos casos, la frecuencia $F_{pl} = 109.4$ Hz presenta mayor amplitud, por lo cual esta frecuencia se utilizó en las simulaciones para VEO con diferente amplitud.

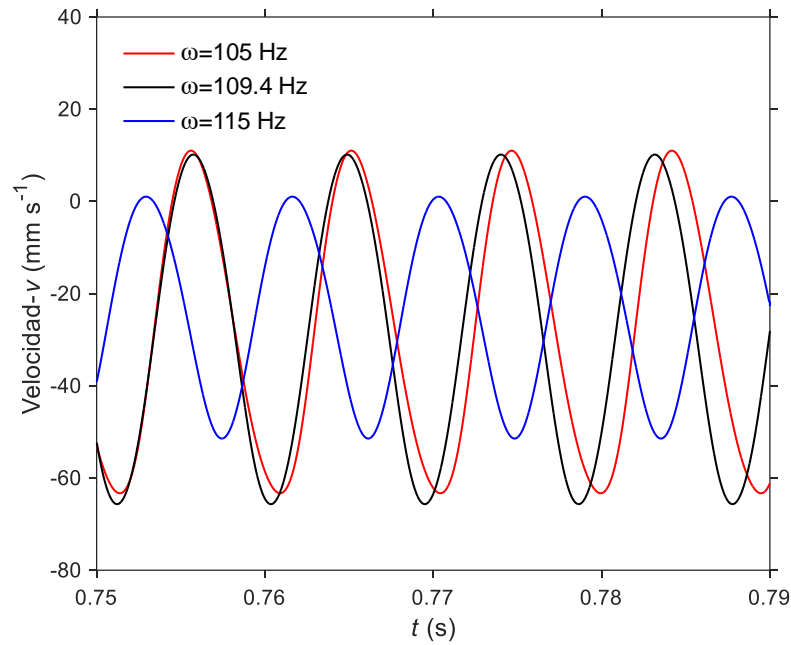


Figura 42. Respuesta en la velocidad v para una VEO con diferente frecuencia, en $\bar{x} = 1.0$.

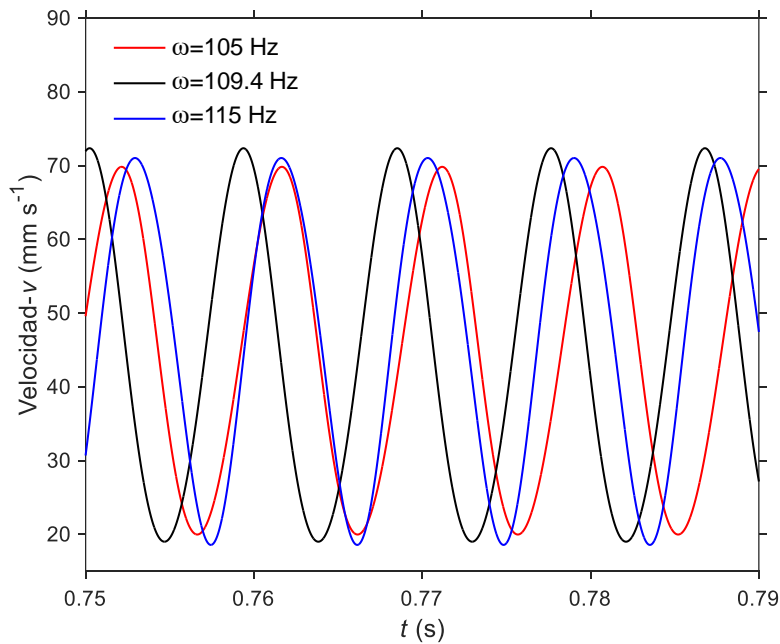


Figura 43. Respuesta en la velocidad v para una VEO con diferente frecuencia, en $\bar{x} = 0.25$.

Dado que se busca la imposición de una VEO mejore la transferencia de masa, para cada simulación a diferente frecuencia se monitoreó el número de Sherwood local, el cual se muestra en la

Figura 44. Los resultados obtenidos para \overline{Sh}_{loc} muestran que, para una frecuencia de 105 Hz, la mejora en la transferencia de masa es mayor que para las otras dos frecuencias estudiadas. Esto implica que existen otros parámetros que contribuyen a la transferencia de masa además de la magnitud de la velocidad v , p. ej. la frecuencia de las oscilaciones. Cabe destacar que, el análisis de respuesta en frecuencia se realiza considerando principalmente la amplitud de la velocidad v , por lo que el valor de F_{pl} obtenido no necesariamente es el que maximiza la transferencia de masa, aunque sí la mejora significativamente.

La mejora en la transferencia de masa es muy pobre para una frecuencia de 115 Hz, esto puede relacionarse con los resultados mostrados en las Figuras 41 y 43. En la posición $\bar{x} = 0.25$ la amplificación en velocidad v es mayor para 115 Hz; sin embargo, la magnitud de la transformada de Y es relativamente baja.

Otro aspecto interesante de la Figura 44 es que, la amplitud de las oscilaciones en \overline{Sh}_{loc} disminuye al incrementar la frecuencia de la VEO. Esto puede ocurrir debido a que, la velocidad v tiene menor amplitud a mayor frecuencia aguas abajo, y es aguas abajo donde ocurren las oscilaciones mayores en la concentración. Esto corrobora que la transferencia de masa está gobernada por el efecto sinérgico de la velocidad v y el gradiente de concentración. El efecto de sinergia o coordinación entre el vector de velocidad y el de la propiedad transportada fue reportado por Guo *et. al* [164].

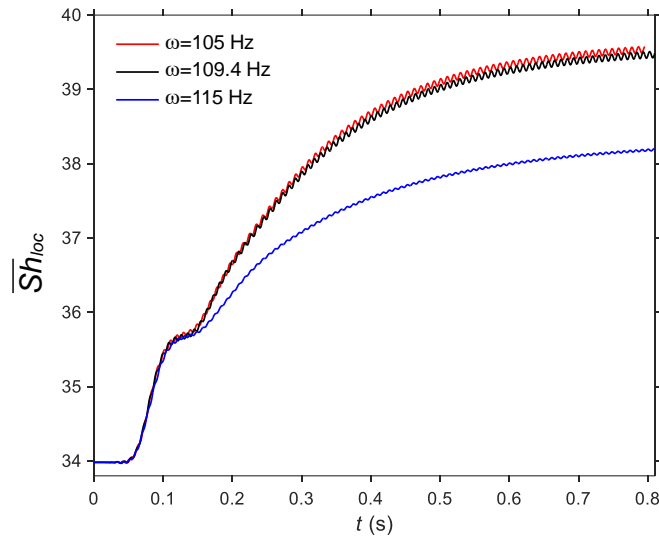


Figura 44. Resultados *in-silico* para \overline{Sh}_{loc} , imponiendo una VEO de diferente frecuencia.

Vale la pena recalcar, que un incremento en \overline{Sh}_{loc} se traduce en un incremento en la transferencia de masa y, por lo tanto, en mayor eficiencia en la operación de un sistema de OI o NF.

6.3.5 Imposición de velocidad de entrada oscilatoria con diferente amplitud

Una vez confirmado que la transferencia de masa es mayor para una frecuencia $f_{pl} = 109.4$ Hz, se utilizó este valor de frecuencia para estudiar el efecto de la amplitud de la perturbación oscilatoria sobre la transferencia de masa en el canal. Para este análisis se realizaron simulaciones utilizando diferentes valores para el cambio fraccional en la velocidad de entrada, los cuales se precisan en la Sección 5.5.5.

El análisis fue realizado en estado transitorio para determinar la evolución temporal de la transferencia de masa. Al igual que en el análisis descrito en la Sección 5.3.4, el parámetro utilizado para encontrar una medida de la transferencia de masa fue \overline{Sh}_{loc} . Las condiciones iniciales para estas simulaciones fueron los resultados obtenidos en la simulación en estado transitorio descrita en la Sección 5.5.2.

Las simulaciones se dejaron correr hasta que se observó una tendencia asintótica para \overline{Sh}_{loc} , esto para reducir el tiempo de cómputo. Para valores de tiempo relativamente grandes, el cambio en \overline{Sh}_{loc} es pequeño, por lo que puede considerarse que la transferencia de masa se estabiliza.

Se realizó un ajuste de tipo exponencial para calcular el valor al que tiende \overline{Sh}_{loc} . Los datos de la serie de tiempo se ajustaron en el intervalo de crecimiento asintótico. Se agregó un término sinusoidal para modelar el comportamiento oscilatorio de \overline{Sh}_{loc} . La función multi-paramétrica utilizada para ajustar los datos obtenidos está dada por la Ecuación (45). Donde Sh_{loc}^* es el número de Sherwood local promedio obtenido por la ecuación de ajuste, κ_1 es una constante de proporcionalidad adimensional relacionada con la ganancia, τ es la constante de tiempo (s), β_1 es el tiempo de desplazamiento en el eje t (s) para la parte exponencial, κ_2 es un factor de amplitud, β_2 es el desplazamiento o desfase en el eje t (s) para la parte sinusoidal y ω^* es la frecuencia de ajuste (s^{-1}).

$$Sh_{loc}^* = \kappa_1 \left[1 - e^{-\frac{1}{\tau}(t-\beta_1)} \right] + \kappa_2 \text{sen} \left[2\pi\omega^* (t - \beta_2) \right] \quad (45)$$

Para este ajuste, ω^* se fijó en 109.4 Hz, debido a que esta es la frecuencia de la perturbación de entrada, por lo que puede esperarse que sea la frecuencia que prevalezca para un tiempo relativamente largo.

Los resultados para \overline{Sh}_{loc} de las simulaciones de este análisis se muestran en la Figura 45. Las series de tiempo de \overline{Sh}_{loc} , obtenidas en las pruebas *in-silico* (negro) muestran una fase de crecimiento exponencial después de aplicarse la VEO. Después de cierto lapso (diferente para cada valor de $\overline{U}_{sen,A}$), el valor de \overline{Sh}_{loc} presenta un comportamiento asintótico semejante a una función exponencial decreciente. Un valor de \overline{Sh}_{loc} mayor significa una mejora en la transferencia de masa, debido al desprendimiento de vórtices en el canal. Al desprenderse los vórtices, estos arrastran fluido de las regiones de concentración alta hacia el seno del fluido, teniendo un efecto de renovación de la capa límite. Las perturbaciones periódicas sobre la capa límite, mitigan los efectos de la PC, incrementando el flux de permeado. Por la naturaleza del canal, el desprendimiento de vórtices solo tiene efecto sobre la PC aguas abajo de la posición de primer desprendimiento. Al incrementar la amplitud de las oscilaciones, la posición del primer desprendimiento se desplaza hacia la entrada del canal, generando que un área mayor sea “barrida” por los vórtices.

En la Figura 45 se muestra la gráfica de Sh_{loc}^* en función del tiempo (rojo). Se realizó una extrapolación de la función de ajuste para mostrar el comportamiento asintótico de \overline{Sh}_{loc} . Debido a que el valor promedio en el tiempo, del término sinusoidal en la Ecuación (45) es cero, Sh_{loc}^* tiende a κ_1 para un tiempo muy largo.

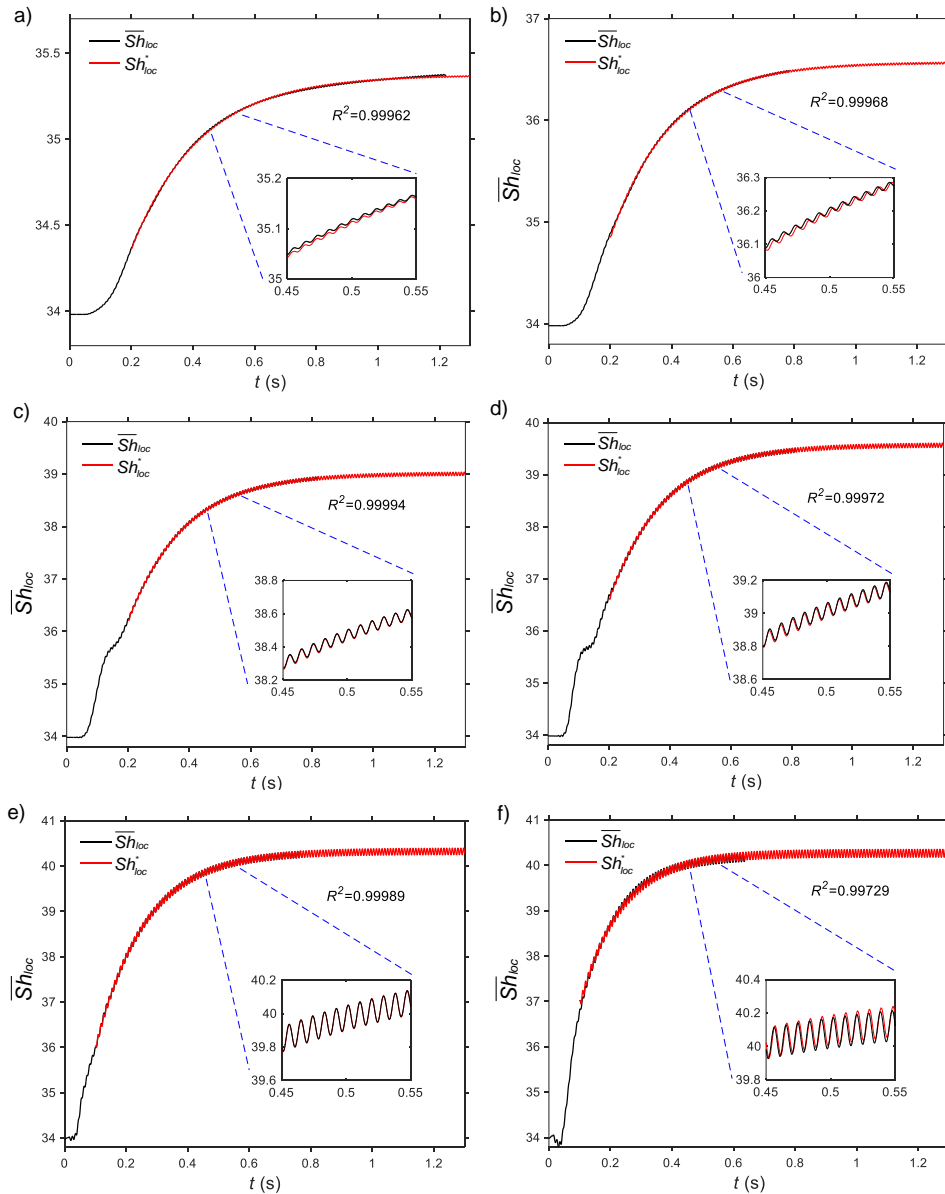


Figura 45. Respuesta de \overline{Sh}_{loc} (negro) para una VEO y ajuste multi-paramétrico, Sh_{loc}^* (rojo) para: a) $\overline{U}_{sen,A} = 0.001$, b) $\overline{U}_{sen,A} = 0.005$, c) $\overline{U}_{sen,A} = 0.01$, d) $\overline{U}_{sen,A} = 0.05$ y e) $\overline{U}_{sen,A} = 0.10$.

Los valores de κ_1 , κ_2 , τ , β_1 y β_2 , además del coeficiente de determinación (R^2) se muestran en la Tabla 9. Un valor mayor de κ_1 implica un Sh_{loc}^* mayor a largo plazo, lo cual está asociado a transferencia de masa mayor. De la Tabla 9 puede observarse que κ_1 incrementa al aumentar la amplitud de la perturbación oscilatoria; sin embargo, esta relación no es lineal. Esto podría deberse a que, a amplitudes de oscilación elevadas, el desprendimiento de vórtices ocurre prácticamente a lo largo de todo el canal. Por esta razón, el desprendimiento de vórtices no puede ocurrir más aguas arriba, incluso al incrementar excesivamente la amplitud de la perturbación de entrada.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la amplitud de la oscilación en \overline{Sh}_{loc} , no mantiene una relación lineal con $\overline{U}_{sen,A}$, esto puede deber a que la transferencia de masa no solo depende de la velocidad, sino además del gradiente de concentración.

Tabla 9. Valores de los parámetros de la función de ajuste para cada $\overline{U}_{sen,A}$ utilizada en el análisis de respuesta a velocidad oscilatoria.

$\overline{U}_{sen,A}$	κ_1	τ (s)	β_1 (s)	κ_2	β_2 (s)	R^2
0.0005	35.37303	0.21978	-0.58864	0.0032	1.00041	0.99962
0.001	36.57128	0.19583	-0.39766	0.0091	1.07580	0.99968
0.005	39.01062	0.18197	-0.27825	0.0340	1.00135	0.99994
0.01	39.57460	0.17998	-0.26556	0.0430	1.00119	0.99972
0.05	40.32720	0.15955	-0.25533	0.0751	1.00198	0.99989
0.10	40.26599	0.13404	-0.23335	0.0907	1.00305	0.99729

Al imponer una VEO la caída de presión incrementa, por lo que la potencia de bombeo requerida (P_B) es mayor [109]. Para analizar el efecto de la amplitud de la VEO en la eficiencia de un sistema de NF u OI, se utilizó como parámetro la P_B , cuyo cálculo se realizó mediante la expresión de la Ecuación (46). Donde Q ($m^3 s^{-1}$) es el caudal en el canal y está dado por la relación de la Ecuación (47).

$$P_B = -\Delta P \cdot Q = (P_{in} - P_{out})Q \quad (46)$$

$$Q = \int |v| dA = A_{in} v_{eff} \quad (47)$$

Para el cálculo de P_B se utilizó el valor promedio de ΔP en el tiempo (\bar{P}). Se seleccionó una ventana de aproximadamente 0.036 s, lo cual corresponde a cuatro periodos de oscilación. El intervalo de tiempo analizado fue mayor a 0.78 s, de manera que la solución haya convergido. La Ecuación (48) muestra la expresión utilizada para calcular \bar{P} . Donde t_1 y t_2 son los valores inferior y superior de tiempo para la ventana analizada, respectivamente.

$$\bar{P} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \Delta P dt}{\int_{t_1}^{t_2} dt} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \Delta P dt}{t_2 - t_1} \quad (48)$$

Los resultados para κ_1 y P_B se muestran en la gráfica de la Figura 46, observándose el efecto de compensación entre ambos parámetros. Al aumentar la amplitud de las oscilaciones, la transferencia de masa incrementa; sin embargo, P_B también lo hace. El incremento en κ_1 es más pronunciado para valores relativamente pequeños de $\bar{U}_{sen,A}$, a medida que este último incrementa, la transferencia de masa tiene un cambio relativo más pequeño. Lo que podría indicar que, al aumentar más la amplitud de las oscilaciones, κ_1 alcance un valor máximo. De hecho para $\bar{U}_{sen,A} = 0.10$, el número de Sherwood local disminuye, sugiriendo que para valores de amplitud relativamente grandes, la transferencia de masa en el canal empeora. Es posible que, para $\bar{U}_{sen,A} = 0.10$, el tamaño de los vórtices sea muy grande y estos choquen entre ellos, disipando energía. Otro factor a considerar es que, a mayor amplitud de la perturbación de entrada, los vórtices se mueven a mayor velocidad, ocasionando que el tiempo entre su desprendimiento y disipación disminuya.

Un vórtice tendrá un efecto sobre la transferencia de masa, en la medida que este sea capaz de perturbar la capa límite. Por lo tanto, la presencia de vórtices de mayor intensidad, no se refleja necesariamente en mejor transferencia de masa.

Para valores de $\bar{U}_{sen,A}$ suficientemente grandes, el desprendimiento de vórtices ocurre a lo largo de todo el canal, por lo que aumentar aún más la amplitud de la oscilación no tendrá un efecto significativo en la transferencia de masa.

La gráfica de P_B presenta una tendencia similar a κ_1 , pero en este caso la transición a un comportamiento asintótico es menos pronunciado. Dado el comportamiento de P_B y κ_1 , a partir de un valor de $\bar{U}_{sen,A} = 0.05$, incrementar la amplitud de las oscilaciones solo tiene un efecto en la potencia requerida, más no se traduce en una mejora de transferencia de masa.

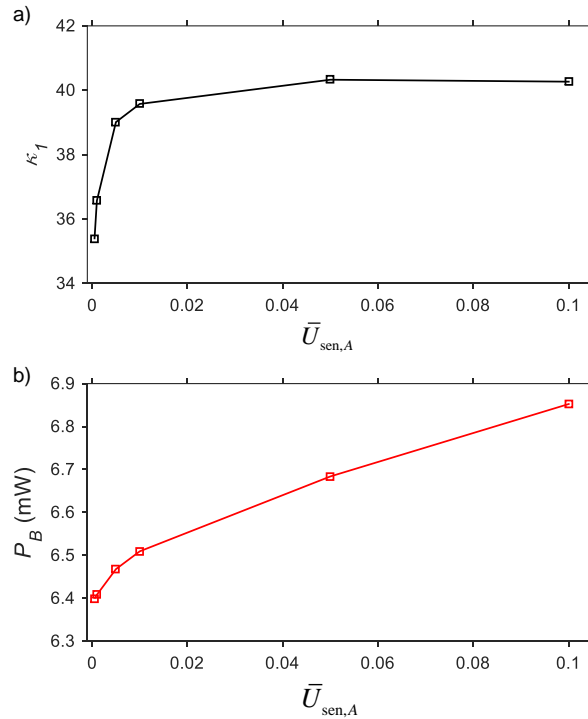


Figura 46. Dependencia de κ_1 (a) y P_B (b) de la amplitud de la oscilación $\bar{U}_{sen,A}$.

El aumento en P_B se ve reflejado en el costo de operación de un sistema de membrana. Para encontrar la condición de operación más adecuada, bajo las condiciones analizadas en este estudio, se calculó la razón κ_1/P_B , la cual podría interpretarse como la razón del incremento en la transferencia de masa y del costo de operación. La Figura 47 muestra la razón κ_1/P_B para cada valor de $\bar{U}_{sen,A}$ estudiado en este trabajo. Se puede observar que el valor de amplitud que genera una razón κ_1/P_B mayor, es $\bar{U}_{sen,A} = 0.01$.

Los resultados obtenidos acerca del comportamiento del Sh_{loc} y de la presión de bombeo, sugieren que el valor de operación óptimo para $\bar{U}_{sen,A}$, en términos de la relación transferencia de masa/potencia de bombeo, se encuentra alrededor de 0.01. Debido a que, en un buen número de

investigaciones se ha utilizado un valor de $\bar{U}_{\text{sen},A} = 0.05$ (p. ej. Liang *et al.* [143]), los hallazgos realizados en este trabajo representan una buena aportación al campo de procesos de membrana.

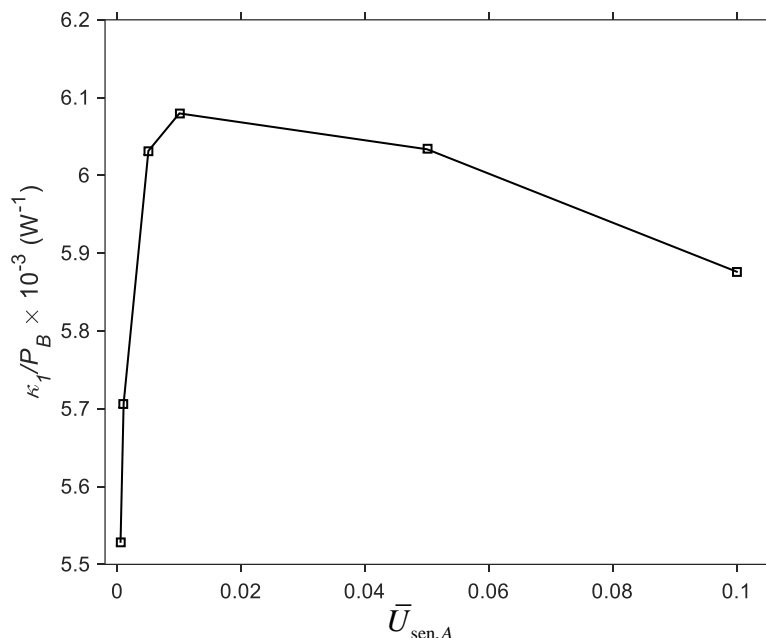


Figura 47. Relación entre $\bar{U}_{\text{sen},A}$ y la razón transferencia de masa/potencia de bombeo.

El criterio λ_2 se utilizó para identificar el desprendimiento de vórtices en el canal y determinar si la amplitud de la VEO incide sobre la posición en la que éstos comienzan a desprenderse. En las Figuras 48-53 se muestra la evolución temporal de los vórtices dentro del canal, de acuerdo con el valor λ_2 , para los diferentes valores de $\bar{U}_{\text{sen},A}$.

Se indica el filamento que aparece con un número, refiriéndose al filamento 1 al más cercano a la entrada del canal. Las regiones del desprendimiento de vórtices que se encuentran marcadas indican el sitio del desprendimiento de vórtices más aguas arriba en el canal. En general, se consideró que un vórtice se desprende cuando la región con $\lambda_2 < 0$ se vuelve no conexas. Para $\bar{U}_{\text{sen},A} = 0.0005$ (Figura 48), el desprendimiento ocurre a partir del filamento 7 (aproximadamente).

Cuando se incrementa la amplitud a 0.001, el desprendimiento de vórtices ocurre a partir del filamento 3 (Figura 49).

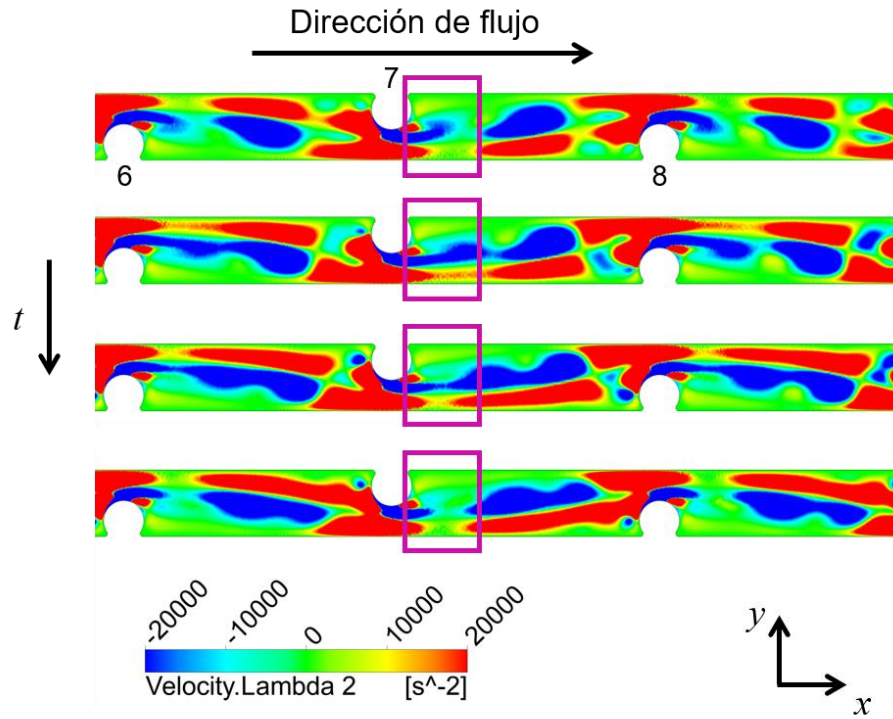


Figura 48. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\bar{U}_{sen,A} = 0.0005$.

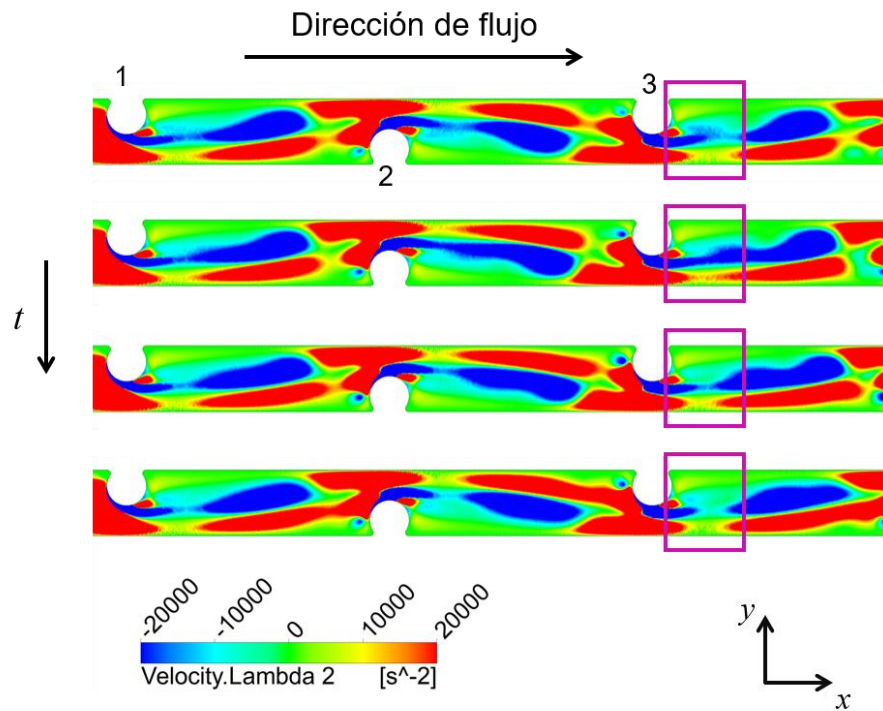


Figura 49. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\bar{U}_{sen,A} = 0.001$.

Por otro lado, el desprendimiento de vórtices comienza a partir del filamento 2 para $\bar{U}_{sen,A} = 0.005$, como se muestra en la Figura 50. Cuando un vórtice no se desprende, este se alarga y luego se retrae [8], como ocurre en el filamento 1 en la Figura 50.

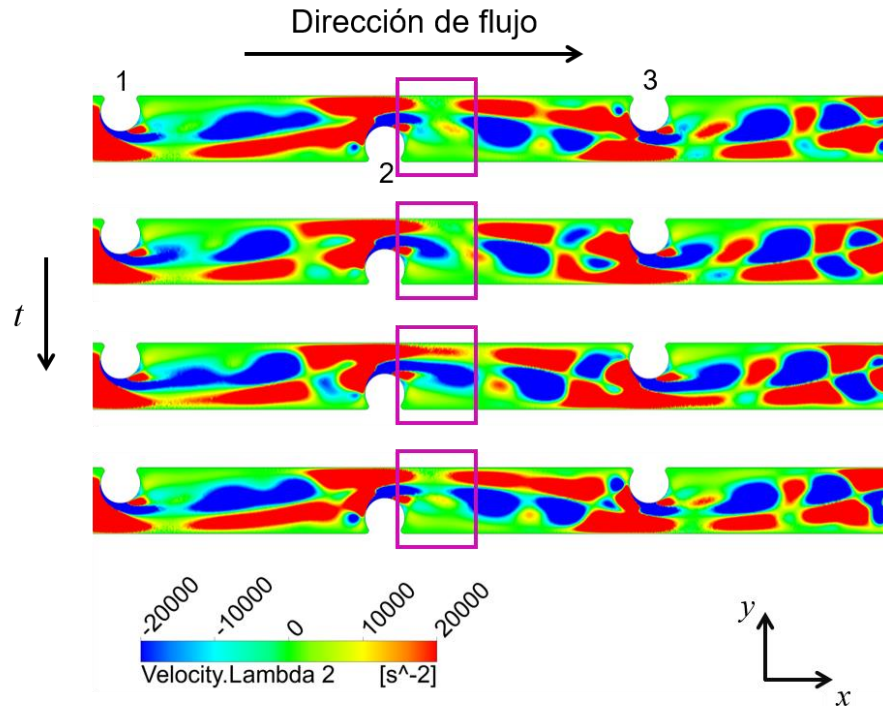


Figura 50. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\bar{U}_{sen,A} = 0.005$.

El desprendimiento de vórtices para $\bar{U}_{sen,A} = 0.01$, se da a partir del filamento 1 de acuerdo a lo observado en la Figura 51. Esto es congruente con el aumento en Sh_{loc} , dado que para esta amplitud el desprendimiento de vórtices provoca que desde el primer filamento se renueve la capa límite. Cabe destacar que tanto en la Figura 48 como en la Figura 49, los vórtices tienen una forma más alargada, lo cual podría indicar que la mejora en la transferencia de masa no solo está ligada a la posición de ocurrencia del desprendimiento de vórtices, sino también a la forma o intensidad de éstos. En la Figura 51 se puede observar que los vórtices que se desprenden, sobre todo cerca de la entrada del canal, son más anchos que para amplitud de 0.001 o 0.005. Lo que podría favorecer que estos vórtices “barran” la superficie de la membrana. Se observa adicionalmente, la formación de algunos vórtices cerca de la superficie de la membrana, los cuales podrían tener un efecto mayor en la mitigación de la capa límite en los primeros tres filamentos del canal.

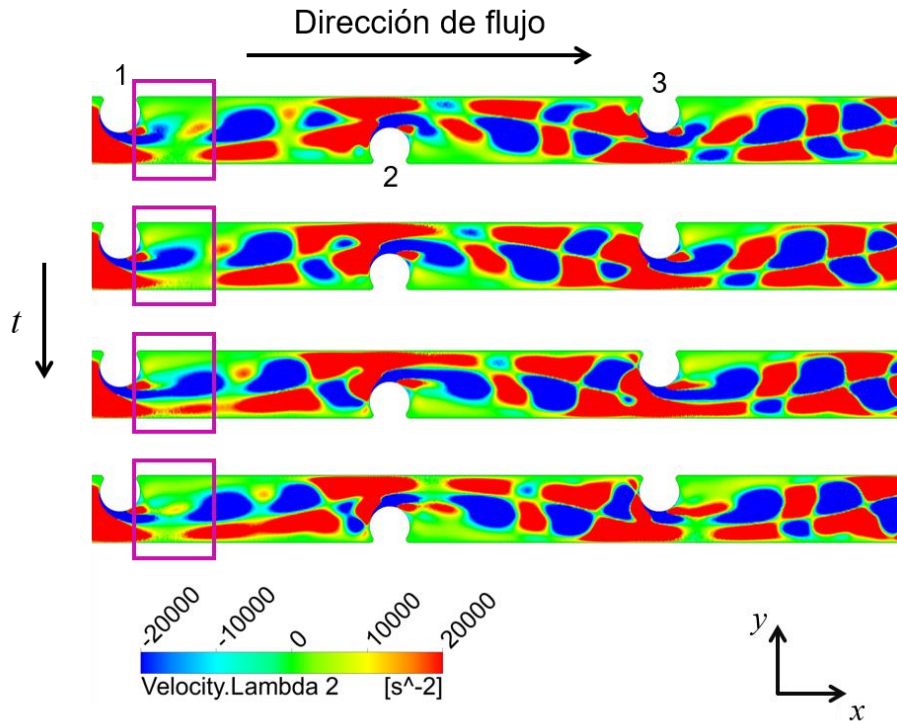


Figura 51. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\bar{U}_{sen,A} = 0.01$.

En las Figuras 52 y 53 se observa que, para amplitudes relativamente altas, la región de ocurrencia de desprendimiento de vórtices no cambia, debido a que, el desprendimiento de los vórtices no se puede dar más aguas arriba del primer filamento. Por lo tanto, puede decirse que una amplitud normalizada de 0.01 es suficiente para barrer todo el canal.

Una diferencia con respecto a amplitudes bajas, es la aparición de vórtices muy cercanos a la superficie de la membrana, los cuales pueden tener un efecto mayor sobre la capa límite. Relacionando los resultados obtenidos para Sh_{loc} , puede decirse que mientras el barrido de la superficie la membrana ocurra a lo largo de todo el canal, el efecto de la intensidad de los vórtices sobre la transferencia de masa es poco significativo.

Cabe destacar que la identificación de desprendimiento de vórtices se realizó mediante el criterio λ_2 , por lo que se requiere de más información para identificar plenamente el desprendimiento.

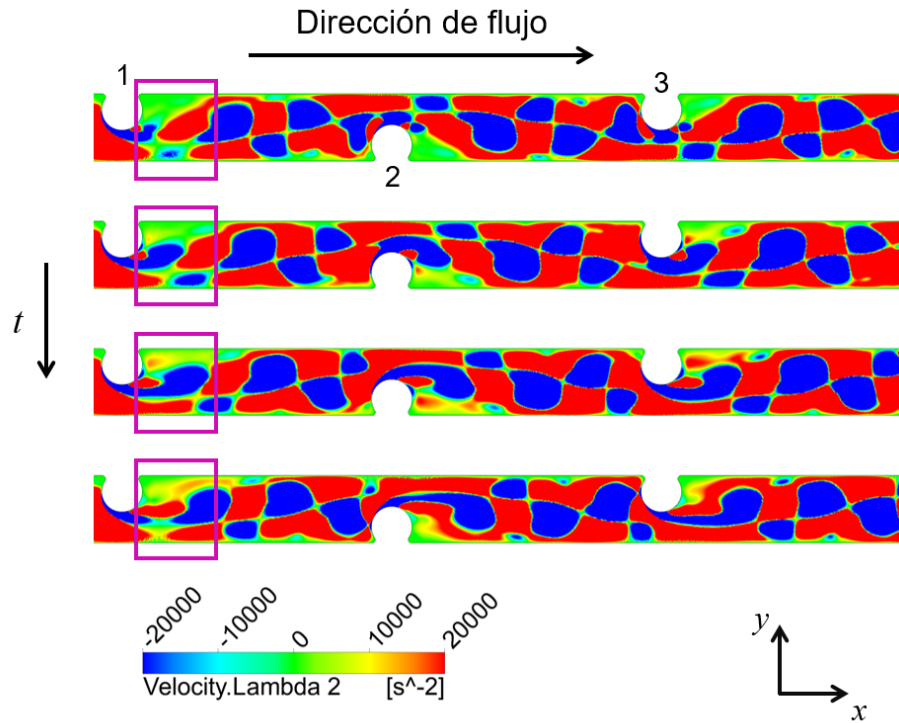


Figura 52. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\bar{U}_{sen,A} = 0.05$.

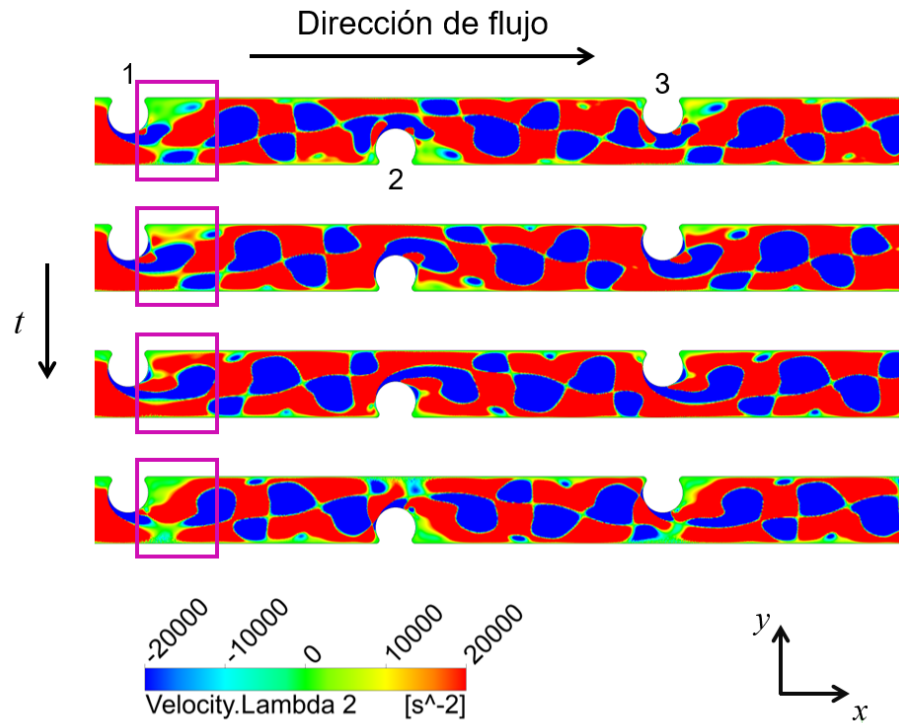


Figura 53. Evolución temporal de los vórtices en el canal para $\bar{U}_{sen,A} = 0.1$.

VII. Conclusiones

En este trabajo se investigó la influencia de incorporar nanomateriales a base de GO durante la fabricación de membranas de NF, buscando promover la formación de enlaces covalentes entre GO y poliamida mediante la funcionalización de GO con grupos funcionales similares o iguales a los de los monómeros utilizados durante la PI. A diferencia de otros trabajos reportados en la literatura, donde los nanomateriales quedan inmovilizados o embebidos dentro de la matriz polimérica, en este trabajo se buscaron enfoques que permitieran al GO participar durante la reacción y cumplir un rol como andamio durante el entrecruzamiento de los grupos amina y los grupos cloruros de acilo.

Uno de los objetivos principales fue introducir de forma exitosa grupos amina terminales en la estructura de GO y verificar su capacidad para reaccionar durante la PI. Esto se logró sometiendo el GO a un proceso solvotermal en un medio donador de nitrógeno y con catalizador peptídico. El grupo funcional cloruro de acilo fue introducido mediante cloración de alcoholes. Para demostrar la presencia de grupos funcionales en la estructura de GO, se utilizaron diversas técnicas analíticas como TGA, FTIR, espectroscopia Raman, XPS, XRD y EDS. De forma complementaria, estas técnicas revelaron la presencia de grupos funcionales en el GO.

El siguiente paso fue preparar membranas de NF incorporando los materiales sintetizados. El material funcionalizado con nitrógeno fue agregado en la fase acuosa y el material funcionalizado con cloro en la fase orgánica. En ambos casos se preparó una membrana con GO prístino para investigar el efecto de los grupos funcionales en las características y desempeño de las membranas. Adicionalmente se exploró preparando una membrana que contuviera a ambos materiales funcionalizados.

Se observó que la introducción de los grupos funcionales promovió una mejor dispersión del nanomaterial en la respectiva fase. Durante la fabricación de las membranas los nanomateriales funcionalizados ocuparon preferiblemente la interfase, posiblemente porque presentan mayor afinidad por algún componente de la fase complementaria. Las características de las membranas fueron analizadas por diferentes técnicas fisicoquímicas y microscópicas para asegurar la presencia de GO en la película de poliamida. Asimismo, se evaluó su capacidad de permeado de agua pura y de rechazo de sales. Las membranas modificadas con GO funcionalizado presentaron rechazo de sales superior a sus análogas con GO prístino a expensas de la permeancia. En general se

obtuvieron películas más homogéneas al incorporar material funcionalizado, lo que podría sugerir que existe alguna interacción entre los grupos introducidos en el GO y los monómeros durante la PI.

Al ser más homogénea la dispersión del GO funcionalizado, la capacidad de inhibición bacteriana fue mayor para las membranas con GO funcionalizado que para aquellas con GO prístino. Es por eso que se realizó un ensayo de viabilidad bacteriana, con el propósito de determinar si la presencia de estos grupos funcionales promueve la resistencia al bioensuciamiento de las membranas. Las membranas modificadas con N-GO (NF3) y con Cl-GO (NF5) presentaron mayor resistencia al bioensuciamiento por *E. Coli*, por lo que de la prueba se puede concluir que la funcionalización potencia las propiedades antimicrobianas del GO. Otro factor a resaltar es que el crecimiento bacteriano fue más homogéneo en las membranas modificadas con GO funcionalizado, lo que puede ocasionar que existan menos zonas muertas para el permeado durante la operación de los sistemas de NF.

Las membranas preparadas incorporando nanomateriales a base de GO presentaron mayor permeancia y mayor rechazo de solutos que la membrana convencional de PA. Esto deja ver el campo de aplicación del GO. Las membranas preparadas con N-GO y Cl-GO presentaron mayor rechazo de sales por lo que podrían tener aplicación en procesos de híbridos NF/OI. A pesar de esto, aún hay muchos aspectos a investigar que no se trataron en este trabajo, pero que valdría la pena analizar, como: i) la concentración del nanomaterial, ii) la estructura del agente donador de N o Cl e iii) incorporación de nanomateriales funcionalizados con diferentes estructuras de carbono.

Para proporcionar mayor información acerca de las membranas preparadas en este trabajo, se podrían llevar a cabo otras técnicas de caracterización, tales como ángulo de contacto, potencial zeta, área superficial promedio, etc. Esto ayudaría a entender el efecto de la incorporación de los nanomateriales a base de GO sobre las características fisicoquímicas, y en última instancia, sobre el desempeño de las membranas.

El método de preparación presentado en este trabajo representa una aportación en la forma en que se incorporan nanomateriales en la estructura de la membrana. El proceso de funcionalización podría resolver uno de los mayores retos a la hora de preparar membranas poliméricas con nanomateriales incorporados, la distribución heterogénea del material en la estructura.

Por medio de un estudio CFD se logró determinar la frecuencia de amplificación mayor para un canal con espaciadores en un sistema de separación por membrana.

Se analizó la influencia de la amplitud de las oscilaciones sobre la transferencia de masa, encontrándose que existe un valor de amplitud de la VEO para la operación óptima de procesos de membrana. La evidencia presentada en este trabajo indica que una amplitud en la VEO mayor, no significa necesariamente mayor transferencia de masa. Por el contrario, al aumentar excesivamente la amplitud de la oscilación de entrada, la transferencia de masa disminuye. De acuerdo con lo esperado, la P_B incrementa al aumentar la amplitud de las oscilaciones.

Combinando los resultados para la transferencia de masa y la P_B , se obtuvo un parámetro para describir la eficiencia de procesos de membrana para diferente amplitud de oscilación. En términos de relación costo/beneficio, el valor de $\bar{U}_{\text{sen},A} = 0.01$ representa el valor para la operación óptima de estos procesos, por lo menos en el intervalo estudiado.

Debido a que la relación entre Sh y el flujo de permeado, no es necesariamente lineal, son necesarios otros estudios para proponer un(os) indicador(es) que describan con mayor precisión la relación costo/beneficio para procesos de NF u OI.

Se comprobó, por medio del criterio λ_2 , que la amplitud de la VEO impuesta tiene un efecto en la posición de ocurrencia de desprendimiento de vórtices. La identificación del desprendimiento de vórtices coincidió con los resultados obtenidos para la relación κ_1/P_B . A pesar de que la amplitud más baja analizada en este trabajo (0.0005), no presentó la mejora en la transferencia de masa más alta, hay que recordar que el modelo utilizado representa solo una porción de un canal real. Por lo tanto, para efectos de una aplicación experimental, una VEO de baja amplitud podría ser suficiente para “barrer” la mayor parte del canal. Desde luego esto tiene implicaciones en la potencia de bombeo requerida, ya que con este estudio se demuestra que, para un canal largo, no se requiere un incremento excesivo en la potencia de bombeo (en relación a un flujo estacionario) para perturbar la capa límite en la mayor parte del canal.

Cabe señalar también, que el estudio CFD realizado en este trabajo se llevó a cabo considerando solo dos dimensiones, por lo que futuros estudios podrían plantear analizar el efecto de la amplitud de la VEO en modelos tridimensionales, proveyendo mayor precisión. Sin embargo, las simulaciones en tres dimensiones pueden requerir tiempos de cómputo excesivos, por lo que este

estudio bidimensional puede proveer algo de información para decidir si vale la pena realizar un estudio similar en tres dimensiones.

VIII. Referencias

1. Lior, N.; El-Sayed, Y. M.; Lattemann, S. *Advances on Water Desalination*; John Wiley & Sons: Hoboken, **2012**.
2. Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications*; John Wiley & Sons: Chichester, **2012**.
3. Lalia, B. S.; Kochkodan, V.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. A Review on Membrane Fabrication: Structure, Properties and Performance Relationship. *Desalination* **2013**, *326*, 77–95.
4. Gupta, T.; Saleh, A.; Vinod, K. Application of Nanomaterial-Polymer Membranes for Water and Wastewater Purification. *Nanomater. Polym. Membr.* **2016**, 233–250.
5. Ramesha, G. K.; Vijaya Kumara, A.; Muralidhara, H. B.; Sampath, S. Graphene and Graphene Oxide as Effective Adsorbents toward Anionic and Cationic Dyes. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *361* (1), 270–277.
6. Hegab, H. M.; Zou, L. Graphene Oxide-Assisted Membranes: Fabrication and Potential Applications in Desalination and Water Purification. *J. Memb. Sci.* **2015**, *484*, 95–106.
7. Ganesh, B. M.; Isloor, A. M.; Ismail, A. F. Enhanced Hydrophilicity and Salt Rejection Study of Graphene Oxide-Polysulfone Mixed Matrix Membrane. *Desalination* **2013**, *313*, 199–207.
8. Alexiadis, A.; Wiley, D. E.; Fletcher, D. F.; Bao, J. Laminar Flow Transitions in a 2D Channel with Circular Spacers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (16), 5387–5396.
9. Toh, K. Y.; Liang, Y. Y.; Lau, W. J.; Fletcher, D. F. CFD Study of the Effect of Perforated Spacer on Pressure Loss and Mass Transfer in Spacer-Filled Membrane Channels. *Chem. Eng. Sci.* **2020**, *222*, 115704.
10. Hasani, S. M. F.; Shakaib, M.; Mahmood, M. CFD Modeling of Unsteady Fluid Flow and Mass Transfer in Spacer-Filled Membrane Modules. *Desalin. Water Treat.* **2009**, *9* (1–3), 211–220.
11. Toh, K. Y.; Liang, Y. Y.; Lau, W. J.; Fimbres Weihs, G. A. 3D CFD Study on Hydrodynamics and Mass Transfer Phenomena for SWM Feed Spacer with Different

-
- Floating Characteristics. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, *159*, 36–46.
12. Hogeboom, R. J. The Water Footprint Concept and Water's Grand Environmental Challenges. *One Earth* **2020**, *2* (3), 218–222.
 13. Von Sperling, M. Basic Principles of Wastewater Treatment; IWA Publishing: London, **2015**.
 14. Organization, W. H. Health Topics: Water fact sheet <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> (accessed Mar 6, 2020).
 15. Damania, R.; Desbureaux, S.; Zaveri, E. Does Rainfall Matter for Economic Growth? Evidence from Global Sub-National Data (1990–2014). *J. Environ. Econ. Manage.* **2020**, *102*, 102335.
 16. Oswald Spring, Ú. Aquatic Systems and Water Security in the Metropolitan Valley of Mexico City. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* **2011**, *3* (6), 497–505.
 17. Schweitzer, L.; Noblet, J. Water Contamination and Pollution. In *Green Chemistry: An Inclusive Approach*; Elsevier Inc., **2018**.
 18. Fritzmann, C.; Löwenberg, J.; Wintgens, T.; Melin, T. State-of-the-Art of Reverse Osmosis Desalination. *Desalination* **2007**, *216* (1–3), 1–76.
 19. Bindels, M.; Carvalho, J.; Gonzalez, C. B.; Brand, N.; Nelemans, B. Techno-Economic Assessment of Seawater Reverse Osmosis (SWRO) Brine Treatment with Air Gap Membrane Distillation (AGMD). *Desalination* **2020**, *489*, 114532.
 20. Zhou, D.; Zhu, L.; Fu, Y.; Zhu, M.; Xue, L. Development of Lower Cost Seawater Desalination Processes Using Nanofiltration Technologies — A Review. *Desalination* **2015**, *376*, 109–116.
 21. Fane, A. G.; Wang, R.; Hu, M. X. Synthetic Membranes for Water Purification: Status and Future. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3368–3386.
 22. Wu, B. Membrane-Based Technology in Greywater Reclamation: A Review. *Sci. Total Environ.* **2019**, *656*, 184–200.
 23. Conidi, C.; Cassano, A.; Caiazzo, F.; Drioli, E. Separation and Purification of Phenolic

-
- Compounds from Pomegranate Juice by Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes. *J. Food Eng.* **2017**, *195*, 1–13.
24. Vitale, F.; Turchetti, L. Numerical Prediction of Blood Damage in Membrane-Based Biomedical Assist Devices. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*; Elsevier, **2020**.
 25. Piña Nájera, C. A. Desalación de Agua de Mar, Efectos de La Temperatura y Concentración Del Agua de Alimentación En El Proceso de Desalación Por Ósmosis Inversa, Universidad Nacional Autónoma de México, **2010**.
 26. Eykamp, W. Chapter 1: Microfiltration and Ultrafiltration. *Membr. Sci. Technol.* **1995**, *2* (C), 1–43.
 27. Hakimzadeh, V.; Razavi, S. M. A.; Piroozifard, M. K.; Shahidi, M. The Potential of Microfiltration and Ultrafiltration Process in Purification of Raw Sugar Beet Juice. *Desalination* **2006**, *200* (1–3), 520–522.
 28. Bhattacharjee, C.; Bhattacharya, P. K. Prediction of Limiting Flux in Ultrafiltration of Kraft Black Liquor. *J. Memb. Sci.* **1992**, *72* (2), 137–147.
 29. Naz, M. Y.; Ahmad, S.; Shukrullah, S.; Altaf, N. U. H.; Ghaffar, A. Effect of Microwave Plasma Treatment on Membrane Structure of Polysulfone Fabricated Using Phase Inversion Method. *Mater. Today Proc.* **2020**.
 30. Lee, K. P.; Arnot, T. C.; Mattia, D. A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-Development to Date and Future Potential. *J. Memb. Sci.* **2011**, *370* (1–2), 1–22.
 31. Warsinger, D. M.; Chakraborty, S.; Tow, E. W.; Plumlee, M. H.; Bellona, C.; Loutatidou, S.; Karimi, L.; Mikelonis, A. M.; Achilli, A.; Ghassemi, A.; Padhye, L. P.; Snyder, S. A.; Curcio, S.; Vecitis, C. D.; Arafat, H. A.; Lienhard, J. H. A Review of Polymeric Membranes and Processes for Potable Water Reuse. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *81*, 209–237.
 32. Frank, M.; Bargeman, G.; Zwijnenburg, A.; Wessling, M. Capillary Hollow Fiber Nanofiltration Membranes. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *22–23*, 499–506.

-
33. Labban, O.; Chong, T. H.; Lienhard, J. H. Design and Modeling of Novel Low-Pressure Nanofiltration Hollow Fiber Modules for Water Softening and Desalination Pretreatment. *Desalination* **2018**, *439*, 58–72.
 34. Cadotte, J.; Forester, R.; Kim, M.; Petersen, R.; Stocker, T. Nanofiltration Membranes Broaden the Use of Membrane Separation Technology. *Desalination* **1988**, *70* (1–3), 77–88.
 35. Kimmerle, K.; Strathmann, H. Analysis of the Structure-Determining Process of Phase Inversion Membranes. *Desalination* **1990**, *79* (2–3), 283–302.
 36. Kesting, R. E. Phase Inversion Membranes; American Chemical Society, 1985.
 37. Petersen, R. J. Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes. *J. Memb. Sci.* **1993**, *83* (1), 81–150.
 38. Gohil, J. M.; Ray, P. A Review on Semi-Aromatic Polyamide TFC Membranes Prepared by Interfacial Polymerization: Potential for Water Treatment and Desalination. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *181*, 159–182.
 39. Lin, S. W.; Sicairos, S. P.; María, R.; Navarro, F. Preparation, Characterization and Salt Rejection of Negatively Charged Polyamide Nanofiltration Membranes. *J. Mex. Chem. Soc.* **2007**, *51* (3), 129–135.
 40. Weng, X.; Ji, Y.; Zhao, F.; An, Q.; Gao, C. Tailoring the Structure of Polyamide Thin Film Composite Membrane with Zwitterions to Achieve High Water Permeability and Antifouling Property. *RSC Adv.* **2015**, *5* (120), 98730–98739.
 41. Tang, C. Y.; Kwon, Y.-N.; Leckie, J. O. Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes: I. FTIR and XPS Characterization of Polyamide and Coating Layer Chemistry. *Desalination* **2009**, *242* (1–3), 149–167.
 42. Childress, A. E.; Elimelech, M. Effect of Solution Chemistry on the Surface Charge of Polymeric Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes. *J. Memb. Sci.* **1996**, *119* (2), 253–268.

-
43. Wang, T.; Dai, L.; Zhang, Q.; Li, A.; Zhang, S. Effects of Acyl Chloride Monomer Functionality on the Properties of Polyamide Reverse Osmosis (RO) Membrane. *J. Memb. Sci.* **2013**, *440*, 48–57.
 44. Meschke, K.; Daus, B.; Haseneder, R.; Repke, J. U. Strategic Elements from Leaching Solutions by Nanofiltration – Influence of PH on Separation Performance. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *184*, 264–274.
 45. Roy, Y.; Lienhard, J. H. Factors Contributing to the Change in Permeate Quality upon Temperature Variation in Nanofiltration. *Desalination* **2019**, *455*, 58–70.
 46. Do, V. T.; Tang, C. Y.; Reinhard, M.; Leckie, J. O. Effects of Chlorine Exposure Conditions on Physiochemical Properties and Performance of a Polyamide Membrane-Mechanisms and Implications. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (24), 13184–13192.
 47. Gaeta, S. N.; Petrocchi, E.; Negri, E.; Drioli, E. Chlorine Resistance of Polypiperazineamide Membranes and Modules. *Desalination* **1991**, *83* (1–3), 383.
 48. Glater, J.; Hong, S. kwan; Elimelech, M. The Search for a Chlorine-Resistant Reverse Osmosis Membrane. *Desalination* **1994**, *95* (3), 325–345.
 49. Paul, M.; Jons, S. D. Chemistry and Fabrication of Polymeric Nanofiltration Membranes: A Review. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *103*, 417–456.
 50. Boussu, K.; Zhang, Y.; Cocquyt, J.; Van der Meeren, P.; Volodin, A.; Van Haesendonck, C.; Martens, J. A.; Van der Bruggen, B. Characterization of Polymeric Nanofiltration Membranes for Systematic Analysis of Membrane Performance. *J. Memb. Sci.* **2006**, *278* (1–2), 418–427.
 51. Boussu, K.; Van Der Bruggen, B.; Volodin, A.; Snauwaert, J.; Van Haesendonck, C.; Vandecasteele, C. Roughness and Hydrophobicity Studies of Nanofiltration Membranes Using Different Modes of AFM. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *286* (2), 632–638.
 52. Morales-Cuevas, J. B.; Pérez-Sicairos, S.; Lin, S. W.; Salazar-Gastélum, M. I. Evaluation of a Modified Spray-Applied Interfacial Polymerization Method for Preparation of Nanofiltration Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136* (42), 1–10.

53. Echaide-Górriz, C.; Zapata, J. A.; Etxeberría-Benavides, M.; Téllez, C.; Coronas, J. Polyamide/MOF Bilayered Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes with Tuned MOF Thickness for Water Nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *236*, 116265.
54. Arumugham, T.; Kaleekkal, N. J.; Rana, D. Fabrication of Novel Aromatic Amine Functionalized Nanofiltration (NF) Membranes and Testing Its Dye Removal and Desalting Ability. *Polym. Test.* **2018**, *72*, 1–10.
55. Zhou, C.; Shi, Y.; Sun, C.; Yu, S.; Liu, M.; Gao, C. Thin-Film Composite Membranes Formed by Interfacial Polymerization with Natural Material Sericin and Trimesoyl Chloride for Nanofiltration. *J. Memb. Sci.* **2014**, *471*, 381–391.
56. Esfandian, F.; Peyravi, M.; Ghoreyshi, A. A.; Jahanshahi, M.; Rad, A. S. Fabrication of TFC Nanofiltration Membranes via Co-Solvent Assisted Interfacial Polymerization for Lactose Recovery. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (8), 5325–5338.
57. She, Q.; Wang, R.; Fane, A. G.; Tang, C. Y. Membrane Fouling in Osmotically Driven Membrane Processes: A Review. *J. Memb. Sci.* **2016**, *499*, 201–233.
58. Tawfik, A. S.; Gupta, V. K. Application of Nanomaterial-Polymer Membranes for Water and Wastewater Purification. In *Manomater. Polym. Membr.*; Elsevier Ltd, 2016.
59. Puthai, W.; Kanezashi, M.; Nagasawa, H.; Tsuru, T. Nanofiltration Performance of SiO₂-ZrO₂ membranes in Aqueous Solutions at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *168*, 238–247.
60. Wang, Q.; Zhang, G.; Li, Z.; Deng, S.; Chen, H.; Wang, P. Preparation and Properties of Polyamide/Titania Composite Nanofiltration Membrane by Interfacial Polymerization. *Desalination* **2014**, *352*, 38–44.
61. Li, Y.-X.; Cao, Y.; Wang, M.; Xu, Z.-L.; Zhang, H.-Z.; Liu, X.-W.; Li, Z. Novel High-Flux Polyamide/TiO₂ Composite Nanofiltration Membranes on Ceramic Hollow Fibre Substrates. *J. Memb. Sci.* **2018**, *565*, 322–330.
62. Beisl, S.; Monteiro, S.; Santos, R.; Figueiredo, A. S.; Sánchez-Loredo, M. G.; Lemos, M. A.; Lemos, F.; Minhalma, M.; de Pinho, M. N. Synthesis and Bactericide Activity of Nanofiltration Composite Membranes – Cellulose Acetate/Silver Nanoparticles and

- Cellulose Acetate/Silver Ion Exchanged Zeolites. *Water Res.* **2019**, *149*, 225–231.
63. Wu, M. B.; Lv, Y.; Yang, H. C.; Liu, L. F.; Zhang, X.; Xu, Z. K. Thin Film Composite Membranes Combining Carbon Nanotube Intermediate Layer and Microfiltration Support for High Nanofiltration Performances. *J. Memb. Sci.* **2016**, *515*, 238–244.
64. Chan, W.-F.; Chen, H.; Surapathi, A.; Taylor, M. G.; Shao, X.; Marand, E.; Johnson, J. K. Zwitterion Functionalized Carbon Nanotube/Polyamide Nanocomposite Membranes for Water Desalination. *ACS Nano* **2013**, *7* (6), 5308–5319.
65. Zhao, W.; Liu, H.; Meng, N.; Jian, M.; Wang, H.; Zhang, X. Graphene Oxide Incorporated Thin Film Nanocomposite Membrane at Low Concentration Monomers. *J. Memb. Sci.* **2018**, *565*, 380–389.
66. Ambre, J. P.; Dhopte, K. B.; Nemade, P. R.; Dalvi, V. H. High Flux Hyperbranched Starch-Graphene Oxide Piperazinamide Composite Nanofiltration Membrane. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7* (6), 103300.
67. Anand, A.; Unnikrishnan, B.; Mao, J.-Y.; Lin, H.-J.; Huang, C.-C. Graphene-Based Nanofiltration Membranes for Improving Salt Rejection, Water Flux and Antifouling—A Review. *Desalination* **2018**, *429*, 119–133.
68. Huang, H.-H.; Joshi, R. K.; De Silva, K. K. H.; Badam, R.; Yoshimura, M. Fabrication of Reduced Graphene Oxide Membranes for Water Desalination. *J. Memb. Sci.* **2019**, *572* (8), 12–19.
69. Muzyka, R.; Kwoka, M.; Smędowski, Ł.; Diez, N.; Gryglewicz, G. Oxidation of Graphite by Different Modified Hummers Methods. *New Carbon Mater.* **2017**, *32* (1), 15–20.
70. Brodie, B. C. XIII. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249–259.
71. Valorosi, F.; De Meo, E.; Blanco-Varela, T.; Martorana, B.; Veca, A.; Pugno, N.; Kinloch, I. A.; Anagnostopoulos, G.; Galiotis, C.; Bertocchi, F.; Gomez, J.; Treossi, E.; Young, R. J.; Palermo, V. Graphene and Related Materials in Hierarchical Fiber Composites: Production Techniques and Key Industrial Benefits. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *185*, 107848.

-
72. Lai, G. S.; Lau, W. J.; Goh, P. S.; Tan, Y. H.; Ng, B. C.; Ismail, A. F. A Novel Interfacial Polymerization Approach towards Synthesis of Graphene Oxide-Incorporated Thin Film Nanocomposite Membrane with Improved Surface Properties. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (1), 75–87.
 73. Chang, Y.; Yang, S.-T.; Liu, J.-H.; Dong, E.; Wang, Y.; Cao, A.; Liu, Y.; Wang, H. In Vitro Toxicity Evaluation of Graphene Oxide on A549 Cells. *Toxicol. Lett.* **2011**, *200* (3), 201–210.
 74. Armendáriz-Ontiveros, M. M.; García García, A.; de los Santos Villalobos, S.; Fimbres Weihs, G. A. Biofouling Performance of RO Membranes Coated with Iron NPs on Graphene Oxide. *Desalination* **2019**, *451*, 45–58.
 75. Ding, R.; Zhang, H.; Li, Y.; Wang, J.; Shi, B.; Mao, H.; Dang, J.; Liu, J. Graphene Oxide-Embedded Nanocomposite Membrane for Solvent Resistant Nanofiltration with Enhanced Rejection Ability. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *138*, 227–238.
 76. Lai, L.; Chen, L.; Zhan, D.; Sun, L.; Liu, J.; Lim, S. H.; Poh, C. K.; Shen, Z.; Lin, J. One-Step Synthesis of NH₂-Graphene from in Situ Graphene-Oxide Reduction and Its Improved Electrochemical Properties. *Carbon N. Y.* **2011**, *49* (10), 3250–3257.
 77. Latiff, N. M.; Mayorga-Martinez, C. C.; Wang, L.; Sofer, Z.; Fisher, A. C.; Pumera, M. Microwave Irradiated N- and B,Cl-Doped Graphene: Oxidation Method Has Strong Influence on Capacitive Behavior. *Appl. Mater. Today* **2017**, *9*, 204–211.
 78. Wen, P.; Chen, Y.; Hu, X.; Cheng, B.; Liu, D.; Zhang, Y.; Nair, S. Polyamide Thin Film Composite Nanofiltration Membrane Modified with Acyl Chlorided Graphene Oxide. *J. Memb. Sci.* **2017**, *535*, 208–220.
 79. Hinze, J. O. Turbulent Fluid and Particle Interaction. In *Proceedings of the International Symposium on Two-Phase Systems*; Elsevier, 1972.
 80. Landahl, M. T.; Mollo-Christensen, E. Turbulence and Random Processes in Fluid Mechanics; Cambridge University Press: London, 1992.
 81. Ghasempour, F.; Andersson, R.; Andersson, B. Multidimensional Turbulence Spectra - Statistical Analysis of Turbulent Vortices. *Appl. Math. Model.* **2014**, *38* (17–18), 4226–

-
- 4237.
82. Ting, D. S. *Basics of Engineering Turbulence*; Academic Press Inc.: London, 2016.
 83. Tsugé, S. Approach to the Origin of Turbulence on the Basis of Two-Point Kinetic Theory. *Phys. Fluids* **1974**, *17* (1), 22–33.
 84. Kolář, V. Brief Notes on Vortex Identification. *Recent Advances in Fluid Mechanics, Heat & Mass Transfer and Biology*. 2011.
 85. Jeong, J.; Hussain, F. On the Identification of a Vortex. *J. Fluid Mech.* **1995**, *285*, 69–94.
 86. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*; Wiley and Sons: New York, 1960.
 87. Rajaratnam, N. Turbulent Jets. **1976**, 21–54.
 88. Winzeler, H. B.; Belfort, G. Enhanced Performance for Pressure-Driven Membrane Processes: The Argument for Fluid Instabilities. *J. Memb. Sci.* **1993**, *80* (1), 35–47.
 89. Burn, S.; Grey, S. *Efficient Desalination by Reverse Osmosis: A Guide to RO Practice*. In *Water Intelligence Online*; IWA Publishing, 2015.
 90. Kucera, J. *Reverse Osmosis: Design, Processes, and Applications for Engineers*; Wiley, Scrivener Publishing: Hoboken, 2010.
 91. Sutzkover, I.; Hasson, D.; Semiat, R. Simple Technique for Measuring the Concentration Polarization Level in a Reverse Osmosis System. *Desalination* **2000**, *131* (1–3), 117–127.
 92. Jamal, K.; Khan, M. A.; Kamil, M. Mathematical Modeling of Reverse Osmosis Systems. *Desalination* **2004**, *160* (1), 29–42.
 93. Alexiadis, A.; Bao, J.; Fletcher, D.; E. Wiley, D.; J. Clements, D. Analysis of the Dynamic Response of a Reverse Osmosis Membrane to Time-Dependent Transmembrane Pressure Variation. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (20), 7823–7834.
 94. Su, X.; Li, W.; Palazzolo, A.; Ahmed, S. Concentration Polarization and Permeate Flux Variation in a Vibration Enhanced Reverse Osmosis Membrane Module. *Desalination* **2018**, *433* (September 2017), 75–88.

-
95. Liang, Y. Y.; Chapman, M. B.; Fimbres Weihs, G. A.; Wiley, D. E. CFD Modelling of Electro-Osmotic Permeate Flux Enhancement on the Feed Side of a Membrane Module. *J. Memb. Sci.* **2014**, *470*, 378–388.
 96. Asefi, H.; Alighardashi, A.; Fazeli, M.; Fouladitajar, A. CFD Modeling and Simulation of Concentration Polarization Reduction by Gas Sparging Cross-Flow Nanofiltration. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7* (5), 5–11.
 97. Kimura, S.; Sourirajan, S. Analysis of Data in Reverse Osmosis with Porous Cellulose Acetate Membranes Used. *AIChE J.* **1967**, *13* (3), 497–503.
 98. van den Berg, G. B.; Rácz, I. G.; Smolders, C. A. Mass Transfer Coefficients in Cross-Flow Ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* **1989**, *47* (1–2), 25–51.
 99. Chilton, T. H.; Colburn, A. P. Mass Transfer (Absorption) Coefficients: Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction. *Ind. Eng. Chem.* **1934**, *26* (11), 1183–1187.
 100. Rodgers, V. G. J.; Rautenbach, R. Membrane Processes. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* **2008**, *3* (3–4), 236–237.
 101. Gekas, V.; Hallström, B. Mass Transfer in the Membrane Concentration Polarization Layer under Turbulent Cross Flow. I. Critical Literature Review and Adaptation of Existing Sherwood Correlations to Membrane Operations. *J. Memb. Sci.* **1987**, *30* (2), 153–170.
 102. Zhou, W.; Song, L.; Guan, T. K. A Numerical Study on Concentration Polarization and System Performance of Spiral Wound RO Membrane Modules. *J. Memb. Sci.* **2006**, *271* (1–2), 38–46.
 103. Schock, G.; Miquel, A. Mass Transfer and Pressure Loss in Spiral Wound Modules. *Desalination* **1987**, *64*, 339–352.
 104. Chapman, M. CFD Modelling of the Role of Electroosmosis in Enhancing Mixing to Reduce Fouling in Membrane Processes, New South Wales University, 2011.
 105. Guha, R.; Xiong, B.; Geitner, M.; Moore, T.; Wood, T. K.; Velegol, D.; Kumar, M. Reactive Micromixing Eliminates Fouling and Concentration Polarization in Reverse Osmosis Membranes. *J. Memb. Sci.* **2017**, *542*, 8–17.

-
106. Liang, Y. Y.; Fimbres Weihs, G. A.; Fletcher, D. F. CFD Study of the Effect of Unsteady Slip Velocity Waveform on Shear Stress in Membrane Systems. *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *192*, 16–24.
 107. Schwinge, J.; E. Wiley, D.; F. Fletcher, D. Simulation of the Flow around Spacer Filaments between Channel Walls. 2. Mass-Transfer Enhancement. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (19), 4879–4888.
 108. Lipnizki, J.; Jonsson, G. Flow Dynamics and Concentration Polarisation in Spacer-Filled Channels. *Desalination* **2002**, *146* (1–3), 213–217.
 109. A. Fimbres-Weihs, G.; E. Wiley, D.; F. Fletcher, D. Unsteady Flows with Mass Transfer in Narrow Zigzag Spacer-Filled Channels: A Numerical Study. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (19), 6594–6603.
 110. Ahmad, A. L.; Lau, K. K. Impact of Different Spacer Filaments Geometries on 2D Unsteady Hydrodynamics and Concentration Polarization in Spiral Wound Membrane Channel. *J. Memb. Sci.* **2006**, *286* (1–2), 77–92.
 111. Fernández-Sempere, J.; Ruiz-Beviá, F.; García-Algado, P.; Salcedo-Díaz, R. Experimental Study of Concentration Polarization in a Crossflow Reverse Osmosis System Using Digital Holographic Interferometry. *Desalination* **2010**, *257* (1–3), 36–45.
 112. Kotzev, T. Numerical Study of the Fluid Dynamics and Mass Transfer of an Ultrafiltration Performance in a Tube Membrane Module. *Int. J. Eng. Sci.* **1994**, *32* (2), 359–368.
 113. Bhattacharyya, D.; Back, S. L.; Kermode, R. I.; Roco, M. C. Prediction of Concentration Polarization and Flux Behavior in Reverse Osmosis by Numerical Analysis. *J. Memb. Sci.* **1990**, *48* (2–3), 231–262.
 114. Zhang, W.; Li, J.; Chen, G.; You, W.; Ren, Z. Simulations of Solute Concentration Profile and Mass Transfer Behavior near the Membrane Surface with Finite Volume Method. *J. Memb. Sci.* **2010**, *355* (1–2), 18–27.
 115. Vrouwenvelder, J. S.; Picioreanu, C.; Kruithof, J. C.; van Loosdrecht, M. C. M. Biofouling in Spiral Wound Membrane Systems: Three-Dimensional CFD Model Based Evaluation of Experimental Data. *J. Memb. Sci.* **2010**, *346* (1), 71–85.

-
116. Qamar, A.; Bucs, S.; Picioreanu, C.; Vrouwenvelder, J.; Ghaffour, N. Hydrodynamic Flow Transition Dynamics in a Spacer Filled Filtration Channel Using Direct Numerical Simulation. *J. Memb. Sci.* **2019**, *590*, 117264.
 117. Fimbres-Weihs, G. A.; Wiley, D. E. Numerical Study of Mass Transfer in Three-Dimensional Spacer-Filled Narrow Channels with Steady Flow. *J. Memb. Sci.* **2007**, *306* (1–2), 228–243.
 118. Geraldes, V.; Semião, V.; De Pinho, M. N. Flow and Mass Transfer Modelling of Nanofiltration. *J. Memb. Sci.* **2001**, *191* (1–2), 109–128.
 119. Fimbres-Weihs, G. A.; Wiley, D. E. Review of 3D CFD Modeling of Flow and Mass Transfer in Narrow Spacer-Filled Channels in Membrane Modules. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2010**, *49* (7), 759–781.
 120. Pellerin, E.; Michelitsch, E.; Darcovich, K.; Lin, S.; Tam, C. M. Turbulent Transport in Membrane Modules by CFD Simulation in Two Dimensions. *J. Memb. Sci.* **1995**, *100* (2), 139–153.
 121. Wiley, D. E.; Fletcher, D. F. Techniques for Computational Fluid Dynamics Modelling of Flow in Membrane Channels. *J. Memb. Sci.* **2003**, *211* (1), 127–137.
 122. Ma, S.; Song, L. Numerical Study on Permeate Flux Enhancement by Spacers in a Crossflow Reverse Osmosis Channel. *J. Memb. Sci.* **2006**, *284* (1–2), 102–109.
 123. Da Costa, A. R.; Fane, A. G.; Fell, C. J. D.; Franken, A. C. M. Optimal Channel Spacer Design for Ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* **1991**, *62* (3), 275–291.
 124. Li, F.; Meindersma, W.; De Haan, A. B.; Reith, T. Novel Spacers for Mass Transfer Enhancement in Membrane Separations. *J. Memb. Sci.* **2005**, *253* (1–2), 1–12.
 125. Lim, S. Y.; Liang, Y. Y.; Fimbres Weihs, G. A.; Wiley, D. E.; Fletcher, D. F. A CFD Study on the Effect of Membrane Permeance on Permeate Flux Enhancement Generated by Unsteady Slip Velocity. *J. Memb. Sci.* **2018**, *556*, 138–145.
 126. Foo, K.; Liang, Y. Y.; Weihs, G. A. F. CFD Study of the Effect of SWM Feed Spacer Geometry on Mass Transfer Enhancement Driven by Forced Transient Slip Velocity. *J.*

-
- Memb. Sci.* **2020**, 597, 117643.
127. Li, H.; Bertram, C. D.; Wiley, D. E. Mechanisms by Which Pulsatile Flow Affects Cross-Flow Microfiltration. *AIChE J.* **1998**, 44 (9), 1950–1961.
 128. C. Marcano, D.; V. Kosynkin, D.; M. Berlin, J.; Sinitiskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; B. Alemany, L.; Lu, W.; M. Tour, J. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2010**, 4 (8), 4806–4814.
 129. Chen, S. H.; Liou, R. M.; Lin, Y. Y.; Lai, C. L.; Lai, J. Y. Preparation and Characterizations of Asymmetric Sulfonated Polysulfone Membranes by Wet Phase Inversion Method. *Eur. Polym. J.* **2009**, 45 (4), 1293–1301.
 130. Pérez-Sicairos, S.; Lin, S. W.; Félix-Navarro, R. M.; Espinoza-Gómez, H. Rejection of As(III) and As(V) from Arsenic Contaminated Water via Electro-Cross-Flow Negatively Charged Nanofiltration Membrane System. *Desalination* **2009**, 249 (2), 458–465.
 131. Lin, S. W.; Martínez-Ayala, A. V.; Pérez-Sicairos, S.; Félix-Navarro, R. M. Preparation and Characterization of Low-Pressure and High MgSO₄ Rejection Thin-Film Composite NF Membranes via Interfacial Polymerization Process. *Polym. Bull.* **2019**, 76 (11), 5619–5632.
 132. Otero, J. A.; Mazarrasa, O.; Villasante, J.; Silva, V.; Prádanos, P.; Calvo, J. I.; Hernández, A. Three Independent Ways to Obtain Information on Pore Size Distributions of Nanofiltration Membranes. *J. Memb. Sci.* **2008**, 309, 17–27.
 133. Cheng, X. Q.; Shao, L.; Lau, C. H. High Flux Polyethylene Glycol Based Nanofiltration Membranes for Water Environmental Remediation. *J. Memb. Sci.* **2015**, 476, 95–104.
 134. Omotoyinbo, O. Effect of Varying NaCl Concentrations on the Growth Curve of Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus. *Cell Biol.* **2016**, 4 (5), 31–34.
 135. Puranik, S.; Shaligram, S.; Paliwal, V.; Raje, D. V.; Kapley, A.; Purohit, H. J. Demonstration of Sequential Adaptation Strategy for Developing Salt Tolerance in Bacteria for Wastewater Treatment: A Study Using Escherichia Coli as Model. *Bioresour. Technol.* **2012**, 121, 282–289.
 136. Maziya, K.; Dlamini, B. C.; Malinga, S. P. Hyperbranched Polymer Nanofibrous Membrane

-
- Grafted with Silver Nanoparticles for Dual Antifouling and Antibacterial Properties against Escherichia Coli, Staphylococcus Aureus and Pseudomonas Aeruginosa. *React. Funct. Polym.* **2020**, *148*, 104494.
137. Allen, A.; Semião, A. J. C.; Habimana, O.; Heffernan, R.; Safari, A.; Casey, E. Nanofiltration and Reverse Osmosis Surface Topographical Heterogeneities: Do They Matter for Initial Bacterial Adhesion? *J. Memb. Sci.* **2015**, *486*, 10–20.
138. Myint, A. A.; Lee, W.; Mun, S.; Ahn, C. H.; Lee, S.; Yoon, J. Influence of Membrane Surface Properties on the Behavior of Initial Bacterial Adhesion and Biofilm Development onto Nanofiltration Membranes. *Biofouling* **2010**, *26* (3), 313–321.
139. Geraldes, V.; Semiao, V.; Pinho, M. N. Hydrodynamics and Concentration Polarization in NF/RO Spiral-Wound Modules with Ladder-Type Spacers. *Desalination* **2003**, *157* (1–3), 395–402.
140. Fletcher, D. F.; Wiley, D. E. A Computational Fluids Dynamics Study of Buoyancy Effects in Reverse Osmosis. *J. Memb. Sci.* **2004**, *245* (1–2), 175–181.
141. Ansys Inc. ANSYS CFX-Solver Theory Guide; Canonsburg, 2009.
142. Moukalled, F.; Mangani, L.; Darwish, M. The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics; Springer: London, 2016; Vol. 1.
143. Roache, P. J. Quantification of Uncertainty in Computational Fluid Dynamics. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1997**, *29* (1), 123–160.
144. Ratnayake, P.; Setiawan, R.; Bao, J.; Fimbres-Weihs, G.; Wiley, D. E. Spatio-Temporal Frequency Response Analysis of Forced Slip Velocity Effect on Solute Concentration Oscillations in a Reverse Osmosis Membrane Channel. *Comput. Chem. Eng.* **2016**, *84*, 151–161.
145. Liang, Y. Y.; Fimbres Weihs, G. A.; Wiley, D. E. Comparison of Oscillating Flow and Slip Velocity Mass Transfer Enhancement in Spacer-Filled Membrane Channels: CFD Analysis and Validation. *J. Memb. Sci.* **2020**, *593*, 117433.
146. Larkin, P. J. Illustrated IR and Raman Spectra Demonstrating Important Functional Groups.

-
- In Infrared and Raman Spectroscopy*; Elsevier: New York, 2018.
147. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*; Wiley and Sons: London, 2001.
 148. Heacock, Robert A; Marion, L. The Infrared Spectra of Secondary Amines And Their Salts. *Can. J. Chem.* **1956**, *34*, 1782–1795.
 149. Khenfouch, M.; Baïtoul, M.; Maaza, M. Raman Study of Graphene/Nanostructured Oxides for Optoelectronic Applications. *Opt. Mater. (Amst)*. **2013**, *36* (1), 27–30.
 150. Irani, V.; Tavasoli, A.; Vahidi, M. Preparation of Amine Functionalized Reduced Graphene Oxide/Methyl Diethanolamine Nanofluid and Its Application for Improving the CO₂ and H₂S Absorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 57–67.
 151. Xu, Z.; Zhang, J.; Shan, M.; Li, Y.; Li, B.; Niu, J.; Zhou, B.; Qian, X. Organosilane-Functionalized Graphene Oxide for Enhanced Antifouling and Mechanical Properties of Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membranes. *J. Memb. Sci.* **2014**, *458*, 1–13.
 152. Briggs, D. C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. M. and G. E. M. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Wiley: Eden Prairie, 1981.
 153. Oliva-Chatelain, B. L.; Barron, A. R. Experiments towards Size and Dopant Control of Germanium Quantum Dots for Solar Applications. *AIMS Mater. Sci.* **2016**, *3* (1), 1–21.
 154. Yuan, S.; Gu, J.; Zheng, Y.; Jiang, W.; Liang, B.; Pehkonen, S. O. Purification of Phenol-Contaminated Water by Adsorption with Quaternized Poly(Dimethylaminopropyl Methacrylamide)-Grafted PVBC Microspheres. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (8), 4620–4636.
 155. Kim, H.; Miura, Y.; W. Macosko, C. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (11), 3441–3450.
 156. Siburian, R.; Sihotang, H.; Raja, S.; Supeno, M.; Simanjuntak, C. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets. *Orient. J. Chem.* **2018**, *34*, 182–187.
 157. Wang, C.; Li, Z.; Chen, J.; Yin, Y.; Wu, H. Structurally Stable Graphene Oxide-Based Nanofiltration Membranes with Bioadhesive Polydopamine Coating. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 1092–1098.

-
158. Soroush, A.; Barzin, J.; Barikani, M.; Fathizadeh, M. Interfacially Polymerized Polyamide Thin Film Composite Membranes: Preparation, Characterization and Performance Evaluation. *Desalination* **2012**, *287*, 310–316.
 159. Fathizadeh, M.; Aroujalian, A.; Raisi, A. Effect of Lag Time in Interfacial Polymerization on Polyamide Composite Membrane with Different Hydrophilic Sub Layers. *Desalination* **2012**, *284*, 32–41.
 160. Ghosh, A. K.; Jeong, B.-H.; Huang, X.; Hoek, E. M. V. Impacts of Reaction and Curing Conditions on Polyamide Composite Reverse Osmosis Membrane Properties. *J. Memb. Sci.* **2008**, *311* (1–2), 34–45.
 161. Sirinupong, T.; Youravong, W.; Tirawat, D.; Lau, W. J.; Lai, G. S.; Ismail, A. F. Synthesis and Characterization of Thin Film Composite Membranes Made of PSF-TiO₂/GO Nanocomposite Substrate for Forward Osmosis Applications. *Arab. J. Chem.* **2018**, *11* (7), 1144–1153.
 162. Yan, F.; Chen, H.; Lü, Y.; Lü, Z.; Yu, S.; Liu, M.; Gao, C. Improving the Water Permeability and Antifouling Property of Thin-Film Composite Polyamide Nanofiltration Membrane by Modifying the Active Layer with Triethanolamine. *J. Memb. Sci.* **2016**, *513*, 108–116.
 163. You, M.; Li, W.; Pan, Y.; Fei, P.; Wang, H.; Zhang, W.; Zhi, L.; Meng, J. Preparation and Characterization of Antibacterial Polyamine-Based Cyclophosphazene Nanofiltration Membranes. *J. Memb. Sci.* **2019**, *592*, 117371.

IX. Apéndices

Apéndice A. Remoción de sacáridos en la prueba de MWCO

Los datos obtenidos de la prueba de MWCO, utilizados para la gráfica de la Figura 33, se muestran en la Tabla A. 1.

Tabla A. 1. Rechazo de sacáridos ara las diferentes membranas, determinado por COT.

Sacárido	R_s (%)					
	NF1	NF2	NF3	NF4	NF5	NF6
Xilosa	63.0	78.5	78.1	68.4	70.6	89.1
Fructosa	67.3	82.2	78.7	89.3	90.8	95.7
Sacarosa	93.7	95.2	99.3	99.3	99.4	99.8
Rafinosa	99.7	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

Apéndice B. Análisis de independencia de malla

Para el análisis de independencia de malla descrito en la sección 6.3.2, para cada malla analizada se determinó \bar{f}_{glob} y \bar{Sh}_{loc} . Los resultados de estas variables se muestran en la Tabla A. 2. Los resultados para el GCI se presentan en la Tabla A. 3.

Tabla A. 2. Resultados del análisis de independencia de malla para las mallas generadas.

N	\bar{f}_{glob}	\bar{Sh}_{loc}
528,789	0.26390	50.930
628,699	0.26331	50.410
688,225	0.26240	50.270
749,799	0.26223	49.727
837,180	0.26163	49.251
1,081,250	0.26128	49.802
1,284,126	0.26120	49.580

Tabla A. 3. GCI para las mallas analizadas.

N_{gruesa}	N_{fina}	\bar{f}_{glob}		\bar{Sh}_{loc}	
		$GCI_{gruesa}(\%)$	$GCI_{fina}(\%)$	$GCI_{gruesa}(\%)$	$GCI_{fina}(\%)$
528,789	628,699	2.298	1.625	10.58	7.483
628,699	688,225	6.286	5.245	5.048	4.213
688,225	749,799	1.234	1.040	20.80	17.52
749,799	837,180	3.477	2.789	14.65	11.75
837,180	1,081,250	1.003	0.601	22.71	13.61
1,081,250	1,284,126	0.316	0.223	4.810	3.410

Apéndice C. Videos generados para el estudio CFD

Para visualizar el efecto de la imposición de la velocidad de entrada descrita en la Sección 6.3.3, se generaron videos con las series de tiempo del campo de velocidad, fracción másica de sal (Y) y λ_2 . Los videos generados a partir de la prueba de coseno desplazado, los cuales se detallan en la Tabla A. 4, se encuentran en el disco o carpeta anexa a esta tesis.

Tabla A. 4. Descripción de los videos generados en ANSYS CFX para la prueba de respuesta en frecuencia.

Nombre	Descripción
Channel_6UC_Cos_salt	Respuesta del campo de concentración para todo el canal
Channel_6UC_Cos_salt_S9	Respuesta del campo de concentración en los filamentos 9-12
Channel_6UC_Cos_vel_S4	Respuesta del campo de velocidad en los filamentos 4-6
Channel_6UC_Cos_L2	Respuesta del campo de λ_2 para todo el canal

Las series de tiempo del campo de Y , de velocidad y de λ_2 se utilizaron para generar videos para la prueba descrita en la Sección 6.3.4. En la Tabla A. 5 se describen los videos generados para los valores de $\bar{U}_{sen,A}$ utilizados en este trabajo, mismos que se encuentran en el disco o carpeta anexa a esta tesis.

Tabla A. 5. Descripción de los videos generados en ANSYS CFX para la prueba de respuesta a una VEO con diferente amplitud.

$\bar{U}_{sen,A}$	Nombre	Descripción
	Channel_6UC_109.4_0.0005_salt	Respuesta de la concentración en todo el canal
0.0005	Channel_6UC_109.4_0.0005_vel_S1	Respuesta de la velocidad en los filamentos 1-3
	Channel_6UC_109.4_0.0005_vel_S4	Respuesta de la velocidad en los filamentos 4-6
	Channel_6UC_109.4_0.0005_L2	Respuesta del campo de λ_2 para todo el canal

	Channel_6UC_109.4_0.001_salt	Respuesta de la concentración en todo el canal
0.001	Channel_6UC_109.4_0.001_vel_S1	Respuesta de la velocidad en los filamentos 1-3
	Channel_6UC_109.4_0.001_vel_S4	Respuesta de la velocidad en los filamentos 4-6
	Channel_6UC_109.4_0.001_L2	Respuesta del campo de λ_2 para todo el canal
	Channel_6UC_109.4_0.005_salt	Respuesta de la concentración en todo el canal
0.005	Channel_6UC_109.4_0.005_vel_S1	Respuesta de la velocidad en los filamentos 1-3
	Channel_6UC_109.4_0.005_vel_S4	Respuesta de la velocidad en los filamentos 4-6
	Channel_6UC_109.4_0.005_L2	Respuesta del campo de λ_2 para todo el canal
	Channel_6UC_109.4_0.01_salt	Respuesta de la concentración en todo el canal
0.01	Channel_6UC_109.4_0.01_vel_S1	Respuesta de la velocidad en los filamentos 1-3
	Channel_6UC_109.4_0.01_vel_S4	Respuesta de la velocidad en los filamentos 4-6
	Channel_6UC_109.4_0.01_L2	Respuesta del campo de λ_2 para todo el canal
	Channel_6UC_109.4_0.05_salt	Respuesta de la concentración en todo el canal
0.05	Channel_6UC_109.4_0.05_vel_S1	Respuesta de la velocidad en los filamentos 1-3
	Channel_6UC_109.4_0.05_vel_S4	Respuesta de la velocidad en los filamentos 4-6
	Channel_6UC_109.4_0.05_L2	Respuesta del campo de λ_2 para todo el canal
0.1	Channel_6UC_109.4_0.1_salt	Respuesta de la concentración en todo el canal

Channel_6UC_109.4_0.1_vel_S1	Respuesta de la velocidad en los filamentos 1-3
Channel_6UC_109.4_0.1_vel_S4	Respuesta de la velocidad en los filamentos 4-6
Channel_6UC_109.4_0.1_L2	Respuesta del campo de λ_2 para todo el canal
